



Robert ŻMUDA*, Wojciech ADAMCZYK**, Łukasz LELEK*, Sergiusz MANDRELA*,
Magdalena WDOWIN****

Innowacyjna technologia oczyszczania spalin z rtęci jako rozwiązanie sprostania wymogom stawianym przez konkluzje BAT/BREF w polskiej energetyce

STRESZCZENIE: Obowiązująca dyrektywa IED, a co za tym idzie bardzo rygorystyczne wymagania względem rtęci (Hg) stawiane przez BAT/BREF, zmuszają polską energetykę do poszukiwania nowych wydajnych technologii oczyszczania spalin z gazowych jej form. Obecnie żadne z metod pierwotnych ani wtórych usuwania związków Hg w kraju nie jest w stanie sprostać tym restrykcjom. Wymagań tych nie spełniają nawet powszechnie stosowane metody z wykorzystaniem węgla aktywnego modyfikowanego bromem lub jodem czy też nowoczesne metody stosowane w innych krajach wykorzystujące moduły polimerowe. Związane jest to z dużym zanieczyszczeniem rtęcią paliw kopalnych stosowanych w krajowej energetyce. Dlatego też w ramach projektu pt. „Hybrydowe układy adsorpcyjne do redukcji emisji rtęci z zastosowaniem wysokoefektywnych komponentów polimerowych”, akronim HYBREM, podjęte zostały próby zbudowania innowacyjnej linii technologicznej łączącej kilka technik oczyszczania spalin ze szkodliwych związków rtęci. Do budowy instalacji pilotażowej wykorzystano technologie bazujące na modułach polimerowych oraz iniekcji różnych sorbentów stałych. Zaletą budowanej instalacji będzie jej mobilność, przez co może być testowana na różnych obiektach energetycznych. Otrzymane wyniki oczyszczania spalin przy użyciu zaprojektowanej instalacji pilotażowej pozwolą określić czy zbudowany prototyp jest efektywny w każdych warunkach dla polskich elektrowni opalanych węglem. Wiedza na ten temat pozwoli

* Mgr inż. – SBB Energy S.A. r.zmuda@sbbenergy.com, l.lelek@sbbenergy.com, s.madrela@sbbenergy.com

** Dr inż. – Instytut Techniki Ciepłej, Politechnika Śląska, Gliwice; e-mail: wojciech.adamczyk@polsl.pl

*** Mgr inż., **** Dr hab. inż. – Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków, e-mail: wdowin@min-pan.krakow.pl

efektywnie rozwijać technologie przemysłowe pod kątem oczyszczania spalin z rtęci spełniając jednocześnie wymagania stawiane przez konkluzje BAT/BREF.

SŁOWA KLUCZOWE: rtęć, moduły polimerowe, instalacja pilotażowa, sorbenty stałe

Wprowadzenie

Rtęć uznawana jest za jedną z najbardziej niebezpiecznych substancji zanieczyszczających powietrze i pozostałe komponenty środowiska ze względu na dużą lotność, trwałość, bioakumulację, a następnie konwersję do bardzo toksycznego związku, jakim jest metylortęć. W ostatnich latach obawy związane z zanieczyszczeniem środowiska rtęcią miały wpływ na zaostrzenie przepisów dotyczących jej emisji (Burmistrz i in. 2016; Krabbenhoft i Sunderland 2013; Ling i in. 2015; Liu i in. 2010).

Rtęć jest pierwiastkiem przejściowym, należącym do grupy cynkowców (grupa 12 [IIB] układu okresowego pierwiastków). Występuje w stanie ciekłym wyłącznie w temperaturze otoczenia. W temperaturze $-38,8^{\circ}\text{C}$ krzepnie, tworząc plastyczną substancję o jasnym kolorze. Temperatura wrzenia w warunkach normalnych ($p_n = 101,325 \text{ kPa}$, $t_n = 0^{\circ}\text{C}$) to $356,62^{\circ}\text{C}$. Najbardziej toksyczną postacią jest rtęć metaliczna (elementarna), która jest praktycznie nierozpuszczalna w wodzie. Pierwiastek chemiczny rtęci występuje w postaci siedmiu stabilnych izotopów: ^{196}Hg , ^{198}Hg , ^{199}Hg , ^{200}Hg , ^{201}Hg , ^{202}Hg , ^{204}Hg . Jego masa molowa wynosi $200,59 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a gęstość w temperaturze 20°C wynosi $13,546 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (Chmielniak i in. 2010; Galbreath i Zygarlicke 2000; Meij 1994). Wyróżnia się w temperaturze 0°C wysokim ciśnieniem pary ($0,17 \text{ Pa}$), a $0,3 \text{ Pa}$ w temperaturze 25°C (Prestbo i Bloom 1995), co sprawia, że wysokie stężenia par rtęci w powietrzu pojawiają się już w temperaturze otoczenia. Według US EPA (United States Environmental Protection Agency 1997), w temperaturze 24°C stężenie par rtęci jest równe $18 \text{ mg Hg}\cdot\text{m}^{-3}$, z kolei maksymalne dopuszczalne stężenie (MAC – *Maximum Allowable Concentration*) wynosi zaledwie $0,025 \text{ mg Hg}\cdot\text{m}^{-3}$ (US EPA 1998).

