

Robert ZARZYCKI\*, Michał WICHLIŃSKI\*

## Koncepcja procesu ograniczenia emisji rtęci ze spalania węgla w kotłach fluidalnych

**STRESZCZENIE.** W pracy przedstawiono propozycję procesu pozwalającego na ograniczenie emisji rtęci ze spalania węgla w kotłach fluidalnych. Proces ten zakłada obróbkę termiczną paliwa pozwalającą na usunięcie z węgla rtęci w takiej ilości, aby zapewnić wymagany poziom emisji po jego spalaniu. Obróbka termiczna pozwala także na usunięcie wilgoci z paliwa oraz częściowe uwolnienie z niego części lotnych. Gazy wytłewne zawierające Hg kierowane są do chłodnic celem ich ochłodzenia i wykroplenia wilgoci, a następnie do absorbera pozwalającego na związanie rtęci. Oczyszczone gazy zawracane są do komory spalania. Proces niskotemperaturowej obróbki termicznej paliwa zakłada wykorzystanie pary przegrzanej jako nośnika ciepła ze względu na jej dostępność w układzie bloku parowego oraz na bezpieczeństwo prowadzenia procesu. W pracy zaproponowano koncepcję budowy układu do niskotemperaturowej obróbki termicznej paliwa opartej na technologii fluidalnej. Użycie pary przegrzanej pozwala na realizację procesu oraz odzysk ciepła skraplania pary na potrzeby obiegu cieplnego bloku. Zaproponowana technologia wymaga właściwej temperatury procesu ze względu na zawartość rtęci i jej formy w węglu w celu uzyskania wymaganego poziomu redukcji emisji rtęci.

**SŁOWA KLUCZOWE:** rtęć, obróbka termiczna, para przegrzana, suszarka fluidalna

---

\* Dr inż. – Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii, Katedra Inżynierii Energii, Częstochowa; e-mail: zarzycki@is.pcz.czyst.pl; mwichlinski@is.pcz.czyst.pl

## Wprowadzenie

Procesy spalania paliw kopalnych są jedną z głównych przyczyn zmian klimatycznych obserwowanych w ostatnich dziesięcioleciach. Rozwój technologii kotłów i procesów oczyszczania spalin oraz rozwój technologii spalania tlenowego w znaczący sposób przyczyniły się do ograniczenia ilości emitowanych do środowiska szkodliwych substancji (Nowak i Czakiert 2012). Duży wpływ na ten proces mają także dyrektywy Unii Europejskiej wprowadzające bardziej restrykcyjne ograniczenia związane z emisjami szkodliwych substancji. W przypadku nowych i nowo budowanych jednostek energetycznych poziomy emisji szkodliwych związków są dotrzymywane, natomiast w przypadku starszych jednostek poziomy te są przekraczane, co wymusza konieczność dostosowania tych układów do aktualnych wymagań związanych z emisjami zanieczyszczeń lub zakończenie pracy tych jednostek i zastąpienie ich nowymi. Obecnie znane technologie oczyszczania spalin pozwalają na osiągnięcie wymaganych poziomów emisji dla każdego z emitowanych składników spalin.

Jednym z problemów, przed którymi stoją Polska oraz światowa energetyka jest ograniczenie emisji metali ciężkich, głównie rtęci. Rtęć zawarta w węglu w procesie jego spalania, przedostając się do gazów spalinowych, powoduje zanieczyszczenie środowiska; część rtęci może ulec utlenieniu i zostać zaadsorbowana na formującym się popiele lotnym, co z kolei prowadzi do zanieczyszczenia popiołu lotnego wychwytywanego na elektrofiltryze popiołem lotnym, w którym zawartość rtęci może być nawet dziesięciokrotnie większa aniżeli w spalonym paliwie (Kobyłecki in. 2009).

W pracy przedstawiono koncepcję procesu ograniczenia emisji rtęci podczas spalania węgla w kotłach fluidalnych. Zaproponowana koncepcja zakłada obróbkę termiczną paliwa przed procesem spalania w celu usunięcia rtęci w takiej ilości, aby zapewnić wymagany poziom emisji Hg do atmosfery.

### 1. Rtęć – wpływ na środowisko naturalne i człowieka

Rtęć jest pierwiastkiem rzadko występującym w przyrodzie, ponadto jest jedynym metalem, który w temperaturze pokojowej występuje w stanie ciekłym, posiada również wysoką prężność par, co powoduje, że może występować w przyrodzie jako rtęć elementarna. Większość związków, rtęci występuje w atmosferze w stanie gazowym. W zależności od formy chemicznej związki rtęci cechują się różną rozpuszczalnością, a co za tym idzie – różnym czasem przebywania w atmosferze (Hławiczka 2008). Głównym źródłem emisji rtęci do atmosfery jest spalanie paliw stałych w elektrowniach i elektrociepłowniach, co stanowi ponad 50% światowej emisji antropogenicznej (UNEP 2013).

