

Redukcja emisji rtęci do środowiska – wybrane problemy w świetle badań laboratoryjnych i przemysłowych

Streszczenie

W niniejszej monografii podjęto temat redukcji emisji rtęci do środowiska naturalnego, ze szczególnym uwzględnieniem energetyki węglowej. Temat jest ważny ze względów środowiskowych, zdrowotnych, a także polskiego bezpieczeństwa energetycznego, w związku z zaostrzającymi się w Unii Europejskiej i na świecie wymogami dotyczącymi emisji przemysłowych i perspektywą wprowadzenia po 2021 roku rygorystycznych norm emisyjnych.

Przedstawiono problematykę występowania rtęci w środowisku, w ogólnym ujęciu omówiono jej toksyczność i wpływ na organizmy żywe.

Z kolei przedstawiono przyczyny, sposoby oraz niektóre mechanizmy uwalniania rtęci do fazy gazowej w procesie spalania pyłu węglowego w wysokosprawnych kotłach energetycznych.

W szerszym zakresie podjęto tematykę:

- przemian różnych form rtęci, następujących po spaleniu paliwa,
- usuwania części ładunku rtęci w rezultacie przejścia do stałych i ciekłych odpadów powstających w ciągu technologicznym oczyszczania spalin,
- końcowej emisji rtęci do atmosfery i możliwości jej ograniczania.

Na podstawie doniesień światowych przedstawiono wybrane metody redukcji emisji rtęci w energetyce węglowej i omówiono ich skuteczność. Dotyczy to działań podejmowanych zarówno na etapie przed spalaniem paliwa (metody pierwotne, *pre-combustion methods*) oraz tych po powstaniu spalin i odpadów kotłowych (metody wtórne, *post-combustion methods*). Te drugie, jeśli współwystępują przy okazji innych technologii oczyszczających spaliny, klasyfikowane są jako **metody pasywne**, w odróżnieniu od **metod projektowanych** (*dedicated*) o aktywnych i/lub specyficznych mechanizmach usuwania rtęci i **metod mieszanych**, gdy rtęć jest tylko jednym ze składników, których usuwanie ze spalin jest brane pod uwagę.

W monografii przedstawiono również niektóre nowoczesne trendy i technologie redukcji emisji rtęci do atmosfery, będące w fazie prób technicznych i pilotażowych, które mogą być obiecujące komercyjnie, np. z powodu bardzo niskiej ceny lub możliwości odzyskiwania rtęci. Technologie te mogą doprowadzać do minimalizowania jej stężeń również w produktach odpadowych i ściekach.

Większość ze stosowanych w praktyce wtórnych technologii usuwania rtęci opiera się na wstrzykiwaniu do spalin pylistych sorbentów na bazie węgla aktywnego (ACI). Natomiast w niniejszej monografii podjęto wątek badań własnych nad innymi rodzajami sorbentów, na

bazie odpadów, związków nieorganicznych lub minerałów, takich jak wzbogacone popioły fluidalne, zeolity czy materiały tlenkowe. Ich skuteczność w usuwaniu rtęci została przetestowana w skali laboratoryjnej, w specjalnie do tego celu zaprojektowanym układzie, w przepływających spalinach węglowych wzbogaconych rtęcią elementarną, odwzorowujących spaliny przemysłowe. Dzięki dużej skuteczności usuwania rtęci wybrane sorbenty na bazie popiołów fluidalnych zostały zakwalifikowane do testów przemysłowych. Wykonano również szereg eksperymentów z użyciem zawieszin wspomnianych popiołów, potwierdzających ich bardzo wysoką skuteczność przy usuwaniu jonów rtęci w roztworach wodnych o odczynie zarówno zasadowym, jak i kwaśnym.

Podjęto także badania laboratoryjne nad możliwościami usuwania rtęci z różnych węgla i produktów ich mechanicznej przeróbki za pomocą metod ekstrakcji kwasami na mokro, w zaproponowanej przez autora sekwencji. Wykonano analizy rtęci podczas stopniowanego, termicznego usuwania tego pierwiastka z wybranych węgla, w warunkach przepływu gazu obojętnego, podgrzewanego do 400°C. Wykonano badania porównawcze na próbkach wyjściowych i tych poddanych wcześniej ekstrakcji kwasami.