W procesach spalania paliw kopalnych (głównie węgla brunatnego i kamiennego) rtęć jest emitowana w postaci gazowej m.in. w formie elementarnej Hg^0 , ale też jako dwuwartościowe jony Hg^{2+} lub cząsteczki stałe, rtęci zaadsorbowanej na emitowanych pyłach. Jej ilość zaadsorbowana na cząstkach popiołu waha się od 5 do 10% całkowitej jej ilości uwalnianej podczas procesów spalania. Pozostałe 90–95% stanowi rtęć w postaci gazowej. Najniebezpieczniejszą i trwałą formą rtęci jest rtęć elementarna Hg^0 , co wiąże się z jej długim czasem pobytu w atmosferze (od sześciu miesięcy do dwóch lat) oraz przenoszeniem na setki kilometrów od źródła emisji. Kolejnym problemem jest nierozpuszczalność rtęci w wodzie, przez co dotychczasowe metody jej usuwania ze spalin nie sprawdzają się (Galbreath i Zygarlicke 2000). Pozostałe formy rtęci (tj. utleniona gazowa rtęć dwuwartościowa Hg^{2+}) mogą reagować z cząstkami popiołów, tworząc jej stałą postać. Te dwie formy, w porównaniu z rtęcią elementarną, skutecznie są

usuwane ze strumienia spalin konwencjonalnymi metodami oczyszczania (mokre odsiarczanie spalin lub filtry workowe). Natomiast gazowa forma Hg^{2+} utrzymuje się w atmosferze od kilku dni do kilku tygodni (Agarwal i Stenger 2007; Senior i in. 2000; Sloss i Smith 2000; Wang i in. 2003; Xu i in. 2003).

Głównymi antropogenicznymi źródłami rtęci jest przemysł związany z wykorzystaniem paliw kopalnych, tj. spalaniem węgla w celu wytwarzania energii i ciepła sieciowego (Guo i in. 2007; Romanov i in. 2012; Sakulpitakphon i in. 2000), ropy naftowej oraz jej pochodnych (Wilhelm 2001; Wilhelm i in. 2007), a także gazu ziemnego i syntezowego (Abbas i in. 2016; Han i in. 2012). Emisja z tych źródeł stanowi ponad 25% globalnej emisji rtęci (Seneviratne i in. 2007; UNEP 2013).

Polska w 2005 r., według danych statystycznych, zajmowała czwarte miejsce w Europie pod względem wielkości emisji rtęci do powietrza ze źródeł antropogenicznych (Pacyna i in. 2006, 2007, 2008a). Związane było to m.in. z dużą zawartością tego pierwiastka w paliwach kopalnych wykorzystywanych w sektorze energetycznym. Zawartość rtęci w węglach (brunatnych i kamiennych) jest zmienna, a jej zachowanie w trakcie spalania tych paliw złożone. Zawartość rtęci dla wybranych próbek węgla kamiennego oznaczona w roku 2017 przez ENERGOPOMIAR oscyluje w zakresie 0,04–0,24 mg/kg, a średnia wartość znajduje się na poziomie 0,11 mg/kg. Z kolei badania węgla brunatnych pokazały wyższe zawartości rtęci, które wynosiły od 0,02 do 1,31 mg/kg (Elektroenergetyka i przemysł online). Według analiz literaturowych przedstawionych przez Burmistrza i in. (2014) w polskim węglu kamiennym średnia zawartość rtęci (w stanie roboczym) waha się w granicach 25–300 ppb, a w węglu brunatnym 100–450 ppb. Natomiast raportowana na podstawie nowych wartości wskaźników emisja Polski w 2010 r. wyniosła 10 115,8 kg rtęci, a w 2011 r. 10 020,1 kg (KOBiZE... 2013; Krajowy bilans... 2013).

Dyrektywa IED (Dyrektywa 2010) wprowadzona w 2016 r. określa nowe normy dla emisji SO_2 , NO_x oraz pyłów, a dodatkowo dla rtęci (w źródłach opalanych węglem) wymaga corocznych pomiarów jej całkowitej emisji. W 2017 roku dokument ten został zaktualizowany i zaostroża kryteria emisji, w tym głównie dla bloków spalających węgiel kamienny i brunatny. W przypadku emisji rtęci normy określono na następujących poziomach dla węgla kamiennego:

- ◆ 1–3 $\mu g/Nm^3$ dla nowych instalacji o mocy do 300 MWt,
- ◆ 1–9 $\mu g/Nm^3$ dla istniejących instalacji o mocy do 300 MWt,
- ◆ 1–2 $\mu g/Nm^3$ dla nowych instalacji o mocy powyżej 300 MWt,
- ◆ 1–4 $\mu g/Nm^3$ dla istniejących instalacji o mocy powyżej 300 MWt.

Normy dla węgla brunatnego wynoszą:

- ◆ 1–5 $\mu g/Nm^3$ dla nowych instalacji o mocy do 300 MWt,
- ◆ 1–10 $\mu g/Nm^3$ dla istniejących instalacji o mocy do 300 MWt,
- ◆ 1–4 $\mu g/Nm^3$ dla nowych instalacji o mocy powyżej 300 MWt,
- ◆ 1–7 $\mu g/Nm^3$ dla istniejących instalacji o mocy powyżej 300 MWt.

Celem artykułu jest przedstawienie innowacyjnej technologii do oczyszczania spalin z gazowych form rtęci, która ma na celu spełnić wymagania stawiane w dyrektywach unijnych. Proponowana technologia opracowywana jest w ramach projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój, działania

1.2. pt. „Hybrydowe układy adsorpcyjne do redukcji emisji rtęci z zastosowaniem wysokoefektywnych komponentów polimerowych”.