Po wprowadzeniu paliwa do komory paleniskowej kotła rtęć w nim zawarta przechodzi do fazy gazowej. W temperaturach panujących w komorze paleniskowej praktycznie cała rtęć jest w fazie gazowej i występuje jako rtęć elementarna  $Hg^0$ . W miarę ochładzania spalin część rtęci

może ulec utlenieniu do rtęci dwuwartościowej  $Hg^{2+}$ , która to z kolei chętnie łączy się z innymi składnikami spalin takimi jak  $SO_2$ ,  $Cl_2$ ,  $O_2$ , co powoduje powstanie następujących związków:  $HgO$ ,  $Hg_2Cl_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $HgSO_2$ . Pewna część powstałych związków może z kolei ulec zaadsorbowaniu na formującym się popiele lotnym. Udziały rtęci elementarnej  $Hg^0$  do rtęci dwuwartościowej  $Hg^{2+}$  zależą od wielu czynników, np. temperatury, obecności innych składników spalin, sposobu prowadzenia procesu spalania, rodzaju spalanego paliwa. Rtęć elementarna jest trudno rozpuszczalna w wodzie, co powoduje że po wyemitowaniu do atmosfery może w niej przebywać nawet do dwóch lat, i być w tym czasie transportowana na bardzo duże odległości. Związki rtęci dwuwartościowej są łatwo rozpuszczalne w wodzie, co powoduje, że ich czas przebywania w atmosferze jest krótki i wynosi do dwóch tygodni, więc ulegają one depozycji znacznie bliżej emitora. Dodatkowo związki rtęci dwuwartościowej są w łatwy sposób usuwane ze spalin, np. za pomocą mokrej metody odsiarczania spalin (Senior i in. 2000).

Rtęć wprowadzona raz do atmosfery może być zdeponowana w środowiskach wodnych, gdzie zostaje przekształcona w metylortęć poprzez żyjące w wodzie mikroorganizmy. Metylopochodne formy rtęci mają zdolność do włączania się w łańcuch pokarmowy organizmów żywych. Rtęć, która poprzez spożycie żywności skażonej rtęcią, dostaje się do organizmu ludzkiego, powoduje rozmaite choroby, takie jak: zapalenie błon śluzowych, przewodu pokarmowego, wypadanie zębów, upośledzenia koncentracji, charakterystyczne „drżące pismo”. Ostre zatrucie rtęcią powoduje zapalenie płuc i oskrzeli, które mogą prowadzić do niewydolności oddechowej, krwotocznego zapalenia jelit, niewydolności krążenia oraz uszkodzenia nerek (Kłyś 2010; Sundseth i in. 2010).

## 2. Rtęć w węglu

Określenie zawartości rtęci jest utrudnione ze względu na niewielką zawartość rtęci w węglach oraz z uwagi na nierównomierne rozmieszczenie w pokładach węgla. Rtęć najczęściej występuje w węglu w związkach nieorganicznych, szczególnie często związana jest z występowaniem pirytu, choć może również występować w związkach organicznych, a także jako mikrointruzje rtęci metalicznej. Najlepiej przebadane pod kątem zawartości rtęci w węglu są węgle amerykańskie, ponieważ amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (EPA) prowadzi takie badania już od końca lat siedemdziesiątych XX w. Szacuje się, że średnia zawartość rtęci w węglach amerykańskich wynosi około 200 ng/g. Zawartość ta waha się od 80 do 220 ng/g (Toole-O'Neil i in. 1999). Znacznie wyższa jest średnia dla węgla chińskiego, wynosi ona około 576 ng/g, a z kolei średnia dla węgla niemieckiego to 33 ng/g (Ya i in. 2005). Zawartość rtęci w niektórych węglach może być jednak znacznie większa; dla węgla z Zagłębia Donbas może ona wynosić nawet 25 500 ng/g (Kolker i in. 2009).

W przypadku polskich węgla zawartość rtęci była przedmiotem badań wielu autorów. Bojarska (Bojarska 2006) stwierdziła, że średnia zawartość rtęci w przebadanych przez nią próbkach polskich węgla wynosi około 141 ng/g. Zbliżone wartości uzyskały Wojnar i Wisz (Wojnar i Wisz 2006), które uzyskały średnią dla polskich węgla kamiennych na poziomie

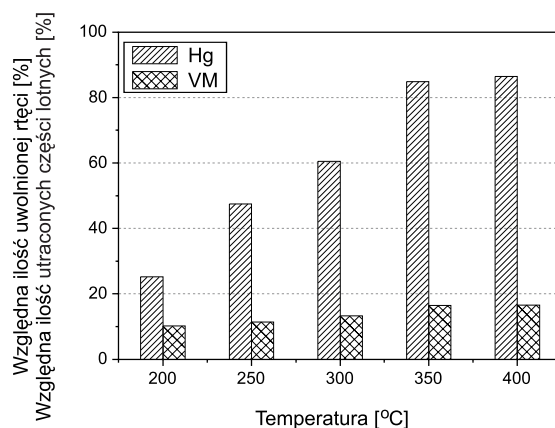
100 ng/g, a dla węgla brunatnych 250 ng/g. Porównywalne wartości uzyskali Wichliński i inni (Wichliński i in. 2013) w przebadanych przez nich próbkach. Zawartość rtęci w polskich węglach energetycznych wynosiła od 13 do 156 ng/g, przy średniej wynoszącej około 80 ng/g, natomiast dla węgla brunatnych zakres ten był większy i wynosił od 79 do 230 ng/g. Trochę wyższe wartości podaje Hławiczka (Hławiczka i in. 2003) średnia zawartość rtęci w węglach, z kopalni w Zabrze, wymienionych w artykule wynosiła 200 ng/g, przy zakresie od 123 do 396 ng/g. Zawartość rtęci w węglach przeznaczonych dla odbiorców indywidualnych była przedmiotem badań Kłojzy-Kaczmarczyk i Mazurek (Kłojzy-Kaczmarczyk i Mazurek 2013). W próbkach węgla kamiennego zawartość rtęci wynosiła od 7,2 do 85,2 ng/g przy czym średnia wynosiła 41,6 ng/g.

