



Dorota MAKOWSKA*, Faustyna WIEROŃSKA*, Tadeusz DZIOK**, Andrzej STRUGAŁA***

Emisja pierwiastków ekotoksycznych z procesów spalania paliw stałych w świetle regulacji prawnych

STRESZCZENIE: Procesy spalania, a w szczególności spalanie węgla kamiennego i brunatnego, stanowią jedno z głównych antropogenicznych źródeł emisji pierwiastków ekotoksycznych do atmosfery. W związku z tym nie tylko emisja gazów cieplarnianych czy pyłów, ale także zanieczyszczenie atmosfery szkodliwymi pierwiastkami potocznie zwanymi „metalami ciężkimi” (takimi jak: rtęć, ołów czy kadm) jest obiektem zaostrzającej się polityki klimatycznej Unii Europejskiej. W artykule dokonano przeglądu i analizy zarówno dotychczas obowiązujących przepisów unijnych, jak i krajowych uregulowań prawnych związanych z emisją pierwiastków ekotoksycznych z procesów spalania paliw stałych. Problematyka ta stała się szczególnie ważna dla przemysłu elektroenergetycznego w kontekście przyjętych przez Komisję Europejską w kwietniu 2017 roku konkluzji BAT dla dużych obiektów energetycznego spalania (LCP). Ponadto zidentyfikowano oraz scharakteryzowano najważniejsze czynniki wpływające na wielkość emisji tych zanieczyszczeń do atmosfery. Na podstawie danych literaturowych oraz badań własnych przeprowadzono analizę zawartości wybranych pierwiastków ekotoksycznych w krajowych węglach. Na podstawie tej analizy podjęto próbę oceny ew. wpływu jakości polskich węgli na sytuację krajowego sektora energetycznego w świetle prowadzonej przez UE polityki środowiskowej. Uzyskane wyniki wskaźników emisji niektórych pierwiastków ekotoksycznych różnią się od wskaźników stosowanych przez KOBiZE do szacowania wielkości emisji. Rodzi to potrzebę ciągłego monitorowania zawartości pierwiastków ekotoksycznych w polskich węglach oraz okresową weryfikację wskaźników emisji tych pierwiastków. Oszacowana średnia wartość emisji rtęci z badanych węgli energetycznych wyniosła $7,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0°C ; $101,325 \text{ kPa}$). W związku z tym spalanie badanych węgli energetycznych w istniejących instalacjach elektrowni o mocy powyżej $300 \text{ MW}_{\text{th}}$ może skutkować niespełnieniem

* Mgr inż., ** Dr inż., *** Dr hab. inż., prof. AGH – AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw; e-mail: makowska@agh.edu.pl

wchodzących w życie norm emisji rtęci do atmosfery, a co za tym idzie koniecznością stosowania węgla poddanych wzbogacaniu. Obliczona średnia emisja Hg dla analizowanych w celach porównawczych węgla koksowych poddanych procesowi wzbogacania nie przekracza wartości dopuszczalnych w nowych regulacjach.

SŁOWA KLUCZOWE: emisja, pierwiastki ekotoksyczne, metale ciężkie, paliwa stałe, procesy spalania

Wprowadzenie

Emisja pierwiastków ekotoksycznych jest jednym z głównych elementów prowadzonej w Unii Europejskiej polityki środowiskowej. Potocznie pierwiastki te określane są terminem „metali ciężkich”, który to termin figuruje we wszystkich dokumentach krajowych oraz unijnych. Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) wskazuje, że określenie to nie jest trafne, a jednoznaczna definicja wyjaśniająca, które z pierwiastków można zaklasyfikować do „metali ciężkich” nie istnieje (Duffus 2002). Z tych powodów proponuje się stosowanie terminu „pierwiastki ekotoksyczne”.

Europejska Agencja Ochrony Środowiska (EEA) podaje, że Polska jest największym spośród 33 państw analizowanych przez EEA emitorem kadmu i ołowiu. Krajowe statystyki (GUS 2016; KOBiZE 2016) wskazują, że główny udział w emisji pierwiastków ekotoksycznych należy do procesów spalania. Spalanie w energetyce i przemyśle przetwórczym jest największym źródłem emisji rtęci i ołowiu, a spalanie w przemyśle wytwórczym jest największym źródłem emisji kadmu. Ponadto potężnym źródłem emisji chromu, cynku i niklu jest spalanie węgla w gospodarstwach domowych. Z uwagi na politykę energetyczną Polski (Maruszczak 2017) oraz istniejącą infrastrukturę nie należy spodziewać się w najbliższych latach zasadniczych zmian w strukturze krajowego sektora energetycznego, który oparty jest na spalaniu węgla. W tej sytuacji polska energetyka będzie musiała zmierzyć się z problemem emisji pierwiastków ekotoksycznych do atmosfery.

1. Uregulowania prawne dotyczące emisji pierwiastków ekotoksycznych

Na dzień dzisiejszy zarówno w Polsce, jak i w Unii Europejskiej nie obowiązują jeszcze żadne limity emisji pierwiastków ekotoksycznych do atmosfery z elektrowni węglowych i instalacji przemysłowych spalających węgiel. Brak jest również regulacji prawnych dotyczących zawartości tych pierwiastków w spalanej paliwie (Białecka i Pyka 2016). Jedyne dla spalania

i współspalania odpadów zostały w Polsce określone standardy emisji „metali ciężkich” (Rozporządzenie 2014), które wynoszą:

- ◆ 0,05 mg (Cd+Tl)/m³ gazów odlotowych,
- ◆ 0,05 mg Hg /m³ gazów odlotowych,
- ◆ 0,5 mg (Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+W)/m³ gazów odlotowych.