1. Aktualnie stosowane metody usuwania rtęci w zakładach energetycznych

Wyróżnia się dwie zasadnicze grupy metod ograniczania emisji rtęci (Pacyna i in. 2010; Wichliński i in. 2012): metody pierwotne polegające na usuwaniu rtęci jeszcze przed procesem spalania (*pre-combustion*) oraz metody wtórne odbywające się po procesie spalania (*post-combustion*). Stosuje się również metodę wstępną (usuwanie rtęci w procesie obróbki paliwa – *pretreatment*; Pacyna i in. 2008b; Panasiuk i in. 2010).

Metody wstępne polegają na odpowiedniej obróbce węgla przed spaleniem w celu uzyskania niższej emisji rtęci oraz CO₂ (Pacyna i in. 2008b; Panasiuk i in. 2009; Wichliński i in. 2012). W skład metod wstępnych wchodzi takie techniki jak:

- ◆ selektywna eksploracja – wydobywanie węgla o niskiej zawartości rtęci;
- ◆ komponowanie mieszanek węglowych poprzez dobór węgla o niskiej zawartości rtęci, co pozwala uzyskać jej mniejsze stężenie w spalinach, a więc potencjalnie mniejszą emisję szkodliwego związku do atmosfery, lub zwiększenie udziału paliw gazowych i olejów opałowych albo paliw alternatywnych w stosunku do paliw kopalnych (biopaliwa i wodoru);
- ◆ wzbogacanie węgla – usunięcie z węgla nie tylko popiołu, ale również rtęci występującej w pyrycie);
- ◆ obróbka termiczna węgla odbywa się w odpowiednio wysokiej temperaturze, która pozwala na usunięcie jak największej ilości rtęci, ale jednocześnie tak, aby nie spowodować znaczącego pogorszenia się jakości węgla jako paliwa (rtęć elementarna zaczyna uwalniać się w temperaturze 150°C, HgCl₂ i inne związki organiczne 150–250°C, HgS i związki rtęci z krzemem w przedziale 250–400°C, a związki rtęci z pirytem 400–600°C).

Metody pierwotne (*primary*) pozwalające na ograniczenie emisji szkodliwych związków nie tylko metali ciężkich polegają na doborze odpowiedniego procesu spalania oraz jego parametrów (Pacyna i in. 2008b) takich jak spalanie węgla w złożu fluidalnym oraz stosowanie palników niskoemisyjnych NO_x. Spalanie w złożu fluidalnym pozwala na wydłużenie czasu kontaktu spalin z materiałem złoża. W konsekwencji dzięki procesowi ścierania oraz pękania i tworzeniu cząstek pyłu o drobniejszych rozmiarach, możliwa jest efektywna kondensacja rtęci gazowej.

Metody wtórne usuwania rtęci (*post-combustion*), polegają na oczyszczaniu spalin powstałych w wyniku spalania paliwa w komorze paleniskowej. W tym celu najczęściej stosuje się węgiel aktywowany, którego skuteczność usuwania związków rtęci zależy od powierzchni właściwej sorbentu, wielkości porów, stężenia par rtęci, jej rodzaju (rtęć elementarna Hg⁰ czy utleniona Hg²⁺), temperatury spalin i ich składu (Sloss 2008).

W metodach wtórnych oczyszczania gazów wylotowych z rtęci najprostsze jest wtryskiwanie węgla aktywowanego w postaci pyłu (PAC – *Powdered Active Carbons*) do ciągu spalinowego za kotłem, częściej przed elektrofiltrem. Węgiel aktywowany może być podawany również przed obrotowym podgrzewaczem powietrza. Zaadsorbowana na nim rtęć usuwana jest w elektrofiltrze. Skuteczność tej metody wynosi nawet 98% (Wichliński i in. 2012) i zależy od: specjacji rtęci w spalinach (Hg^{2+} bardzo dobrze adsorbuje się na powierzchni sorbentów, z kolei Hg^0 praktycznie nie ulega adsorpcji), temperatury spalin (im wyższa temperatura, tym niższy efekt sorpcji), składu spalin, wielkości dawki sorbentu (stosunek atomowy C:Hg), stopnia wymieszania sorbentu w spalinach, czasu kontaktu sorbentu ze spalinami, jak również skuteczności urządzeń odpylających, w których wydzielany jest sorbent (Bujny i in. 2012; Bustard i in. 2004; Olson i in. 2009). Dużą zaletą tego procesu jest łatwość jego przeprowadzenia, ponieważ nie wymaga dobudowy dodatkowych urządzeń przykotłowych do instalacji. Utrudnieniem jest to, że w elektrofiltrze wychwytywany jest wraz z popiołem lotnym węgiel aktywny z zaadsorbowaną rtęcią. Powstały popiół jest wobec tego zanieczyszczony rtęcią, co zwiększa koszt jego składowania oraz utrudnia jego wykorzystanie (Wichliński i in. 2012). W tego typu systemach rozważana jest również opcja iniekcji sorbentu za elektrofiltrem. Instaluje się w takim przypadku układ dozowania sorbentu oraz zabudowuje filtr workowy do odpylania spalin z cząstek sorbentu.

Wśród sposobów usuwania rtęci testuje się również technologię CFBA (*Circulating Fluidized Bed Adsorber*), która pozwala wydłużyć czas sorpcji, przy mniejszym zużyciu sorbentu i osiągnąć większą skuteczność sorpcji rtęci na sorbencie i cząstkach popiołu lotnego dzięki schłodzeniu gazów spalinowych (Yudovich i Kertis 2005).