### 3. Procesy usuwania rtęci z węgla

Wyróżniamy dwie grupy metod usuwania rtęci, pierwsza tzw. *precombustion* polega na usuwaniu rtęci z paliwa przed wprowadzeniem go do komory paleniskowej kotła. Druga grupa tzw. *postcombustion* polega na usuwaniu rtęci ze spalin. Jedną z najbardziej perspektywicznych metod *precombustion* jest niskotemperaturowa obróbka termiczna paliwa (NOT). Polega ona na poddaniu paliwa działaniu temperatury na tyle wysokiej, aby usunąć znaczącą ilość rtęci, ale jednocześnie na tyle niską, aby nie spowodować degradacji energetycznej paliwa. Zaletą tego procesu oprócz możliwości usunięcia znacznej ilości rtęci jest również waloryzacja paliwa poprzez usunięcie z niego wilgoci, co powoduje wzrost ciepła spalania (Wichliński i in. 2012). NOT daje możliwość usunięcia blisko 90% rtęci w temperaturach około 400°C, przy utracie części lotnych na poziomie około 16%. Stosowanie wyższych temperatur wiąże się ze znaczną utratą części lotnych, w temperaturze 450°C możemy utracić nawet 36% części lotnych, a w temperaturze 500°C już około 45% (Merdes i in. 1998). Ponieważ zbliżamy się do temperatury zapłonu węgla, rośnie również niebezpieczeństwo wybuchowe, co jest szczególnie niebezpieczne, gdyby proces prowadzono w atmosferze utleniającej.

Stopień uwolnienia rtęci zależy od temperatury rozpadu związków zawierających rtęć znajdujących się w węglu. W polskich węglach rtęć może występować w następujących związkach:  $\text{HgO}$ ,  $\text{Hg}_3(\text{SO}_4)\text{O}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HgO}_2$  oraz  $\text{HgCl}_2$ , których temperatury rozpadu są poniżej 400°C, wyjątkiem jest tu  $\text{HgO}$ , którego pełny rozpad następuje w temperaturze około 500°C, lecz częściowy rozpad rozpoczyna się już w temperaturze 325°C (Wichliński i in. 2011; Lopez-Anton i in. 2010).

Przykładowy przebieg stopnia uwalniania rtęci zaprezentowano na rysunku 1. Wpływ na stopień uwolnienia rtęci poza temperaturą może mieć także skład atmosfery, w jakiej odbywa się proces uwalniania rtęci. Atmosfera dwutlenku węgla poprawia ilość uwolnionej rtęci w tej samej temperaturze (Wichliński i in. 2014).



Rys. 1. Względna ilość uwolnionej rtęci i utraconych części lotnych dla przykładowego polskiego węgla energetycznego (Wichliński i in. 2014)

Fig. 1. The relative amount of mercury released and loss of volatiles for example polish coal (Wichliński i in. 2014)

## 4. Proces spalania węgla w kotłach fluidalnych

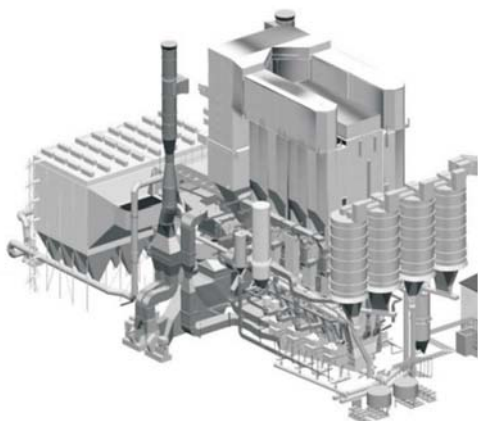
Kotły fluidalne to urządzenia wykorzystywane w energetyce do produkcji pary lub gorącej wody. W kotłach tych wykorzystywane jest zjawisko fluidyzacji związane z procesem powstawania dynamicznej zawiesiny drobnych cząstek stałych (popiołu, węgla) w strumieniu gazu, który porusza się od dołu do góry. Zawiesina ta tworzy się gdy prędkość porywania cząstek stałych przez gaz jest równa ich prędkości opadania pod wpływem grawitacji. W przypadku wzrostu prędkości występuje zjawisko transportu pneumatycznego.