We wszystkich państwach członkowskich UE, jak również na Islandii, w Norwegii i Liechtensteinie prowadzony jest jednak Europejski Rejestr Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (E-PRTR – *European Pollutant Release and Transfer Register*). Inwentaryzacja emisji zanieczyszczeń do powietrza jest prowadzona na potrzeby statystyki krajowej, a także wynika z: wymagań stawianych przez Unię Europejską (Rozporządzenie 166/2006), zobowiązań wobec międzynarodowych organizacji w ramach Eurostatu, programu EMEP Europejskiej Agencji Ochrony Środowiska (EMEP/EEA 2009) oraz ze zobowiązań wynikających z Konwencji Narodów Zjednoczonych w sprawie transgranicznego transportu zanieczyszczeń powietrza na dalekie odległości (LRTAP 1979). Rejestr zawiera dane z blisko 30 000 obiektów przemysłowych reprezentujących 65 różnych rodzajów działalności gospodarczej (E-PRTR 2014). Obowiązkowe raportowanie emisji rtęci, ołowiu i kadmu obejmuje jednostki, które uwalniają do powietrza powyżej: 10 kg Hg/rok, 10 kg Cd/rok lub 200 kg Pb/rok. Natomiast emisja arsenu, chromu, cynku, miedzi i niklu podlega dobrowolnemu raportowaniu dla jednostek, które emitują powyżej: 20 kg As/rok, 100 kg Cr/rok, 200 kg Zn/rok, 100 kg Cu/rok lub 50 kg Ni/rok. W Polsce instytucją odpowiedzialną za prowadzenie rejestru zanieczyszczeń i raportowanie do UE jest Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami (KOBIZE 2016). Ponadto już w 2002 roku ogłoszona została „Krajowa strategia ograniczania emisji metali ciężkich” (Krajowa strategia 2002).

Ta sytuacja ulegnie jednak zmianie, ponieważ 28 kwietnia 2017 roku Komisja Europejska przegłosowała wprowadzenie nowych konkluzji BAT (BAT-LCP 2016) dla dużych obiektów energetycznych na mocy Dyrektywy IED (*The Industrial Emission Directive*) (Dyrektywa 2010/75/UE). W Polsce Dyrektywa ta została wdrożona poprzez zmianę ustawy Prawo ochrony środowiska z dnia 11 lipca 2014 r. (Dz.U. 2014 poz. 1101). Nowe regulacje wprowadzają m.in. zaostrzenie norm emisji CO₂, NO_x, SO₃ i pyłów oraz wprowadzają dodatkowo normy emisji jednego z najbardziej toksycznych pierwiastków, czyli rtęci. Dopuszczalne stężenie rtęci w spalinach dla paliw stałych (węgla kamiennego, węgla brunatnego, biomasy i torfu) zestawiono w tabeli 1.

Państwa członkowskie Unii są zobowiązane do spełniania nowych norm emisyjnych od 1 stycznia 2021 roku. Jedynie obiekty zgłoszone do derogacji naturalnych lub ciepłowniczych mogą zostać zwolnione ze stosowania się do tych przepisów. Obecnie w Polsce istnieje 96 dużych obiektów energetycznych o mocy powyżej 50 MW.

Stworzenie Konkluzji BAT jest bezpośrednim następstwem wprowadzenia Konwencji Minamata zwanej „Konwencją rtęciową” (Chmielarz 2014). Konwencja została przyjęta w Japonii w 2013 roku i na dzień dzisiejszy poparło ją 128 krajów, w tym Polska (24.09.2014 r.), a ratyfikowało 28 krajów (UNEP 2015).

TABELA 1. Dopuszczalne poziomy emisji rtęci [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$] do atmosfery z procesów spalania paliw stałych dla dużych obiektów energetycznych według konkluzji BAT (BAT-LCP 2016)

TABLE 1. . BAT-associated levels for mercury emission [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$] into the air from the combustion of solid fuels for large combustion plant

Paliwo stałe	Całkowita nominalna moc cieplna [MWth]	Nowe instalacje	Istniejące instalacje	Zawartość Hg jako:
Węgiel kamienny	<300	<1-3	<1 – 9	średnia roczna lub średnia z próbek zebranych w ciągu 1 roku
	\geq 300	<1-2	<1-4	
Węgiel brunatny	<300	<1-5	<1-10	średnia roczna lub średnia z próbek zebranych w ciągu 1 roku
	\geq 300	<1-4	<1-7	
Biomasa	–	<1-5		średnia z okresu próbkowania
Torf	–	<1-5		średnia z okresu próbkowania
Niższe wartości mogą być osiągnięte przy zastosowaniu specjalnych metod usuwania rtęci				

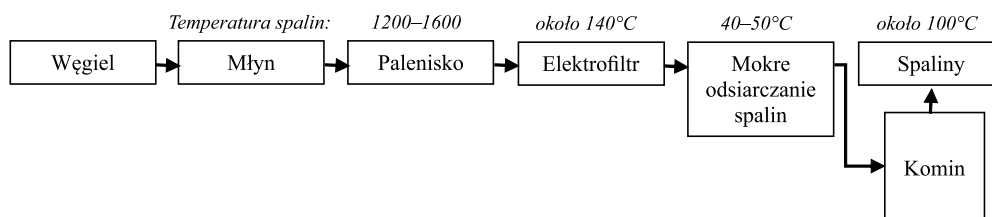
2. Czynniki determinujące emisję pierwiastków ekotoksycznych z procesów spalania

Emisja pierwiastków ekotoksycznych do atmosfery z procesów spalania zależy od kilku czynników (Lorenz 2005; Burmistrz i in. 2016). Czynniki te możemy podzielić na surowcowe i technologiczne. Wśród czynników surowcowych wymienić można m.in.: zawartość tych pierwiastków w spalanej paliwie, formę ich występowania oraz skład chemiczny paliwa. Natomiast do czynników technologicznych należą: rodzaj paleniska, rodzaj układu oczyszczania spalin i jego efektywność.