Innymi metodami wtórnymi są m.in. (Wichliński i in. 2012):

- ◆ Technologia TOXECONTMII, która polega na wprowadzeniu adsorbentu do przedostatniej sekcji elektrofiltru, co ma zapobiec zanieczyszczeniu popiołu lotnego przez zaadsorbowaną rtęć oraz nieprzereagowany sorbent, umożliwiając jego gospodarcze wykorzystanie na dotychczasowych zasadach;
- ◆ Tzw. *Thief process* polegający na pobieraniu z komory paleniskowej węgla do adsorbenta; częściowo spalony węgiel, po krótkim przebywaniu w komorze paleniskowej wyprowadzany jest z kotła w sposób ciągły i wtryskiwany do ciągu spalinowego przed elektrofiltrem, gdzie może być wykorzystany jako stacjonarne wypełnienie złoża, powodując utlenienie rtęci Hg^0 do Hg^{2+} ; skuteczność tego procesu dochodzi do 75% przy temperaturze 140°C.

Do metod wtórnych redukcji emisji rtęci, pośrednio oczyszczających spaliny z jej związków, zalicza się stosowanie odpylaczy elektrostatycznych (ESP – *Electrostatic Precipitators*), które są w stanie zatrzymać do 30% Hg, technologie mokrego odsiarczania (FGD – *Flue Gas Desulfurization*) o skuteczności od 30 do 90% i węglowe złoża filtracyjne (*Carbon Filter Bed*), mogące zatrzymywać do 90% Hg.

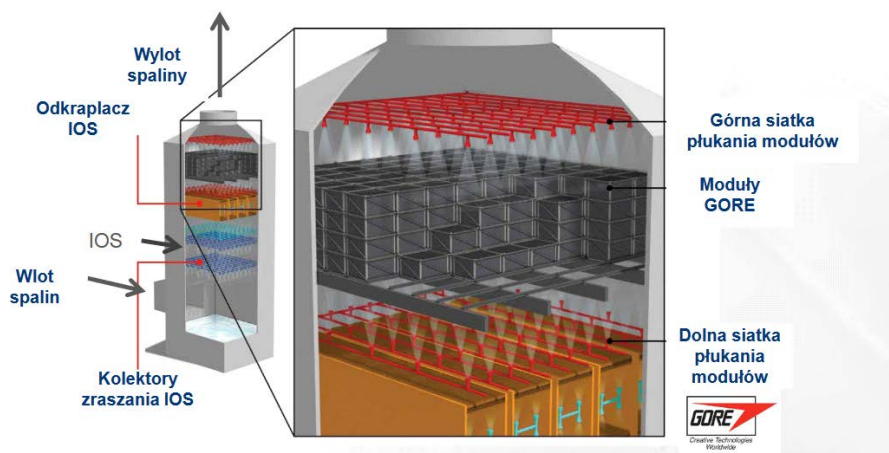
Inny podział metod usuwania rtęci wyróżnia metody pasywne i aktywne. Metody pasywne polegają na pozbywaniu się rtęci pośrednio podczas usuwania innych zanieczyszczeń z węgla lub gazów wylotowych. Do metod pasywnych zalicza się: wydzielanie pyłu w elektrofiltrze lub w filtrach tkaninowych, katalityczną selektywną redukcję tlenków azotu, usuwanie rtęci w procesie odsiarczania spalin. Skuteczność tych metod w ograniczeniu emisji rtęci waha się od 10 do

90%, w zależności od rodzaju spalanego węgla i dodatku (w niektórych przypadkach) biomasy, oraz rodzaju stosowanych urządzeń zainstalowanych w ciągu spalinowym elektrowni do oczyszczania gazów (Bujny i in. 2012; Pavlish i in. 2010; Sloss 2008; Wichliński i in. 2012). Z kolei metody aktywne to grupa metod i procesów, których głównym celem jest obniżenie emisji rtęci do atmosfery, a ich skuteczność często osiąga ponad 90% (Clark 2014). Do nich zalicza się m.in. wzbogacanie węgla, dodawanie halogenków do spalanego węgla, komponowanie mieszanek węglowych, iniekcja sorbentów pylistych (Bujny i in. 2012).

Poza omawianymi powyżej technikami usuwania rtęci innowacyjną metodą jest technologia zaproponowana przez firmę GORE (System kontroli rtęci... 2015), stanowiącą alternatywę dla starszej technologii wtrysku węgla aktywowanego (rys.1). Technologia ta polega na adsorpcji rtęci w stanie (Hg^0) i związanej chemicznie (Hg^{+2}) na powierzchni modułów adsorpcyjnych, opartych na strukturze kompozytu polimeru ekspandowanego politetrafluoroetylowego (ePTFE).

Moduły są zabudowywane w mokrej instalacji odsiarczania spalin (IOS – rys. 1). Zaletą tej technologii jest fakt, iż adsorpcja rtęci przez moduły rozwiązuje problem obecności węgla aktywnego w popiele lub gipsie (Żmuda 2016).