Kotły fluidalne pozwalają na spalanie zarówno węgla kamiennego i brunatnego, a w porównaniu do kotłów pyłowych nie wymagają takiego rozdrobnienia paliwa. Z tego względu materiałem podlegającym procesowi fluidyzacji jest popiół powstały ze spalania węgla. Temperatury procesu spalania w kotle fluidalnym muszą być poniżej poziomu mięknięcia dla tego rodzaju popiołu. Kolejnym czynnikiem, który determinuje okno temperaturowe procesu spalania w kotłach fluidalnych, jest realizowany w ich wnętrzu proces odsiarczania spalin. Z tego też względu temperaturę procesu spalania utrzymuje się zazwyczaj na poziomie 850°C, jednak niedozwolone jest przekraczanie temperatury 950°C ze względu na proces mięknięcia i topienia popiołu. Kotły fluidalne ze względu na dość niską, w porównaniu do kotłów pyłowych, temperaturę spalania, pozwalają na uzyskiwanie niskiej emisji tlenków azotu. Ze względu na realizowany wraz z procesem spalania proces odsiarczania spalin nie wymagają budowania oddzielnych i kosztownych instalacji odsiarczania.

Proces spalania w kotłach fluidalnych wymaga doprowadzenia do ich wnętrza wymaganego strumienia paliwa. Istnieją dwa główne sposoby doprowadzania paliwa do kotła. Jednym z nich

jest szereg podajników ślimakowych zlokalizowanych na ścianach: przedniej, tylnej i bocznych kotła, co wymaga bardziej rozbudowanego układu podawania węgla. Rozwiązanie to pozwala na bardziej równomierne rozproszczenie paliwa w przekroju poprzecznym komory kotła. Rozwiązanie takie stosuje np. firma Foster Wheeler, którego przykładem jest nadkrytyczny kocioł fluidalny (rys. 2) o mocy  $460\text{MW}_e$  zlokalizowany w elektrowni Łagisza.

Drugim rozwiązaniem jest wprowadzanie strumienia paliwa do strumienia materiału separowanego w cyklonach. Strumień ten poprzez syfon i rurę opadową recyrkulowany jest w kotle. W tym przypadku paliwo podawane jest na warstwę materiału cyrkulującego przemieszczającego się z syfonu do komory spalania skośną rurą opadową. Rozwiązanie to jest prostsze ze względów konstrukcyjnych, jednak nie zapewnia równomiernego zasilania poprzecznego przekroju komory w paliwo. Rozwiązanie takie stosuje np. Rafako SA, którego przykładem jest kocioł OFz-450A (rys. 3) zlokalizowany w Elektrociepłowni Żerań.



Rys. 2. Nadkrytyczny kocioł fluidalny firmy Foster Wheeler, elektrownia Łagisza (<http://www.fwc.com>)

Fig. 2. Supercritical CFB boiler production of Foster Wheeler, power plant Łagisza



Rys. 3. Kocioł fluidalny OFz-450A firmy Rafako SA, Elektrociepłownia Żerań (<http://www.rafako.com.pl>)

Fig. 3. CFB boiler OFz-450A company Rafako SA, heat and power station Żerań

## 5. Układ podawania węgla kotła fluidalnego

Węgiel do kotła fluidalnego przedstawionego na rysunku 3 doprowadzany jest przenośnikami taśmowymi do dwóch bunkrów przykotłowych. Na tej drodze zabudowane są kruszarki, których zadaniem jest rozdrobnienie węgla zgodnie z zalecaną dla kotła z cyrkulacyjnym złożem fluidalnym charakterystyką uziarnienia. Węgiel pobierany z wylotu bunkra transportowany jest podajnikami zgrzeblowymi (trzy stopnie) do zsyków kotła. Podajnik zgrzeblowy węgla I stopnia (poziomy) zabudowany jest bezpośrednio pod zasuwani bunkra i pełni rolę wygarniacza węgla z bunkra. Wygarniany węgiel z podajnika I stopnia przesypuje się następnie na zgrzeblowo-łańcuchowy podajnik II stopnia, przemieszczając go w pobliże kotła i jednocześnie podnosząc węgiel na poziom umożliwiający poziomą zabudowę podajnika III stopnia. Podajnik zgrzeblowo-łańcuchowy III stopnia posiada szczelną obudowę, rozdziela transportowany węgiel na dwie równe części i dostarcza go do dozowników celkowych. Z tego powodu podajnik zgrzeblowy III stopnia posiada dwa wyloty. Każdy z podajników posiada szczelną obudowę, napęd zasilany z przetwornicy częstotliwości oraz do każdego doprowadzenie jest powietrze uszczelniające uniemożliwiające przedostawanie się spalin o wysokim ciśnieniu z kotła do układu nawęglania. Węgiel z podajników III stopnia doprowadzany jest do kotła poprzez dozowniki celkowe. Działają one na zasadzie obracającego się w obudowie bębna podzielonego na obwodzie na szczelne przestrzenie (celki). Taka konstrukcja zapewnia szczelne rozdzielenie przestrzeni, w której panuje wysokie ciśnienie (komora kotła) od przestrzeni podajników węgla, gdzie ciśnienie jest podwyższone, wywołane podawaniem powietrza uszczelniającego. Podczas pracy kotła dozowniki celkowe narażone są na wysoką temperaturę przemieszczającego się z syfonu do rury skośnej gorącego popiołu. Dlatego do dozownika doprowadzone jest zimne powietrze uszczelniające. Jeżeli w trakcie pracy kotła nastąpi awaria jednego z podajników, to w pierwszej kolejności zostaje wyłączony podajnik znajdujący się przed nim, a następnie wyłączane są kolejno urządzenia następujące po urządzeniu wyłączonym. Na samym końcu zostaje zamknięta zasowa pneumatyczna odcinająca dozownik celkowy od syfonu, znajdująca się poniżej podajnika celkowego.

