

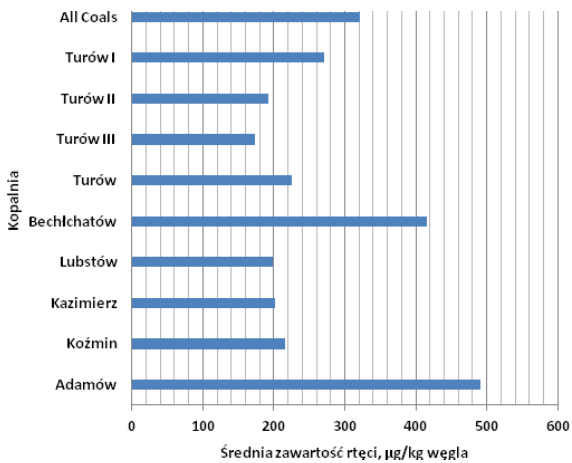
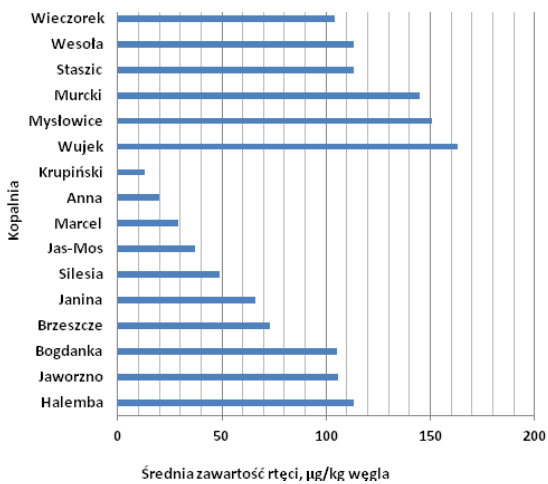
WPŁYW INSTALACJI DO OGRANICZANIA EMISJI RTĘCI W SPALINACH NA JAKOŚĆ UPS

1. Wprowadzenie

Jak podaje Światowa Organizacja Zdrowia [1] kontakt nawet z niewielką ilością rtęci znajdującej się w powietrzu, wodzie i glebie powoduje poważne zagrożenie dla życia i zdrowia oraz groźbę nieprawidłowego rozwoju płodu. Rtęć powoduje zaburzenia w pracy układu nerwowego, oraz trawienno. Działa także toksycznie na płuca, nerki, oczy i skórę. WHO zalicza rtęć do dziesięciu najgroźniejszych substancji toksycznych. Zatrucia rtęcią mają groźne konsekwencje społeczne, wpływają też na stan środowiska. Rtęć jest akumulowana w organizmach przez całe ich życie. Dotyczy to nie tylko ludzi, ale także zwierząt i roślin. Taki stan rzeczy powoduje, że leczenie zatruc rtęcią jest niezwykle trudne. Jedyną sensowną polityką jest redukcja emisji rtęci do otoczenia.

Największym antropogenicznym źródłem emisji rtęci jest spalanie paliw kopalnych, przy czym głównym źródłem są elektrownie spalające węgiel brunatny. Rtęć uwalniana jest ze spalanego węgla jako rtęć elementarna, która przepływając przez poszczególne sekcje kotła w kontakcie z fluorowcami (chlorki, bromki, fluor) przekształca się w rtęć utlenioną Hg^{2+} oraz częściowo jest adsorbowana przez popiół lotny.

Istniejące w innych krajach normy (Chiny, USA, a także propozycje wynikające ze spotkania z Seville z czerwca 2015 [2]) różnicują dopuszczalne stężenia rtęci w zależności od typu spalanego paliwa, wprowadzając dla węgla kamiennego wyższe wymagania. Zgodnie z zaproponowaną dyrektywą Parlamentu Europejskiego [3] dotyczącą ograniczenia emisji rtęci dla bloków energetycznych >300 MWt na poziomie $1 \mu g/Nm^3$ co niewątpliwie będzie stanowić znaczne wyzwanie ze względu na zawartość rtęci w Polskich węglach. Na rys. 1 pokazano średnie zawartości rtęci w węglu kamiennym oraz brunatnym dla kilku wybranych polskich kopalń [5].



Rysunek 1. Udział rtęci w polskich węglach: węgiel kamienny (po lewej), węgiel brunatny (po prawej)

Wprowadzenie limitów emisji rtęci w Europie spowoduje, że problem redukcji emisji rtęci, będzie w równym stopniu dotyczył spalania węgla brunatnego jak i kamiennego. Wydaje się, że dla spalania węgla kamiennego wymagane poziomy emisji mogą zostać osiągnięte po przeprowadzeniu spalin przez instalacje oczyszczania tj. katalizatory NOx (utlenianie Hg), elektrofiltry (wytrącenie rtęci z popiołem lotnym), filtry workowe czy mokrą instalację odsiarczania (Hg utleniona), to dla kotłów opalanych węglem brunatnym konieczne będzie stosowanie dodatkowych zabiegów. Dodatkowe metody redukcji, jak podawanie węgla aktywnego, stosowanie półsuchego odsiarczania z dodatkiem absorberów czy też stosowanie innowacyjnych metod mogą wpływać na działanie wybranych elementów instalacji oczyszczania spalin oraz na ewentualne produkty handlowe.