SBB ENERGY Aplikacja modułów GORE w instalacji mokrego odsiarczania



Rys. 1. Zabudowa modułów GORE w instalacji mokrego odsiarczania (Żmuda 2016)

Fig. 1. Installing GORE modules in the wet desulfurization system

Katalityczne właściwości modułów pozwalają na równoczesne utlenienie bezwodnika kwasu SO_2^{2-} do SO_3^{2-} . Powstały na powierzchni modułów polimerowych kwas siarkowy, dzięki właściwościom hydrofobowym polimeru, spływa po jego powierzchni i jest neutralizowany w absorberze w obecności reagenta stosowanego do odsiarczania, bazującego na produktach wapiennych. Technologia ePTFE daje zatem nie tylko możliwość usuwania rtęci, ale i poprawę

skuteczności odsiarczania, co jest dodatkowym atutem z uwagi na coraz bardziej restrykcyjne rozporządzenia dotyczące poziomów redukcji tych zanieczyszczeń¹. Obecnie tego typu moduły stosowane są w instalacji mokrego odsiarczania elektrowni Fort Martin (560 MWt) (*Gore*). Prowadzone tam testy i badania potwierdzają dużą skuteczność modułów zarówno do redukcji rtęci, jak i związków siarki.

Również w Polsce, na terenie elektrowni Łaziska została zbudowana w ramach współpracy TAURON i AGH demonstracyjna instalacja usuwania rtęci ze spalin. Instalację to wykonano poprzez zastosowanie kilku węzłów obejmujących: (a) elektrofiltr zasilany gazami spalinowymi opuszczającymi kocioł z paleniskiem pyłowym, (b) zbiornik (silos) o pojemności około 1 m³, w którym gromadzony jest pylisty sorbent, (c) układ dozowania sorbentu w dwóch wariantach: przed elektrofiltrem lub za elektrofiltrem, (d) filtr tkaninowy, w którym jest wydzielany sorbent w przypadku jego dozowania do gazów spalinowych po elektrofiltrze, (e) wentylator ciągu, który zasysa spaliny z kanału spalin poprzez elektrofiltr i filtr tkaninowy, a następnie zatłacza ponownie do głównego kanału spalin, oraz (f) stacja operatorska w kontenerze technicznym, która umożliwia wizualizację stanu pomiarowego i archiwizację wyników pomiarów. W technologii tej celem obniżenia wysokich kosztów usuwania rtęci ze spalin metodą iniekcji pylistych węgli aktywnych zastosowano pył koksowy jako sorbentu (*Burmistrz i in. 2014*).

2. Innowacyjna instalacja usuwania rtęci ze spalin

Problemem w polskiej i europejskiej, ale również światowej energetyce jest to, że wykorzystywane do produkcji energii paliwa kopalne (węgiel kamienny i brunatny) posiadają bardzo zróżnicowane zawartości rtęci (wg różnych źródeł w polskich węglach 85–350 ppb (*Dziok i in. 2013*) w USA według Meij i in. 2002 140 ppb). Wiąże się to z dużym zróżnicowaniem emisji tego pierwiastka do atmosfery w wyniku spalania paliw kopalnych, w zależności od spalanej mieszanki paliwowej. Obecnie komercyjnie stosowane technologie zarówno pierwotne jak i wtórne nie są na tyle skuteczne aby sprostać nowym wymogom stawianym przez BREF/BAT i konieczne jest poszukiwanie nowych, wysokosprawnych rozwiązań.

W projekcie realizowanym wspólnie przez firmę SBB Energy S.A. i ZE PAK S.A. – Elektrownia Pątnów S.A., współfinansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju pt. „Hybrydowe układy adsorpcyjne do redukcji emisji rtęci z zastosowaniem wysokoefektywnych komponentów polimerowych”, akronim HYBREM, budowana jest innowacyjna, wysokosprawna instalacja pilotażowa do oczyszczania spalin z gazowych form rtęci. Zabudowę instalacji pilotażowej na kanale spalinowym tuż przed emiterem przedstawia rysunek 2. Takie umiejscowienie

¹ Decyzja wykonawcza Komisji (UE) 2017/1442 z dnia 31 lipca 2017 r. ustanawiająca konkluzje dotyczące najlepszych dostępnych technik (BAT) w odniesieniu do dużych obiektów energetycznego spalania zgodnie z dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE (notyfikowana jako dokument nr C(2017) 5225).

wienie instalacji pozwoli uzyskać warunki zbliżone do tych panujących w instalacji IOS, w której docelowo moduły będą zabudowywane. Instalacja będzie połączeniem obecnie istniejących rozwiązań wykorzystując wydajne moduły polimerowe oraz system iniekcji sorbentów stałych. Zaletą instalacji będzie jej mobilność, co umożliwi przenoszenie jej i testowanie na różnych blokach energetycznych. Otrzymane wyniki testów pozwolą ustalić zakres jej wydajności w zależności od zmiennych parametrów takich jak zawartość rtęci w spalanej paliwie, udział SO_2 w spalinach kotłowych, zawartości tlenu oraz pyłu w spalanej paliwie. Innowacyjność instalacji polega przede wszystkim na połączeniu dwóch technologii, czego nie stosuje się nigdzie na świecie, a także jej mobilność.