Pierwiastki ekotoksyczne w procesach spalania węgla przechodzą od razu do popiołu dennego lub lotnego bądź też odparowują, a następnie w chłodniejszych elementach traktu spalinowego kondensują na powierzchni cząstek popiołu lotnego. Dlatego też cząstki popiołu lotnego są często wzbogacone w szkodliwe pierwiastki (Parzenty i Róg 2007). Z tego też powodu system oczyszczania spalin umożliwia usunięcie nawet 99% pierwiastków ekotoksycznych (rys. 1). W związku z tym emisję pierwiastków ekotoksycznych obniżają stosowane już procesy oczyszczania spalin (są to metody wtórne tzw. *postcombustion*). W razie potrzeby większą skuteczność usuwania tych zanieczyszczeń można uzyskać stosując dodatkowo sorpcyjne metody doczyszczania spalin.

Wiele badań (m.in. Dziok i in. 2014; Kurus, Białecka 2015; Makowska i in. 2014; Makowska i in. 2016; Wichliński i in. 2011; Wichliński i in. 2012; Stryzewski 2001) wskazuje również na dużą efektywność metod pierwotnych (tzw. *precombustion*). Wśród nich można wymienić klasyczne wzbogacanie metodami mokrymi (metody grawitacyjne i flotacja), suchą separację, wstępną preparację termiczną (łagodna piroliza) oraz selektywne wydobycie węgla.

W praktyce wielkość emisji pierwiastków ekotoksycznych szacowana jest na podstawie wskaźników emisji opracowanych przez Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowionych na zlecenie KOBiZE i uzależniona jest od rodzaju paliwa, jego zużycia i parametrów (wartość opałowa, zawartość popiołu i zawartość siarki), jak również od sprawności zastosowanego układu oczyszczania spalin.



Grupa	Pierwiastki	Współczynnik usuwania pierwiastków [%]	100	95,1	0,9	0,10
Grupa I	Al., Ca, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Si	↓ 3,9	[Diagramy strzałkowe]			0,10
			95,1	0,9		
Grupa II	As, B, Be, Cd, Cu, Mo, Pb, Sb, Se, Zn, V	↓ 1,7	[Diagramy strzałkowe]			0,07
			96,8	1,4		
Grupa III	Hg, F, Cl	↓ 0,1	[Diagramy strzałkowe]			30,6
			33,3	36,0		
			0,1	0,6	58,0	41,3
		↓ 0,1	[Diagramy strzałkowe]			4,6
		0,1	0,2	95,1		

Rys. 1. Bilans masowy pierwiastków ekotoksycznych w procesach spalania węgla (BAT – LCP 2016)

Fig. 1. Mass balance of ecotoxic elements in coal combustion processes

Do obliczenia wielkości emisji ze spalania paliw służy ogólny wzór (KOBiZE 2016; Wskaźniki 2015):

$$E = \sum (EF_{ab} \cdot A_{ab}) \quad (1)$$

gdzie:

- E – emisja substancji [kg/rok],
- EF – wskaźnik emisji na jednostkę zużytego paliwa [kg/TJ],
- A – użycie paliwa [TJ/rok],
- a – typ paliwa,

b – sektor gospodarczy.

Reasumując, wielkość emisji danego pierwiastka zależy będzie od wartości wskaźnika emisji tego pierwiastka dla danego paliwa w określonym sektorze gospodarczym oraz od zużycia tego paliwa do procesów spalania. Na zużycie węgla wpływ będzie mieć przede wszystkim jego kaloryczność, a co z tym się wiąże – zawartość balastu, jakim jest wilgoć i substancja mineralna. Natomiast wskaźniki emisji obliczane są na podstawie badań naukowych prezentowanych w literaturze. Różnorodność procedur badawczych związanych m.in. z metodyką analityczną, sposobem poboru próbek czy odpowiednią analizą czynników wpływających na wynik końcowy powoduje, że wyznaczenie uniwersalnych wskaźników dla danego procesu i typu paliwa nie jest sprawą łatwą. Jak podaje Burmistrz i Kogut (2016) problem pojawia się już na samym etapie szacowania średniej zawartości pierwiastków (w tym wypadku rtęci) w węglu. Do tego dochodzi jeszcze sposób prezentowania wyników (Dziok i in. 2013), a także problemy z ustaleniem wiarygodnego bilansu danego pierwiastka w procesach spalania ze względu na brak odpowiedniej metodyki oznaczania jego zawartości czy specjacji w spalinach oraz różnorodnością stosowanych w energetyce technologii oczyszczania spalin. W związku z tym wskaźniki emisyjne często mogą być nieadekwatne do rzeczywistej emisji pierwiastków ekotoksycznych z procesów spalania.

Celem przedstawionych w artykule badań była ocena zawartości wybranych pierwiastków ekotoksycznych w polskich węglach kamiennych przeznaczonych do celów energetycznych pod kątem emisji tych pierwiastków do atmosfery w wyniku procesów ich spalania. Wśród rozpatrywanych pierwiastków znalazły się: arsen, ołów, cynk, miedź, nikiel, chrom i rtęć.