Opisany proces niskotemperaturowej obróbki paliwa (NOT) pozwala na usunięcie rtęci w ilości, która w dużym stopniu zależy od temperatury procesu. Jak wykazano, podgrzanie paliwa do temperatury powyżej 400°C powoduje praktycznie całkowite uwolnienie rtęci zawartej w paliwie. Jednak proces ten wywołuje pewne obniżenie ciepła spalania paliwa wynikające z uwolnienia pewnej ilości części lotnych. Podgrzanie węgla do tego poziomu temperatury przyczynia się z jednej strony do jego suszenia, z drugiej strony może powodować niebezpieczeństwo zapłonu, pożaru lub wybuchu w przypadku obecności utleniacza. Jednym z głównych problemów jest także wybór rozwiązania technicznego tego procesu, jak i czynnika przenoszącego ciepło do obrabianego termicznie paliwa.

Ze względów bezpieczeństwa zastosowanie gorącego powietrza lub nawet spalin jest niemożliwe ze względu na obecność tlenu. Dodatkowo wyklucza te czynniki ich zdolność do przenoszenia ciepła (pojemność cieplna), co wymagałoby ich znacznych ilości do realizacji procesu.

Rozwiązaniem tego problemu może być użycie czynnika, który posiada dużą zdolność do przenoszenia ciepła oraz nie zawiera tlenu. Takim czynnikiem jest para przegrzana. Stanowi ona bezpieczny i bardzo wydajny czynnik stosowany w procesach suszenia substancji, który może zostać wykorzystany z powodzeniem w procesie uwalniania rtęci z węgla. W przypadku bloków parowych istnieje dostępność pary o różnych parametrach. Można ją pobrać zarówno z kotła, jak i upustów turbiny, co pozwala na wybór optymalnych jej parametrów ze względu na wymagania procesu NOT.

Ze względu na wybór technologii obróbki termicznej paliwa należy rozważyć kilka przypadków. Po pierwsze istotne jest, aby poddane obróbce termicznej paliwo o wysokiej temperaturze nie powodowało zagrożenia wybuchu lub pożaru. Z tego też względu kluczowy wydaje się fakt, aby paliwo (gorące) po obróbce termicznej bezpośrednio trafiało do komory kotła. Wynikający z tego wniosek wymusza zabudowę układu NOT paliwa jak najbliżej miejsca podawania go do kotła. W przypadku kotłów energetycznych ich konstrukcja i istnienie szeregu instalacji wokółkotłowych wykluczają niestety zabudowę urządzeń o znacznych gabarytach, a wręcz wymuszają stosowanie urządzeń o możliwie kompaktowych rozmiarach pozwalających na ich zabudowę w sąsiedztwie istniejących instalacji (rys. 4). Z tego z kolei wynika, że należy poszukiwać rozwiązania technicznego realizacji obróbki termicznej paliwa w zakresie technologii, pozwalających na osiągnięcie względnie dużych wydajności przy możliwie najmniejszych rozmiarach. Jedną z nich są znane technologie suszenia fluidalnego za pomocą pary przegrzanej (Pakowski 2011).

Złoże fluidalne charakteryzuje się intensywną wymianą ciepła i masy z uwagi na duże współczynniki wnikania ciepła w złoże i dobre rozwinięcie powierzchni. Urządzenia fluidalne cechują się zwartą i prostą konstrukcją. Zastosowanie w nich jako czynnika fluidyzującego pary przegrzanej pozwala na realizację w nich zarówno procesu suszenia, jak i obróbki termicznej (NOT) paliwa. Zaletą takiego rozwiązania jest to, że można je łatwo hermetyzować za pomocą odpowiednich zaworów (podajników) celkowych.