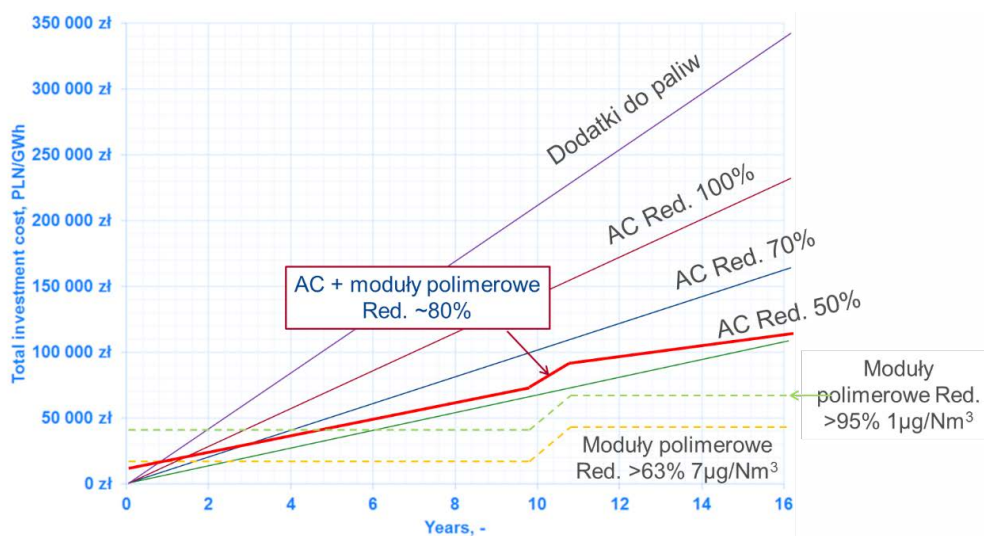
Rys. 2. Uproszczony schemat planowanej instalacji pilotażowej

Fig. 2. Simplified scheme of the planned pilot installation

Instalację stanowić będzie kilka głównych elementów: układ spalin, kolektory, wentylator spalin, układ wtrysku, układ ścieków. Instalacja, z uwagi na to, że stanowić ma mobilny system do badań na różnych obiektach energetycznych, przystosowana będzie do testów na strumieniu gazów spalinowych $5000 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Stężenie rtęci w postaci gazowej na wlocie do instalacji będzie w zależności od testowanego bloku energetycznego w zakresie od 0 do $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ USR. Po uruchomieniu pierwszych testów oczyszczania spalin na zbudowanej instalacji określone zostaną specjacje rtęci przy wlocie i wylocie oraz formy, w jakich akumuluje się rtęć na zaproponowanych w instalacji sorbentach. Określone zostaną również sposoby regeneracji materiału sorpcyjnego i sposoby utylizacji otrzymanego zużytego sorbentu. Rtęć zostanie związana w strukturze materiału

i będzie tam gromadzona do czasu nasycenia się modułów – obliczeniowy czas – 10 lat, po czym moduły będą utylizowane poprzez kapsułowanie bądź regenerowane w procesie pirolizy.

Dla planowanego przedsięwzięcia obliczone zostały koszty inwestycyjne przedstawione schematycznie (rys. 3). Koszty dla instalacji hybrydowej porównano do kosztów innych rozwiązań redukcji rtęci, tj. dodatków do paliw, różnych rodzajów węgla aktywnych i modułów polimerowych. Z rysunku 3 wnioskować zatem można, że zastosowanie tego typu technologii będzie nie tylko wydajne ale też biorąc pod uwagę długoterminowe jej funkcjonowanie może przynieść korzyści finansowe.



Rys. 3. Koszty poniesione przy dodatkowych zabiegach pozwalających na ograniczenie emisji Hg

Fig. 3. Costs incurred for additional treatments to reduce Hg emissions

Podsumowanie i wnioski

Wymogi stawiane w dyrektywie IED zmuszają operatorów bloków energetycznych dostosowywania ich do ściśle określonych norm. Według planowanej nowelizacji rozporządzenia poziom dozwolonej emisji rtęci ma dążyć do wartości poniżej $1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ dla bloków, których moc cieplna przekracza 300 MWt. Osiągnięcie tak niskiego poziomu może zostać spełnione poprzez zastosowanie wtórnych metod ograniczania emisji (Żmuda 2016).

W ramach realizowanego projektu zaproponowana została instalacja łącząca ze sobą dwie technologie, tj. bazującą na modułach polimerowych oraz systemem wtrysku sorbentów stałych.

Wstępne ewaluacje takiego rozwiązania pozwoliły stwierdzić, że zaproponowana technologia sprostą wymogom stawianym przez konkluzje BAT/ BREF. Ponadto rozwiązanie hybrydowe

instalacji umożliwi znacznie ograniczyć całkowity koszt inwestycji (CAPEX) oraz koszt utrzymania i eksploatacji (OPEX) w porównaniu do typowych rozwiązań stosowanych na rynku.

Praca finansowana przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu HYBREM, nr umowy POIR.01.02.00-00-0198.