3. Materiał badawczy i metodyka badań

Obiektem badań były handlowe węgle energetyczne pochodzące z polskich kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Analizom poddano 7 węgli energetycznych (WE1–WE7), których charakterystykę zamieszczono w tabeli 2. W celach porównawczych badaniom poddano również 6 czystych węgli koksowych po procesie wzbogacania (WK1–WK6), a ich parametry również umieszczono w tabeli 2. Analizę techniczną i elementarną wykonano zgodnie z polskimi normami.

Oznaczenie zawartości rtęci wykonano za pomocą analizatora MA-2 firmy Nippon Instruments Corporation, którego zasada działania oparta jest na metodzie atomowej spektrometrii absorpcyjnej z techniką zimnych par (CVAAS). Procedura szczegółowo opisana została w pracy (Dziok i in. 2015).

Ocenę zawartości ołowiu, cynku, miedzi, niklu i chromu wykonano za pomocą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją płomieniową (FAAS), natomiast zawartości arsenu za pomocą atomizacji w kuwecie grafitowej (GFAAS). Do tych oznaczeń wykorzystano spektrometr tandemowy Z-2000 firmy Hitachi z korekcją tła Zeemana. Źródłem promieniowania były

TABELA 2. Analiza techniczna i elementarna badanych węgli kamiennych

TABLE 2. The proximate and ultimate analysis of the examined hard coals

Parametr	Jednostka	Węgle energetyczne								Węgle koksowe						
		WE1	WE2	WE3	WE4	WE5	WE6	WE7	Srednia	WK1	WK2	WK3	WK4	WK5	WK6	Srednia
Wilgość przemijająca W_{ex}^r	%	11,8	9,1	10,9	9,8	6,8	4,1	9,8	8,9	6,5	2,2	6,9	5,4	6,7	8,0	6,0
Wilgość analityczna W^a	%	2,4	9,8	8,6	1,6	1,6	5,3	5,3	4,9	0,7	1,5	0,9	2,0	1,5	0,8	1,2
Wilgość całkowita W_t^r	%	14,2	18,9	19,5	11,2	8,3	9,2	14,6	13,7	7,2	3,7	7,7	7,3	8,1	8,8	7,1
Popiół A^a	%	35,6	7,5	15,4	25,1	32,9	20,2	21,1	22,5	7,4	5,6	4,9	7,5	5,9	6,2	6,2
Części lotne V^{daf}	%	34,73	37,94	37,78	32,26	32,29	36,27	35,56	35,26	22,43	31,60	19,4	35,27	24,74	22,60	26,01
Ciepło spalania Q_s^a	MI/kg	19,6	25,0	23,2	24,2	21,4	23,7	22,8	22,8	33,0	33,0	34,4	31,1	33,7	33,6	33,1
Wartość opalowa Q_i^a	MI/kg	18,5	23,9	22,2	23,3	20,7	22,8	21,9	21,9	32,0	31,9	33,5	29,9	32,7	32,7	32,1
Węgiel C^{daf}	%	81,0	76,8	76,4	85,1	83,4	79,3	80,0	80,3	89,5	85,7	90,9	83,5	88,4	89,3	87,9
Wodór H^{daf}	%	4,71	4,70	4,72	5,13	4,87	4,94	4,59	4,81	4,83	5,33	4,52	5,74	4,98	4,43	5,0
Siarka całkowita S_t^d	%	0,61	1,69	1,84	1,01	0,82	1,01	0,86	1,12	0,47	0,91	0,35	0,76	0,58	0,50	0,60

jednopierwiastkowe lampy z katodą wnątkową (HCL – *Hollow Cathode Lamp*). W celu wykonania tych oznaczeń próbki analityczne o masie 0,2 g zostały poddane roztwarzaniu w mieszaninie stężonych kwasów: azotowego (V) i fluorowodorowego.

4. Wyniki i ich omówienie

Uzyskane wyniki zawartości rozpatrywanych pierwiastków ekotoksycznych podano w tabeli 3. Jak widać, zawartość tych pierwiastków w węglach energetycznych jest bardziej zróżnicowana niż w węglach koksowych. Ponadto węgle energetyczne charakteryzują się prawie dwukrotnie większą zawartością As, Ni, Cr, Zn i prawie trzykrotnie większą zawartością Pb. Zawartość rtęci w węglach energetycznych również znacznie przekracza jej zawartość w handlowych węglach koksowych. Jedynie średnia zawartość Cu jest większa w przypadku węgla koksowego.

W celu lepszego porównania uzyskanych wyników zestawiono je ze średnią zawartością badanych pierwiastków w polskich węglach kamiennych i brunatnych na podstawie danych literaturowych oraz z wartością klarka (średniej światowej) danego pierwiastka dla węgla kamiennych i brunatnych. Z uwagi na obszerną literaturę dotyczącą zawartości pierwiastków ekotoksycznych w polskich węglach, autorzy skupili się na wybranych publikacjach, na podstawie których zostały podane wartości średnie. Zestawienie to przedstawiają rysunki 2 i 3.