Podczas eksperymentów w układzie do wstępnej separacji termicznej węgla (pirolizy niskotemperaturowej) zarejestrowano w czasie rzeczywistym krzywe stężenia rtęci gazowej, uwalnianej z węgla koksowych umieszczonych w wygrzewanej do 300°C retorcji wylęgowej dużych rozmiarów oraz w spalinach płynących równolegle (na drodze ich przepływu zamontowane zostały reaktory pochłaniające część rtęci).

Nabyte w ten sposób doświadczenia pozwoliły autorowi na wzięcie udziału w pracach konsorcjum zawiązanego pomiędzy AGH, IChPW i TAURON S.A., które zainicjowało badania przemysłowe nad rozpoznaniem stanu faktycznego i możliwościami usuwania rtęci ze spalin kotłowych pyłowych wybranej elektrowni. Część tych prac polegała na udziale w grupie projektowej, planującej różne etapy powstania **instalacji demonstracyjnej do monitorowania i redukcji emisji rtęci do atmosfery**, nazywanej skrótowo w dalszej części tego opracowania **instalacją demonstracyjną**, oraz udziale w realizacji poszczególnych etapów budowy i testowania tego obiektu znajdującego się w Elektrowni Łaziska. Wcześniej i w trakcie powstawania instalacji pilotowej przeprowadzono wiele badań w zasilającym ją spalinami bloku energetycznym nr 12, ze szczególnym uwzględnieniem pomiarów zapylenia i stopnia przechodzenia rtęci gazowej do gromadzonych w elektrofiltrze popiołów lotnych. Uzyskano pokaźną ilość danych na temat zawartości i przepływu strumieni rtęci, poczynając od stosowanych paliw, a kończąc na odpadach stałych i spalinach. Opisane działania pozwoliły na zgromadzenie bardzo dużej ilości danych pomiarowych oraz porównawczych pozwalających wykonać szacunki dystrybucji i bilansów rtęci w analizowanym ciągu technologicznym. Badania tego typu były kontynuowane w instalacji demonstracyjnej po jej powstaniu. Przeprowadzono również kilka testów przemysłowych z zastosowaniem wcześniej przygotowanych i przebadanych sorbentów mineralnych. Testy te potwierdziły gotowość wybudowanej instalacji pilotażowej do prowadzenia długoterminowych badań. Z uzyskanych pomiarów wynika, że w razie dużych, chwilowych wzrostów stężenia rtęci gazowej, stosowane sorbenty, ale również rodzime popioły lotne były w stanie sorbować nieporównywalnie większe (20–80 razy) ładunki tego pierwiastka w porównaniu do stanów równowagowych, a z tego powodu stężenie rtęci w spalinach utrzymywało się na porównywalnym i niskim poziomie

w większości okresów trwania poszczególnych eksperymentów, przy czym stężenia rtęci gazowej radykalnie spadały za filtrem workowym.

Przeprowadzone prace i uzyskane rezultaty przyczyniają się do lepszego poznania metodologii badań, prowadzonych w różnej skali, rtęci powstającej ze spalania węgla kamiennego. Czytelnik może zaznajomić się z formami i sposobami ochrony środowiska naturalnego przed emisjami rtęci pochodzącej z różnych źródeł, ze szczególnym uwzględnieniem zawodowej energetyki węglowej.

Reduction of mercury emission to the environment – selected problems and examples of laboratory and industrial tests

Summary

The monograph deals with the topic of the reduction of mercury emission to the natural environment with a particular attention paid on coal-based energy industry. The topic has particular significance to the environment, human health as well as energy security in Poland, because of stricter and stricter regulations in the European Union and the rest of the world, referring to industrial emissions, and the perspective of introducing even more rigorous emission standards after 2021.

The publication presents the problems of the occurrence of mercury in the environment. Its toxicity and the impact on living in organisms were discussed in general terms.