Literatura

- ABBAS, T. i in. 2016. Mercury capture from natural gas by carbon supported ionic liquids: Synthesis, evaluation and molecular mechanism. *Fuel* 177, s. 296–303.
- BUJNY i in. 2012 – BUJNY, M., BURMISTRZ, P., GRUSZKA S., JANICKI W., KOGUTT K. i STRUGAŁA, A., 2012. Instalacja demonstracyjna do monitorowania i redukcji emisji rtęci ze spalania węgla kamiennego w kotłach pyłowych. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 15, z. 4, s. 161–174.
- BURMISTRZ i in. 2014 – BURMISTRZ P., CZEPIRSKI L., KOGUT K. i STRUGAŁA, A. 2014. Usuwanie rtęci z gazów spalinowych. Instalacja demonstracyjna oparta na iniekcji sorbentów pylistych. *Przemysł Chemiczny* 93/12, s. 2015–2019.
- BURMISTRZ i in. 2016 – BURMISTRZ, P., KOGUT, K., MARCZAK, M. i ZWOŹDZIAK, J. 2016. Lignites and subbituminous coals combustion in Polish power plants as a source of anthropogenic mercury emission. *Fuel Process. Technol.* 152, s. 250–258.
- BUSTARD i in. 2004 – BUSTARD, J., DURHAM, M., STARNES, T., LINDSEY, CH., MARTIN, C., SCHLAGER, R. i BALDREY, K., 2004. Full-scale Evaluation of Sorbent Injection for Mercury Control on Coal-fired Power Plants. *Fuel Process. Technol.* 85(6–7), s. 549–562.
- CHMIELNIAK i in. 2010 – CHMIELNIAK, T., GLÓD, K., MISZTAŁ, E. i KOPCZYŃSKI, M. 2010. Mercury Emission from Coal-fired Power Plants. *Przem. Chem.* 89(6), s. 775–778.
- CLARK, H.L. 2014. Methods for Reducing Mercury Emissions from Coal Combustion. [W:] *Mercury As a Coal Combustion Pollutant* Gołaś J., Strugała A. Red. AGH University of Science and Technology Kraków, Poland, s. 152.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/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. Badania zawartości rtęci w węglu – uwagi dotyczące sposobu prezentacji wyników. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 16, z. 3, s. 273–285.
- GALBREATH, K.C. i ZYGARLICHE, Ch.J. 2000. Mercury Transformation in Coal Combustion Flue Gas. *Fuel Process. Technol.* 65–66, s. 289–310.
- Gore [Online] Dostępne w: www.gore.com [Dostęp: 18.07.2017].
- GUO, X., ZHENG, C.-G. i XU, M. 2007. Characterization of Mercury Emissions from a Coal-Fired Power Plant. *Energy & Fuels* 21(2), s. 898–902.
- HAN, L. i in. 2012. Palladium–Iron Bimetal Sorbents for Simultaneous Capture of Hydrogen Sulfide and Mercury from Simulated Syngas. *Energy & Fuels* 26(3), s. 1638–1644.
- Energetyka i przemysł online [Online] Dostępne w: <http://eip-online.pl/paliwa-w-energetyce-emisja-rtęci-wymagania-bat/> [Dostęp: 02.07.2017].
- KOBiZE, Poland’s informative inventory report 2013, 2013.
- KRABBENHOFT, D.P. i SUNDERLAND, E.M. 2013. Global change and mercury. *Science* 341, s. 1457–1458.

- Krajowy bilans emisji SO₂, NO_x, CO, NH₃, NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 2010–2011 w układzie klasyfikacji SNAP. Raport syntetyczny, KOBiZE, Warszawa 2013.
- LING i in. 2015 – LING, L., FAN, M., WANG, B. i ZHANG, R. 2015. Application of computational chemistry in understanding the mechanisms of mercury removal technologies: a review. *Energy Environ. Sci.* 8, s. 3109–3133.
- LIU i in. 2010 – LIU, Y., BISSON, T.M., YANG, H. i XU, Z. 2010. Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up. *Fuel Process. Technol.* 91, s. 1175–1197.
- MEIJ, R. 1994. Trace Element Behavior in Coal-fired Power Plants. *Fuel Process. Technol.* 39, s. 199–217.
- MEIJ i in. 2002 – MEIJ, R., VREDENBREGT, L.H.J. i WINKEL, H. 2002. The fate and behavior of mercury in coal-fire power plants. *Journal Air & Waste Management Association* t. 52, s. 912–917.
- OLSON i in. 2009 – OLSON, E.S., AZENKENG, A., LAUMB, J.D., JENSEN, R.R., BENSON, S.A. i HOFFMANN, M.R. 2009. New Developments in the Theory and Modeling of Mercury Oxidation and Binding on Activated Carbons in Flue Gas. *Fuel Process. Technol.* 90(11), s. 1360–1363.
- PACYNA i in. 2006 – PACYNA, E.G., PACYNA, J.M., FUDAŁA, J., STRZELECKA-JASTRZĄB, E., HŁAWICZKA, S. i PANASIUK, D., 2006. Mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe in 2000 and their scenarios until 2020. *Sci. Total Environ.* 370, s. 147–156.
- PACYNA i in. 2007 – PACYNA, E.G., PACYNA, J.M., FUDAŁA, J., STRZELECKA-JASTRZĄB, E., HŁAWICZKA, S., PANASIUK, D., NITTER, S., PREGGER, T., PFEIFFER, H. i FRIEDRICH, R. 2007. Current and future emissions of selected heavy metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe. *Atmos. Environ.* 41, s. 8557–8566.
- PACYNA i in. 2008a – PACYNA, J.M., SUNDSETH, K., PACYNA, E.G., MUNTHE, J., BELHAJ, M., ASTROM, S., PANASIUK, D. i GŁODEK, A. 2008a. *UNEP Report on A general qualitative assessment of the potential costs and benefits associated with each of the strategic objectives set out in Annex 1 of the report of the first meeting of the Open Ended Working Group.* UNEP-CBA Report, Kjeller [Online] Dostępne w: http://www.chem.unep.ch/mercury/OEWG2/documents/e52/English/OEWG_2_5_add_1.doc [Dostęp: 1.08.2017].
- PACYNA i in. 2008b – PACYNA, J.M., SUNDSETH, K., PACYNA, E.G., MUNTHE, J., BELHAJ, M., ASTROM, S., PANASIUK, D. i GŁODEK, A. 2008b. *Socio-economic costs of continuing the status-quo of mercury pollution* GLOCBA-SE Report, Nordic Council of Ministers, TemaNord 2008:580, Copenhagen, [Online] Dostępne w: <http://www.norden.org/no/publikasjoner/publikasjoner/2008-580> [Dostęp: 18.08.2017].
- PACYNA i in. 2010 – PACYNA, J.M., SUNDSETH, K. i PACYNA, E.G. 2010. An assessment of costs and benefits associated with mercury emission reductions from major anthropogenic sources. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 60, s. 302–315.
- PANASIUK i in. 2009 – PANASIUK, D., PACYNA, J.M., GŁODEK, A., PACYNA, E.G., SEBESTA, L. i RUTKOWSKI, T. 2009. *Szacowanie kosztów zanieczyszczenia rtęcią dla scenariusza status-quo.* raport MERCOPOL etap I, Katowice.
- PAVLISH i in. 2010 – PAVLISH, J.H., HAMRE, L.L. i ZHUANG, Y. 2010. Mercury Control Technologies for Coal Combustion and Gasification Systems. *Fuel* 89, s. 838–847.
- PRESTBO, R.M. i BLOOM, N.S. 1995. Mercury Speciation Adsorption (MESA) Method for Combustion Flue Gas – Methodology, Artifacts, Intercomparison and Atmospheric Implications. *Water, Air, and Soil Pollution* 80, s. 145–158.
- ROMANOV i in. 2012 – ROMANOV, A., SLOSS, L. i JOZEWICZ, W. 2012. Mercury Emissions from the Coal-Fired Energy Generation Sector of the Russian Federation. *Energy & Fuels* 26(8), s. 4647–4654.
- SAKULPITAKPHON, T. i in. 2000. Mercury Capture by Fly Ash: Study of the Combustion of a High-Mercury Coal at a Utility Boiler. *Energy & Fuels* 2000. 14(3), s. 727–733.
- SENEVIRATNE, H.R. i in. 2007. Ranking Low Cost Sorbents for Mercury Capture from Simulated Flue Gases. *Energy & Fuels* 21(6), s. 3249–3258.