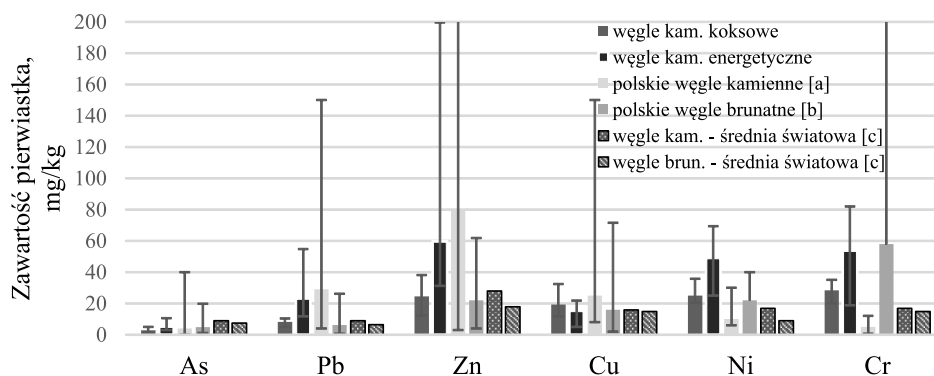
TABELA 3. Zawartość pierwiastków ekotoksycznych (As, Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, Hg) w badanych węglach

TABLE 3. The content of ecotoxic elements (As, Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, Hg) in the examined coals

Zawartość pierwiastków [mg/kg suchej masy]		As	Pb	Zn	Cu	Ni	Cr	Hg
Węgle energetyczne	średnia	5,2	23,2	59,7	15,2	49,0	53,8	0,129
	min.	3,0	11,7	31,2	5,0	25,1	18,7	0,072
	max.	10,6	54,7	199,6	21,8	69,4	82,0	0,223
Węgle koksowe	średnia	2,9	8,3	24,5	19,3	25,0	28,4	0,090
	min.	0,9	4,9	12,3	11,8	20,4	20,1	0,039
	max.	5,0	10,5	38,2	32,3	35,8	35,0	0,127

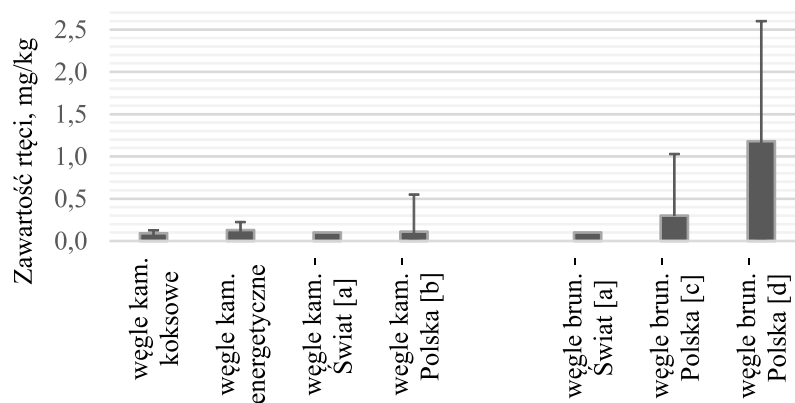
Średnia zawartość arsenu w badanych węglach energetycznych jest zbliżona do jego średniej zawartości zarówno w polskich węglach kamiennych, jak i brunatnych. Co więcej, jest ona dużo niższa niż wartość klarka As dla węgla kamiennych i brunatnych. Średnia zawartość Pb, Zn i Cu w próbkach węgla energetycznych jest niższa niż średnia zawartość tych pierwiastków w polskich węglach kamiennych, ale wyższa bądź równa w stosunku do polskich węgla brunatnych.

Mimo to zawartość Pb i Zn znacznie przewyższa średnią światową zawartość tych pierwiastków w węglach kamiennych i brunatnych, a zawartość Cu jest na podobnym poziomie co wartość klarka. Badane próbki węgla energetycznych charakteryzują się zdecydowanie wyższą zawartością Ni i Cr w porównaniu do średnich wartości krajowych. Zawartość tych pierwiastków jest bardziej zbliżona do ich zawartości w węglach brunatnych i ponad dwukrotnie przewyższa wartość klarka zarówno dla węgla kamiennych, jak i brunatnych.



Rys. 2. Zawartość pierwiastków ekotoksycznych (As, Pb, Zn, Cu, Ni, Cr) w badanych węglach kamiennych w porównaniu do ich zawartości w polskich węglach kamiennych i brunatnych oraz ich średnia światowa zawartość (klark) w węglach kamiennych i brunatnych: [a] dane literaturowe (Widawska-Kuśmierska 1981); [b] dane literaturowe (Bielowicz 2013; Bojakowska i Lech 2015); [c] dane literaturowe (Ketris i Yudovich 2009)

Fig. 2. The content of ecotoxic elements (As, Pb, Zn, Cu, Ni, Cr) in the examined coals compared to their content in Polish coal and lignite and their worldwide average content (clark value) in coals and lignite



Rys. 3. Zawartość rtęci w badanych węglach kamiennych w polskich węglach kamiennych i brunatnych oraz średnia światowa zawartość (klark) Hg w węglach kamiennych i brunatnych: [a] dane literaturowe (Ketris i Yudovich 2009); [b] dane literaturowe (Burmistrz i Kogut 2016; Michalska i Białecka 2012; Kłojzy-Karczmarczyk i Mazurek 2013); [c] dane literaturowe (Bojakowska i Lech 2012); [d] dane literaturowe (Bielowicz 2013)

Fig. 3. The content of mercury in the examined coals compared to its content in Polish coal and lignite and its worldwide average content (clark value) in coals and lignite

Zawartość rtęci w badanych próbkach węgla energetycznych jest bardzo zbliżona do średniej zawartości rtęci w polskich węglach kamiennych (opartej na danych z cytowanej literatury) i do średniej światowej zawartości tego pierwiastka w węglach kamiennych.

Takie przedstawienie zawartości pierwiastków ekotoksycznych w węglu nie charakteryzuje jednak w pełni paliwa pod kątem emisji tych zanieczyszczeń do atmosfery. Autorzy pracy (Dziok i in. 2013) proponują prezentację danych dot. zawartości rtęci w węglu z uwzględnieniem potencjału energetycznego paliwa, czyli w odniesieniu do jego kaloryczności. Wyrażone w ten sposób wyniki badań przedstawiono w tabeli 4.