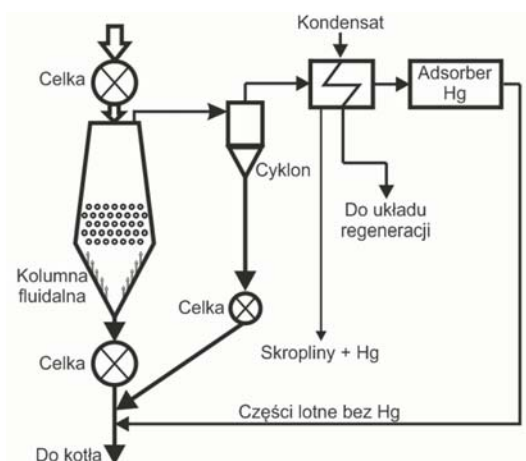
Rys. 4. Widok zabudowy rury transportującej paliwo z podajnika celkowego oraz śluzy odcinającej (fotografia autora)

Fig. 4. View pipes transporting fuel from the rotary barrier valve and shut-off locks (authors photograph)



Podstawy techniczne urządzenia do obróbki termicznej paliwa można zaczerpnąć z urządzeń fluidalnych do suszenia parą przegraną (Pakowski 2011; Fiłonienko i Lebediew 1956; Kneule 1970; Strumiłło 1983). W tym przypadku istotny jest dobór odpowiedniej prędkości przepływającej pary w urządzeniu tak, aby zapewnić proces fluidyzacji dla uziarnienia obrabianego termicznie paliwa. Drugą zmianą w porównaniu do urządzeń stosowanych w procesach suszenia jest wyższy poziom temperatur, który może osiągać poziom  $400^{\circ}\text{C}$  w punkcie wyjścia paliwa z urządzenia, co wymaga zasilania parą o temperaturze rzędu  $500^{\circ}\text{C}$ .

Jedno z rozwiązań technicznych, które może pozwolić na realizację NOT paliwa i uzyskiwanie założonej temperatury paliwa na wylocie przedstawiono schematycznie na rysunku 5. Składa się z kolumny fluidalnej, której ściany – zbudowane jako elementy dwupłaszczkowe – pozwalają na przepływ w ich wnętrzu pary w celu przepionowego nagrzewania paliwa. W dolnej części aparatu zabudowane są dysze pozwalające na wprowadzanie do wnętrza pary, aby realizować proces fluidyzacji paliwa. Żeby ograniczyć strumień pary wprowadzany do urządzenia, w jego centralnej części zabudowano szereg rur mających na celu przepionowe ogrzewanie paliwa od przepływającej w ich wnętrzu pary. Regulacja wydajności urządzenia realizowana jest poprzez zmianę obrotów zaworu całkowego znajdującego w dolnej części aparatu i prędkości fluidyzacji. W górnej części aparatu także zabudowany jest zawór całkowowy w celu utrzymania wymaganego poziomu nadciśnienia podczas realizacji procesu oraz umożliwiający wprowadzanie do aparatu strumienia paliwa. W wyniku procesu nagrzewania z paliwa uwalniana jest wilgoć w postaci pary wodnej oraz pewna ilość części lotnych. Powstały strumień gazów wraz z parą doprowadzoną do fluidyzacji węgla, zawierający rtęć, należy wyprowadzić z aparatu. Dlatego w jego górnej części przewidziano wylot tego strumienia do cyklonu w celu odseparowania od strumienia gazów uniesionych wraz z nimi drobnych cząstek paliwa. Cząstki te po odseparowaniu w cyklonie wprowadzane są do strumienia paliwa poniżej dolnej celki. Para wodna wraz z częściami lotnymi o temperaturze około  $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$  kierowana jest do wymiennika ciepła celem wykroplenia oraz ochłodzenia gazów wytlennych (części



Rys. 5. Schemat układu NOT (opracowanie własne)

Fig. 5. Diagram of the NOT

lotnych) zawierających rtęć do temperatury około 80°C. Z wymiennika wypływają skropliny powstałe z pary użytej do fluidyzacji oraz z wilgoci zawartej w węglu. Skropliny te mogą zawierać Hg, więc po dalszym ochłodzeniu muszą zostać poddane procesowi oczyszczania. Wymiennik ciepła zasilany jest kondensatem pobieranym sprzed pierwszego wymiennika regeneracyjnego; podgrzana w nim woda w zależności od temperatury kierowana jest w odpowiednie miejsce układu regeneracji. Ochłodzone gazy wylewne (części lotne) kierowane są do adsorbenta celem związania rtęci. Adsorbent stanowić będzie złożo wypełnione węglem aktywowanym, zaimpregnowanym siarką, jodem lub bromem w celu poprawy skuteczności adsorpcji. Rtęć zaadsorbowana na węglu aktywnym tworzy stabilny, nielotny związek HgS. Taki węgiel aktywowany jest dostępny w sprzedaży komercyjnej, np. produkty firmy NORIT. Optymalna temperatura pracy takiego adsorbenta to około 80–100°C.

Parametrami decydującymi o zapotrzebowaniu na ciepło w procesie obróbki termicznej paliwa są: jego strumień, zawartość wilgoci w węglu oraz temperatura, do jakiej należy podgrzać paliwo, aby uzyskać założony poziom redukcji emisji rtęci. Zakładając najbardziej niekorzystne warunki: wilgotność węgla kamiennego na poziomie 25% oraz konieczność jego nagrzania do temperatury około 400°C, można określić zapotrzebowanie na ciepło w ilości 1000–1200 kW na kilogram obrabianego termicznie paliwa. W przypadku analizowanego kotła o wydajności pary 125 kg/s strumień podawanego paliwa do kotła wynosi około 15 kg/s, co odpowiada maksymalnemu zapotrzebowaniu na strumień ciepła w ilości 15–18 MW<sub>t</sub>. Moc termiczna kotła wynosi 345 MW<sub>t</sub> co oznacza, że do realizacji obróbki termicznej paliwa wymagane maksymalnie jest około 5% mocy termicznej kotła. Wartość ta zależy jedynie od zakładanego poziomu ograniczenia emisji rtęci.