- 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 Process. Technol.* 63(2–3), s. 197–213.
- SLOSS, L. 2008. *Economics of mercury control*. CCC/134, s. 60.
- SLOSS, L. i SMITHI, M. 2000. *Trace element emissions*. IEA Coal Research.
- System Kontroli Emisji Rtęci GORE™ dla obiektów energetycznych opalanych węglem (2015).
- UNEP, Global Mercury Assessment 2013: Sources, emissions, releases, and environmental transport [On-line] Dostępne w: <http://www.unep.org> [Dostęp: 20.04.2016].
- US EPA: A Study of Hazardous Air Pollutant Emissions from Electric Utility Steam Generating Units: Final Report to Congress. EPA-453/R-98-004a, US EPA Office of Air Quality Planning and Standards, US Government Printing Office, Washington 1998.
- WANG i in. 2003 – WANG, J., CLEMENTS, B. i ZANGANEH, K. 2003. An interpretation of flu-gas mercury speciation data from a kinetic point of view. *Fuel* 82(8), s. 1009–1011.
- WICHLIŃSKI 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, s. 151–160.
- WILHELM, S.M. 2001. Estimate of Mercury Emissions to the Atmosphere from Petroleum. *Environmental Science & Technology* 35(24), s. 4704–4710.
- WILHELM, S.M. et al. 2007. Mercury in Crude Oil Processed in the United States (2004). *Environmental Science & Technology* 41(13), s. 4509–4514.
- XU i in. 2003 – XU, M., QIAO, Y., ZHENG, C., LI, L. i LIU, J. 2003. Modeling of homogenous mercury speciation using detailed chemical kinetics. *Comust. Flame* 132(1–2), s. 208–218.
- YUDOVICH, Y.A. i KETRIS, M.P. 2005. Mercury in Coal. *Int. J. Coal Geol.* 62(3), s. 107–165.
- ŻMUDA, R. 2016. Wpływ instalacji do ograniczania emisji rtęci w spalinach na jakość UPS. *Materiały konferencyjne z konferencji pt. „Popioły z energetyki”* Zakopane, 19–21 październik 2016.

Robert ŻMUDA, Wojciech ADAMCZYK, Łukasz LELEK, Sergiusz MANDRELA,
Magdalena WDOWNIN

Innovative technology for the treatment of exhaust gas from mercury as a solution to meet the requirements of the BAT/BREF conclusions in the Polish power industry

Abstract

The current IED directive, and therefore very stringent requirements for mercury pollution included in BAT/BREF, are forcing the Polish power industry to seek new efficient gas purification technologies from the gaseous form of mercury. At present, none of the primary or secondary methods of removing Hg compounds in the country are able to meet these restrictions, even commonly used methods using bromine or iodine-modified activated carbon, or modern methods used in other countries for example polymer mo-

dules. This is due to high levels of mercury contamination of fossil fuels used in the national power industry. Hence, the project titled: "Hybrid Adsorption Systems for Reducing Mercury Emissions Using High Effective Polymer Components", acronym HYBREM, has attempted to build an innovative technical line that combines several techniques for the treatment of exhaust gases from harmful mercury compounds. The used technology is based on polymer modules and the injection of various solid sorbents. The advantage of the built-in installation will be its mobility, which can be tested on a variety of power plants. The obtained results of the flue gas purification by means of the designed pilot installation will determine whether the constructed prototype is effective under all conditions of Polish coal-fired power plants. Knowledge of this issue will enable the efficient development of industrial technologies for the purification of flue gas from mercury simultaneously meeting the requirements of the BAT/BREF conclusions

KEYWORDS: mercury, polymer modules, pilot installation, solid sorbents