Ze względu na niższe wartości opałowe węgla energetycznych w stosunku do węgla koksowych (tab. 2) różnice pomiędzy zawartością danego pierwiastka w badanych próbkach są jeszcze większe niż przy odniesieniu zawartości danego pierwiastka do jednostkowej masy paliwa. Nawet zawartość miedzi w węglach energetycznych jest większa niż w węglach koksowych. Tak wyrażana zawartość pierwiastków ma bezpośrednie przełożenie na wielkość ich emisji, ponieważ wyższa kaloryczność paliwa będzie powodować jego mniejsze zużycie w procesach spalania, a co za tym idzie – wielkość ich emisji będzie mniejsza.

TABELA 4. Wskaźniki emisji wybranych pierwiastków ekotoksycznych: [a] (BAT – LCP 2016); [b] (Burmistrz i in. 2016); [c] (KOBiZE 2016)

TABLE 4. The emission factors for the selected ecotoxic elements

Parametr		As	Pb	Zn	Cu	Ni	Cr	Hg	
Zawartość pierwiastka odniesiona do wartości opałowej [kg/TJ]	węgle koksowe	0,09	0,26	0,76	0,60	0,78	0,88	0,0028	
	węgle energetyczne	0,24	1,02	2,62	0,70	2,21	2,44	0,0059	
Efektywność systemu oczyszczania spalin [%]		98,85a	99,05a	~99a	~99a	99,75a	99,7a	91,15a	78b
Wskaźnik emisji dla badanych węgla [kg/TJ]	węgle koksowe	0,0010	0,0024	0,0076	0,0060	0,0019	0,0026	0,00025	0,00062
	węgle energetyczne	0,0027	0,0097	0,0262	0,0070	0,0055	0,0073	0,00052	0,00129
Wskaźniki emisji dla sektora produkcji energii elektrycznej [kg/TJ]		0,0013	–	0,0179	0,0070	0,0058	0,0025	0,00150b	0,00150b
Wskaźniki emisji dla sektora produkcji ciepła [kg/TJ] c		0,0102	0,1024	0,4160	0,0576	0,0512	0,0141	0,00640	0,00640

Uwzględniając efektywność systemu oczyszczania spalin, obliczono dla badanych węgla energetycznych i koksowych wskaźniki emisyjne pierwiastków ekotoksycznych i porównano je ze wskaźnikami wykorzystywanymi przez KOBiZE do szacowania wielkości emisji do atmosfery z procesów spalania (tab. 4). Obliczone wskaźniki emisji Cu, Ni i Hg dla badanych węgla energetycznych są bardzo zbliżone do wartości wskaźników wykorzystywanych do szacowania wielkości emisji w sektorze produkcji energii elektrycznej, podczas gdy uzyskane wartości

wskaźników dla As, Zn i Cr są znacznie większe od ich odpowiedników stosowanych w obliczeniach.

W celu wstępnego sprawdzenia, czy badane węgle umożliwiłyby spełnienie nowych norm emisji przeliczono ilość rtęci w węglu na ilość powstałych spalin (przy założeniu: $N^r = 1,5\%$ i $\lambda = 1,2$) nie uwzględniając systemu oczyszczania spalin. Dla badanych węgli energetycznych uzyskano wartości 10,3–89,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0°C; 101,325 kPa), a dla węgla koksowych 3,8–15,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0°C; 101,325 kPa). Jeżeli założymy, że efektywność układu oczyszczania spalin wynosić będzie 72–84% (Burmistrz i in. 2016), to emisja Hg ze spalania węgla energetycznych w najlepszym przypadku będzie równa 1,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0°C; 101,325 kPa), w najgorszym 25,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0°C; 101,325 kPa), przy czym średnio będzie wynosić 7,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0°C; 101,325 kPa). W związku z tym istnieje duże ryzyko, że instalacje spalające badane węgle energetyczne nie będą spełniać norm emisyjnych dla rtęci. Natomiast hipotetyczna emisja Hg w przypadku spalania badanych czystych węgla koksowych po procesie wzbogacania osiągałaby wartość 0,6–4,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0°C; 101,325 kPa) (takie wartości mieszczą się już w granicach normy emisji Hg dla istniejących instalacji o mocy powyżej 50 MW). Oczywiście trudno przypuszczać, aby istniejące elektrownie zawodowe jako paliwo stosowały takie węgle. Z pewnością będą jednak musiały poważnie rozważyć stosowanie paliwa o niższej zawartości rtęci i innych pierwiastków ekotoksycznych, uzyskanego np. poprzez zastosowanie odpowiednich operacji wzbogacania węgla.

Podsumowanie

Zatwierdzone przez Komisję Europejską konkluzje BAT dla dużych obiektów energetycznych wymuszają na polskiej energetyce konieczność modyfikacji procesów spalania węgla kamiennych i brunatnych, głównie poprzez stosowanie nowoczesnych technologii oczyszczania spalin, które umożliwią ograniczenie w znacznym stopniu emisji pierwiastków ekotoksycznych do atmosfery.

Uzyskane wyniki wskazują, że konieczne jest ciągle monitorowanie zawartości pierwiastków ekotoksycznych w stosowanych w energetyce zawodowej węglach kamiennych z uwagi na dużą zmienność koncentracji tych pierwiastków. Ponadto należy poddawać okresowej weryfikacji wskaźniki emisyjne tych pierwiastków w celu uniknięcia znaczących błędów w oszacowaniu wielkości emisji. O ile problematyka emisji rtęci jest już szeroko rozpoznana, to nadal emisja pozostałych pierwiastków ekotoksycznych pozostaje na marginesie.