Jak opisano, proces NOT wymaga znacznych ilości ciepła do jego realizacji. Aby ograniczyć wpływ tego procesu na sprawność całego bloku, konieczne jest wykorzystanie ciepła zawartego w strumieniu pary i gazów wylewnych. Można to zrealizować na kilka sposobów:

- ✧ użyć oparów do podgrzewania kondensatu – częściowo lub całkowicie zastąpić pierwszy i drugi wymiennik regeneracyjny;
- ✧ użyć oparów do zasilania wymienników ciepła na cele ciepłownicze;
- ✧ użyć oparów do zasilania podgrzewaczy parowych powietrza.

W każdym z tych rozwiązań ciepło zawarte w oparach jest wykorzystywane na cele bloku parowego lub odbiorców ciepła. Problemem może być proces kondensacji oparów zawierających części lotne, co powodować może powstawanie korozji lub zanieczyszczeń powierzchni wymienników ciepła. W tym przypadku konieczne jest przewidzenie wykonania tych wymienników z elementów odpornych na korozję oraz zabudowa instalacji pozwalających na oczyszczanie powierzchni wymiany ciepła.

Zastosowanie technologii NOT, oprócz możliwości usuwania rtęci z węgla, pozwala także na wzrost sprawności kotła. Wzrost ten wynika z obniżenia straty wylotowej kotła, a w szczególności z obniżenia ich wilgotności w porównaniu do wprowadzania węgla bez obróbki termicznej. Zastosowanie układu NOT wraz z wymiennikami ciepła pozwala na wykorzystanie w układzie bloku parowego ciepła wynikającego z procesu suszenia węgla.

## Podsumowanie

Przedstawiona w niniejszej pracy koncepcja ograniczenia emisji rtęci podczas spalania węgla w kotłach fluidalnych może stanowić rozwiązanie problemu emisji rtęci z tych obiektów. Proponowana metoda oparta jest na obróbce termicznej paliwa w celu usunięcia z niego takiej ilości rtęci w ten sposób, aby po spaleniu paliwa uzyskać dopuszczalne poziomy jej emisji zarówno w spalinach jak i popiołach lotnym i dennym. Proces NOT wymaga energii w celu nagrzania paliwa, a ilość wymaganej energii zależy głównie od wilgotności obrabianego paliwa. Zastosowanie jako nośnika ciepła do procesu NOT przegrzanej pary wodnej pozwala na jego wydajne i bezpieczne prowadzenie. Uzyskane gazy wytłewne zawierające Hg kierowane są do adsorbentu pozwalającego na separację rtęci. Ze względu na właściwości użytego sorbentu konieczne jest ochłodzenie gazów do temperatury około 60°C i wykroplenie wilgoci. Ze względu na kondensację pary możliwe jest wykorzystanie tego ciepła do celów technologicznych, a oczyszczone z Hg gazy palne mogą zostać skierowane do komory kotła. Z tego też względu proces ten nie obniża sprawności energetycznej bloku parowego.

Praca dofinansowana z BS-404-301/11.

## Literatura

- [1] KOBYLECKI R. i in. 2009 – KOBYLECKI, R. i WICHLIŃSKI, M. i BIS, Z., 2009. Badania akumulacji rtęci w popiołach lotnych z kotłów fluidalnych. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 12, z. 2/2.
- [2] HŁAWICZKA, S. 2008. *Rtęć w środowisku atmosferycznym*, Zabrze: IPIŚ PAN.
- [3] UNEP 2013. *Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport*. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland.
- [4] SENIOR i in. 2000 – SENIOR, C.L., SAROFIM, A.F., ZENG, T., HELBLE, J.J. i MAMANI-PACO, R. 2000. Gas – phase transformation of mercury in coal – fired Power plants. *Fuel Processing Technology* 63.
- [5] KŁYŚ, M. 2010. Z rtęcią (i...) przez stulecia. *ARCH. MED. SĄD. KRYMINOL.*, LX, 298–307.
- [6] SUNDSETH i in. 2010 – SUNDSETH, K., PACYNA, J.M., PACYNA, E.G., MUNTHE, J., BELHAJ, M. i ASTROM, S. 2000. Economic benefits from decreased mercury emissions: Projections for 2020, *Journal of Cleaner Production* 18, 386–394.
- [7] TOOLE-O'NEIL i in. 1999 – TOOLE-O'NEIL, B., TEWALT, S.J., FINKELMAN, R.B. i AKERS, D.J. 1999. Mercury concentration in coal-unraveling the puzzle. *Fuel* 78, 47–54.
- [8] YUDOVICH, Ya.E., KETRIS, M.P., 2005 – Mercury in coal: a review Part 1. Geochemistry. *International Journal of Coal Geology* 62, 107–134.
- [9] KOLKER A. i in. 2009 – KOLKER, A. PANOV, B.S., PANOV, Y.B., LANDA, E.R., CONKO K.M., KORCHEMAGIN, V.M., SHENDRIK, T. i McCORD, J.D. 2009. Mercury and trace element contents of Donbas coals and associated mine water in the vicinity of Donetsk, Ukraine. *International Journal of Coal Geology* 79, s. 83–91.
- [10] WOJNAR, K. i WISZ, J. 2006. Rtęć w polskiej energetyce. *Energetyka* 4/06.
- [11] BOJARSKA, K. 2006. *Concentration of mercury in Polish hard coal*. Katowice: MEC-3.