In a more extensive way the monograph discusses the causes, manners and various mechanisms of releasing mercury to gaseous phase in the process of pulverised coal combustion in high-efficiency energy boilers. The issues of transforming various forms of mercury occurring after the fuel combustion, removal of a part of its load by getting to solid and liquid wastes formed in technological process of exhaust gas purification until the final emission to atmosphere were also discussed. Based on the world reports, selected methods of reducing mercury emission in coal energy were presented and their efficiency were discussed. This refers to action taken both at the stage before fuel combustion (pre-combustion methods) and those after the formation of exhaust gases and boiler-originated wastes (post-combustion methods). The latter, if occurring with other technologies purifying exhaust gasses, are classified as **passive methods**, to distinguish with **dedicated methods**, designed only to remove Hg (methods of active and/or specific mechanisms of its removal) and **mixed methods**, where mercury is only one of several components that are to be removed from exhaust gases.

The monograph also presents some modern trends and technologies in the reduction of mercury emission to atmosphere, which are at the stage of technical and pilot trials, having the potential to be recognized as commercially promising, e.g., due to very low price or possibility to recover mercury, thus minimizing its concentration in wastes.

Most of the applied in practice post-combustion technologies of mercury removal are based on injection of powdered sorbents based on active carbon (ACI) to exhaust gases. Whereas in this publication, the author present his own studies he started on other kinds of sorbents based on wastes, inorganic compounds or minerals, such as enriched fluid ashes, zeolites or oxide materials. Their efficiency was tested in laboratory scale, in a system specially designed for this purpose and comparison with one another in flowing coal exhaust gases enriched with elementary mercury, copying the composition of industrial exhaust gases. Due

to high efficiency of mercury removal, selected sorbents based on fluid ashes were qualified to industrial tests. Many experiments were also conducted with the application of suspensions of the above-mentioned ashes, confirming their very high efficiency at the removal of mercury ions in water solutions of both alkaline and acid reaction.

Laboratory studies were also carried out on the possibilities of mercury removal from various coals and products of its mechanic processing using methods of wet extraction with acids, in the sequence proposed by the author. Mercury analyses were carried out during gradual thermal removal of this element from selected coals, in the conditions of the flow of inert gas, up to 400°C. Comparative analyses on input samples and the samples earlier subdued to extraction with acids were done.

During the experiments, in the system for initial thermal separation of coals (low-temperature pyrolysis), the curves of gas mercury concentration were recorded on-line in a continuous manner. The mercury was released from coke coals situated in the temperature of 300°C, in a large pouring retort, and was directly analysed in reference exhaust gas and in the same gas flowing parallel, on the path where an absorbing reactor was placed.

Acquired this way experience allowed the author to take part in the consortium formed as a result of the agreement between AGH-UST, IChPW and TAURON S.A., which initiated industrial studies on recognition of the real state and possibilities of the mercury removal from the exhaust gases of pulverised coal-fired boilers in a selected power plant. Some works involved the participation in the project group of a demonstration installation for the measurements of mercury removal (**instalacja demonstracyjna do monitorowania i redukcji emisji rtęci do atmosfery, in brief instalacja demonstracyjna**) and the participation in performing individual stages of the construction and testing of this object, eventually placed in the Łaziska Power Plant. Earlier and during the construction of the pilot installation, a lot of research has been carried out in energy block no. 12, fuelling it with exhaust gases, paying particular attention at the measurements of dust level and the degree of transfer of gaseous mercury to fly ashes accumulating in the electrostatic precipitator. A lot of data were obtained on the content and flow of the streams of mercury, starting from the applied fuels, and finishing with solid wastes and exhaust gases. The described actions allowed the author to collect numerous measurement and comparative data, enabling him to estimate the distribution and balance of mercury in the analysed technological line. Such studies were continued on a demonstration installation, once it was built. There were also several industrial tests with the application of the prepared earlier mineral sorbents. These tests confirmed that the constructed pilot installation was ready for long-term tests. From the obtained measurements it can be concluded that in case of large temporary growths in the concentration of gaseous mercury, the applied sorbents, but also domestic fly ashes, were able to absorb incomparably bigger (20–80 times) loads of this element, compared to equilibrium states. Thus the concentration of mercury in exhaust gases was on comparable and low level in the majority of periods of individual experiments, while the concentration of gas mercury was falling radically after passing the fabric filter.

The carried out research and the obtained results contribute to better understanding of the methodology of the studies on mercury formed from the exhaust gases of hard coal, conducted on various scale. Readers can get familiar with the forms and manners of the protection of natural environment from the emissions of mercury coming from various sources, especially coal-based professional energy industry.