Obliczona średnia wartość emisji rtęci dla badanych węgla energetycznych 7,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0°C; 101,325 kPa) przekracza wartość dopuszczalną określoną w nowych przepisach dla istniejących instalacji powyżej 300 MW_{th}. Należy podkreślić, że wnioski te oparte są na podstawie przeprowadzonych badań dla pojedynczych partii węgla z różnych kopalń. Niesie to jednak za sobą ryzyko konieczności stosowania węgla o niższej zawartości rtęci, uzyskanych dzięki procesowi ich wzbogacania. Jak wynika z przeprowadzonych badań dla węgla wzbogacanych (w tym

przypadku koksowych) wartość emisji Hg będzie się mieścić w granicach norm dla istniejących instalacji ($< 4 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Aby nie doprowadziło to do wzrostu ceny paliwa, a co za tym idzie – zwiększenia kosztów produkcji energii elektrycznej, niezbędne jest poszukiwanie nowych metod wzbogacania węgla energetycznego – tańszych, a zarazem skutecznych z punktu widzenia ograniczenia emisji pierwiastków ekotoksycznych z procesów spalania tych paliw.

Praca została zrealizowana w ramach prac statutowych AGH nr 11.11.210.373.

Literatura

- BAT-LCP2016 – Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants, Final Draft, June 2016, European Commission.
- BIAŁECKA, B. i PYKA I. 2016. Rtęć w węglu, jako problem globalny i krajowy. [W:] *Rtęć w polskim węglu kamiennym do celów w energetyce i w produktach jego przeróbki*, pod red. Białecka B., Pyka I., Główny Instytut Górnictwa, Katowice, ISBN 978-83-61126-99-7.
- BIELOWICZ, B. 2013. Występowanie wybranych pierwiastków szkodliwych w polskich węglach brunatnych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 29, z. 3, s. 47–59.
- BOJAKOWSKA, I. i LECH, D. 2012. Zróżnicowanie zawartości pierwiastków śladowych w węglach brunatnych złóż Polski. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego* 448, s. 209–214.
- BURMISTRZ i in. 2016 – BURMISTRZ, P., KOGUT, K., MARCZAK, M. i ZWAŹDZIAK, J. 2016. Lignites and sub-bituminous coals combustion in Polish power plants as a source of anthropogenic mercury emission. *Fuel Processing Technology* 152, s. 250–258.
- BURMISTRZ, P. i KOGUT, K. 2016. Rtęć w węglach kamiennych spalanych w polskich elektrowniach i elektrociepłowniach. *Archiwum Górnictwa* Vol. 61, no. 3, s. 473–488.
- CHMIELARZ, A. 2014. Propozycja BAT/BEP w dokumentach roboczych grupy eksperckiej konwencji Minamata w sprawie rtęci. *Rtęć w przemyśle – Konwencja, ograniczanie emisji, technologia*, Warszawa.
- DUFFUS, J.H. 2002. „Heavy metals” – a meaningless term? IUPAC Technical Report, *Pure and Applied Chemistry* Vol. 74, no. 5, s. 793–807.
- Dyrektywa 2010/75/UE – Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 210/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola).
- DZIOK i in. 2013 – DZIOK, T., STRUGAŁA, A. i ROZWADOWSKI, A. 2013. Badanie zawartości rtęci w węglu – uwagi dotyczące sposobu prezentowania wyników. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 16, z. 3, s. 273–285
- DZIOK i in. 2014 – DZIOK, T., STRUGAŁA, A., GÓRECKI, J. i ZIOMBER, S. 2014. Zmiany zawartości rtęci w węglu kamiennym w procesie jego wzbogacania. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 17, z. 4, s. 277–288.
- DZIOK i in. 2015 – DZIOK, T., STRUGAŁA, A., ROZWADOWSKI, A., MACHERZYŃSKI, M. i ZIOMBER, S. – Rtęć w odpadach z procesu wzbogacania węgla kamiennych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 31, z. 1, s. 107–122.
- Dz.U. 2014 poz. 1101 – Ustawa z dnia 11 lipca 2014r. o zmianie ustawy – Prawo ochrony środowiska oraz niektórych innych ustaw.
- EEA – European Environment Agency, Indicator Assessment: Heavy metal emissions. [Online] Dostępne w: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea32-heavy-metal-hm-emissions-1/assessment-6> [Dostęp: 13.07.2017].