- [12] WICHLIŃSKI M. i in. 2013 – WICHLIŃSKI, M., KOBYLECKI, R. i BIS, Z. 2013. The investigation of mercury contents in polish coal samples. *Archives of Environmental Protection* vol. 39, no. 2, pp. 141–150.
- [13] WICHLIŃSKI M. i in. 2014 – WICHLIŃSKI, M., KOBYLECKI, R. i BIS, Z. 2014. The release of mercury from polish coals during thermal treatment of fuels in a fluidized bed reactor. *Fuel Processing Technology* 119, s. 92–97.
- [14] WICHLIŃSKI M. i in. 2012 – WICHLIŃSKI, M., KOBYLECKI, R. i BIS, Z. 2012. Przegląd metod ograniczenia emisji rtęci w elektrowniach podczas spalania paliw stałych. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 15, z. 4.
- [15] MERDES i in. 1998 – MERDES A.C., KEENER T.C., KHANG S.-J., JENKINS R.G., 1998. Investigation into the fate of mercury in bituminous coal during mild pyrolysis. *Fuel* 77.
- [16] WICHLIŃSKI i in. 2011 – WICHLIŃSKI, M., KOBYLECKI, R. i BIS, Z. 2011. Emisja rtęci podczas termicznej obróbki paliw. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 14, z. 2, s. 191–203.
- [17] LOPEZ-ANTON i in. 2010 – LOPEZ-ANTON, M.A., YUAN, Y., PERRY, R. i MAROTO-VALER, M. 2010. Analysis of mercury species present during coal combustion by thermal desorption. *Fuel* 89, s. 629–634.
- [18] HŁAWICZKA i in. 2003 – HŁAWICZKA, S., KUBICA, K. i ZIELONKA, U. 2003. Partitioning factor of mercury during coal combustion in low capacity domestic heating units. *The Science of the Total Environment* 312, s. 261–265.
- [19] NOWAK, W. i CZAKIERT, T., 2012. Spalanie tlenowe dla kotłów pyłowych i fluidalnych zintegrowanych z wychwytywaniem CO<sub>2</sub>. Częstochowa: Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej.
- [20] PAKOWSKI, Z. 2011. *Projektowanie suszarek do suszenia parą przegrzaną*. Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, ISBN/ISSN: 978-83-7283-428-7.
- [21] FIŁONIENKO, G.K. i LEBIEDIEW, P.D. 1956. *Urządzenia suszarnicze*. Warszawa: Państwowe Wydawnictwa Techniczne.
- [22] KNEULE, F. 1970. *Suszenie*. Warszawa: Arkady.
- [23] STRUMIŁŁO, C. 1983. *Inżynieria Chemiczna*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- [24] KŁOJZY-KACZMARCZYK, B. i MAZUREK, J. 2013. Badania zawartości rtęci w węglach przeznaczonych dla odbiorców indywidualnych. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 16, z. 4.
- [25] <http://www.fwc.com> – [http://www.fwc.com/getmedia/3fb6a2e7-f8dd-413c-a613-913ae4784e62/Brochure\\_Lagisza\\_032613.pdf.aspx](http://www.fwc.com/getmedia/3fb6a2e7-f8dd-413c-a613-913ae4784e62/Brochure_Lagisza_032613.pdf.aspx)
- [26] <http://www.rafako.com.pl> – <http://www.rafako.com.pl/produkty/477>

Robert ZARZYCKI, Michał WICHLIŃSKI

## The concept of process for limiting mercury emissions from coal combustion in fluidized bed boilers

### Abstract

The paper proposes a process for limiting mercury emissions from coal combustion in fluidized bed boilers. This process involves a thermal treatment which allow to remove the mercury from coal in an amount to provide the required level of emissions after combustion. Thermal treatment also allows you to remove moisture from the fuel and the partial release of the volatiles matter. Exhaust gases containing Hg were directed to coolers for their cool and condense the moisture, and then to the absorber to allow the envolve the mercury. Clean gases were returned to the combustion chamber. Low-temperature heat treatment process involves the use of superheated steam as the heat carrier due to its availability in the system block and the steam safety considerations of the process. The paper proposes the concept of the system for low-temperature heat treatment of fuel based on fluidized bed technology. The use of superheated steam allows for the implementation of the process and condensing heat recovery steam cycle for the needs of the block. The proposed technology requires proper temperature process due to the mercury content and its form in the coal in order to achieve the desired reduction in mercury emissions.

KEY WORDS: mercury, heat treatment, superheated steam, fluid bed dryer