- EMEP/EEA 2009 – EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook. EEA Technical report, 9/2009. European Environment Agency, Copenhagen, ISBN 978-92-9213-034-3.
- E-PRTR 2014 – European Pollutant Release and Transfer Register [Online] Dostępne w: <http://prtr.ec.europa.eu> [Dostęp: 13.07.2017].
- GUS 2016 – Ochrona środowiska 2016, Informacje i opracowania statystyczne, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa.
- KETRIS, M.P. i YUDOVICH, Ya.E. 2009. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology* 78, s. 135–148.
- KŁOZY-KARCZMARCZYK, B. i MAZUREK, J. 2013. Badanie zawartości rtęci w węglach przeznaczonych dla odbiorców indywidualnych. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 16, z. 4, s. 151–161.
- KOBiZE 2016 – Poland's Informative Inventory Report 2016, Warszawa.
- Krajowa strategia ograniczania emisji metali ciężkich 2002 – Ministerstwo Środowiska, Warszawa.
- KURUS, K. i BIAŁECKA, B. 2015. Możliwości i ograniczenia redukcji ładunku rtęci na etapie produkcji węgla kamiennego w Polsce. *Systemy wspomagania w Inżynierii Produkcji* z. 3(12), pod red. Molenda M., Hąbek P., s. 90–98.
- LORENZ, U. 2005. Skutki spalania węgla kamiennego dla środowiska przyrodniczego i możliwości ich ograniczania. *Szkola Eksploatacji Podziemnej – Sympozja i Konferencje* nr 64, Kraków, s. 97–112.
- LRTAP 1979 – Konwencja w sprawie transgranicznego przenoszenia zanieczyszczeń powietrza na dalekiej odległości sporządzona w Genewie dnia 13 listopada 1979 r. (Dz. U. z dnia 28 grudnia 1985). Dz.U.85.60.311.
- MAKOWSKA i in. 2014 – MAKOWSKA, D., BYTNAR, K., DZIOK, T. i ROZWADOWSKA, T. 2014. Wpływ procesu wzbogacania na zawartość niektórych metali ciężkich w polskich węglach kamiennych. *Przemysł Chemiczny* t. 93(12), s. 2048–2053.
- MAKOWSKA i in. 2016 – MAKOWSKA, D., STRUGAŁA, A., WIEROŃSKA, F. i WŁODEK, A. 2016. Investigations of the effectiveness of lead disposal from hard coal through the cleaning process, E3S Web of Conferences 10, art. Nr 00117.
- MICHALSKA, A. i BIAŁECKA, B. 2012. Zawartość rtęci w węglu i odpadach górniczych. *Prace Naukowe GIG – Górnictwo i Środowisko* 3/12, s. 73–87.
- MARUSZCZAK, Z. 2017. Wiceminister Tobiszewski o polityce energetycznej państwa: „Górnictwo to główny element bezpieczeństwa energetycznego Polski”, Ministerstwo Energii, Informacje prasowe [Online] Dostępne w: <http://www.me.gov.pl/node/27330> [Dostęp: 13.07.2017].
- PARZENTNY, H.R. i RÓG, L. 2007. Potentially hazardous trace elements in ash from combustion of coals in limnic series (Upper Carboniferous) of the Upper Silesian Coal Basin (USCB). *Górnictwo i Geologia* t. 2, z. 3, s. 81–91.
- Rozporządzenie 166/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 stycznia 2006 r. w sprawie ustanowienia Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń i zmieniający dyrektywę Rady 91/689/EWG i 96/61/WE.
- Rozporządzenie 2014 – Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów z dnia 4 listopada 2014 r., Dz.U. 2014 poz. 1546.
- STRYSZEWSKI, M. 2001 – Metoda eksploatacji selektywnej w odniesieniu do koncepcji i rozmieszczenia pierwiastków toksycznych i promieniotwórczych w węglu brunatnym. [W:] *Monografia – Eksploatacja selektywna węgla brunatnego jako metoda ograniczania szkodliwego oddziaływania na środowisko pierwiastków obecnych w węglu i w produktach jego spalania (na przykładzie KWB Belchatów)*, red. Strykowski M., Katedra Górnictwa Odkrywkowego, Wydział Górniczy, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, ISBN 83-88316-01-X.

- UNEP 2016 – United Nations Environment Programme: Minamata Convention on mercury. [Online] Dostępne w: <http://mercuryconvention.org/> [Dostęp: 13.07.2017].
- 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. 191–202.
- WICHLIŃSKI i in. 2012 – WICHLIŃSKI, M., KOBYLECKI, R. i BIS, Z. 2012. Przegląd metod organiczania emisji rtęci w elektrowniach podczas spalania paliw stałych. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 15, z. 4, s. 151–160.
- WIDAWSKA-KUŚMIERSKA, J. 1981. Występowanie pierwiastków śladowych w polskich węglach kamiennych. *Przegląd Górniczy* nr 7–8, s. 455–459.
- Wskaźniki 2015 – Wskaźniki emisji zanieczyszczeń ze spalania paliw – kotły o nominalnej mocy cieplnej do 5 MW, KOBiZE Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami, Warszawa.

Dorota MAKOWSKA, Faustyna WIEROŃSKA, Tadeusz DZIOK, Andrzej STRUGAŁA

Ecotoxic elements emission from the combustion of solid fuels due to legal regulations

Abstract

Combustion processes, particularly coal and lignite combustion, constitute one of the major anthropogenic sources of emission of ecotoxic elements into the atmosphere. Therefore, not only the emission of greenhouse gases or dust but also atmosphere pollution by harmful elements commonly referred to as „heavy metals” (e.g. mercury, lead, or cadmium) are the subject of an increasingly intense climate policy of the European Union. The paper reviews both the existing EU regulations and domestic regulations related to the emission of ecotoxic elements from the combustion of solid fuels. This issue has become particularly important for the power industry in the context of the BAT conclusions for large combustion plants (LCP) adopted by the European Commission in April 2017. In addition, the most important factors influencing the emission of these pollutants into the atmosphere were identified and characterized. On the basis of literature data and own research, the content of selected ecotoxic elements in domestic coals was analyzed. An attempt was made to assess the impact of the quality of Polish coals on the situation of the domestic energy sector based on this analysis in light of the environmental policy of the EU. The obtained results of emission factors for some ecotoxic elements differ from those used by KOBiZE for the emission estimation. This indicates the need for the continuous monitoring of the ecotoxic elements content in Polish coals and the periodic verification of emission factors of these elements. The mean value of mercury emissions calculated for the examined steam coals was $7.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0°C , $101,325 \text{ kPa}$). Therefore, combustion of the investigated steam coals in existing power plants with a capacity over 300 MWth may result in exceeding the atmospheric emission standards for mercury, which are coming into force, and thus in the need for coal cleaning. The calculated mean values of Hg emission for cleaned coking coals do not exceed the limit values in the new regulations.

KEYWORDS: emission, ecotoxic elements, heavy metals, solid fuels, combustion processes