2. SPOSOBY REDUKCJI RTEŃCI

Proces spalania paliw kopalnych tj. węgla kamiennego czy brunatnego prowadzi do odgazowania związanej z węglem rtęci do postaci elementarnej Hg^0 (pierwiastkowej). Emisja rtęci do powietrza w postaci elementarnej jest bardzo niekorzystna ze względu na jej trudną rozpuszczalność w wodzie oraz faktowi, że utrzymuje się w powietrzu nawet do kilku lat. W komorze spalania rtęć elementarna dzięki obecności fluorowców [13,19] (Cl, Fl, Br, itp.) w spalonym paliwie może ulec częściowej transformacji do rtęci utlenionej Hg^{2+} na drodze homogenicznych reakcji chemicznych, oraz pewny jej udział zostaje zaadsorbowany przez popiół lotny [6]. Rtęć utleniona w przeciwieństwie do jej postaci elementarnej utrzymuje się w powietrzu od kilku dni do kilkunastu tygodni, a ponadto jest łatwo rozpuszczalna w wodzie, co wykorzystywane jest w instalacji mokrego odsiarczania spalin. Redukcja rtęci elementarnej może przebiegać kilku etapowo w zależności od zabudowanych instalacji oczyszczania spalin.

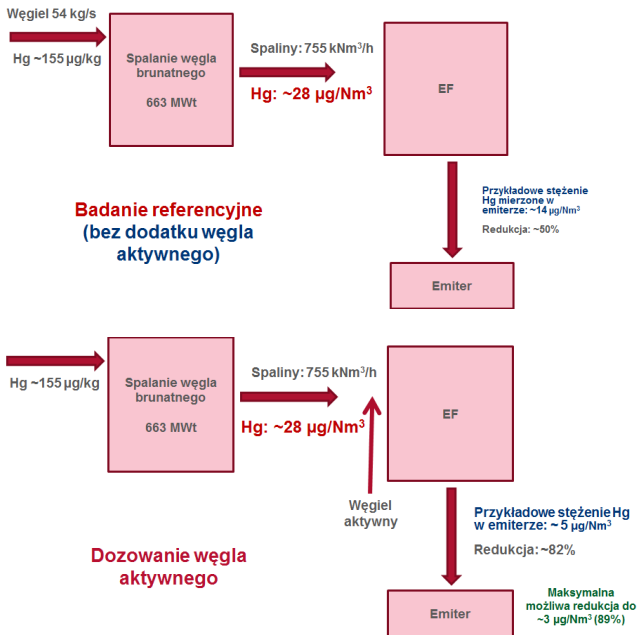
W sytuacji, gdy kocioł wyposażony jest w układ katalitycznej redukcji tlenków azotu (Selective Catalytic Reduction – SCR) następuje w nim intensyfikacja konwersji rtęci pierwiastkowej do rtęci utlenionej [7,8,12]. Ta ostatnia postać może być częściowo adsorbowana przez popiół lotny lub rozpuszczona w wodzie. Szacuje się, że zabudowany katalizator pozwala na konwersję rtęci z postaci elementarnej do utlenionej na poziomie od 32% do 70% [12,14]. W przypadku obecności w spalinach dwutlenku siarki, czy tlenku azotu reakcje odpowiedzialne za konwersję rtęci elementarnej do postaci utlenionej ulegają znacznemu spowolnieniu, co w konsekwencji ma bezpośredni wpływ na poziom emisji rtęci elementarnej.

Kolejnym urządzeniem, które ma swój wkład w proces ograniczenia emisji rtęci jest elektrofiltr oraz filtr workowy. Rtęć elementarna w pewnym stopniu ulega procesowi adsorpcji przez popiół lotny, która następnie w 99% usuwana jest w elektrofiltrze. Poziom adsorpcji rtęci elementarnej zależy od czasu kontaktu spalin z popiołem lotnym, własności popiołu oraz zawartości aktywatorów TiO_2 , Fe_2O_3 , CuO promujących reakcje heterogeniczne oraz adsorpcję [6]. W tych urządzeniach zachodzi również zjawisko absorpcji rtęci utlenionej przez popiół lotny, co dodatkowo przyczynia się do ograniczenia emisji.

Niewątpliwie najbardziej newralgicznym elementem układu oczyszczania spalin wykorzystywanym do poprawy redukcji rtęci jest instalacja mokrego odsiarczania. Mokre odsiarczanie pozwala na niemal całkowite usunięcie rtęci utlenionej ze spalin, jednakże w przypadku niewłaściwej pracy instalacji, może dochodzić do zjawiska reemisji rtęci (konwersja rtęci utlenionej do rtęci elementarnej) [9]. Ze względu na zjawisko reemisji zaleca się, aby przed instalacją odsiarczania poziom rtęci elementarnej był możliwie niski, ponieważ powstała rtęć pierwiastkowa jest trudno do usunięcia. W celu usunięcia rtęci elementarnej konieczne jest stosowanie dodatkowych modyfikacji instalacji mokrego odsiarczania lub zabudowa nowej instalacji.

Jedną z obecnie proponowanych alternatywnych rozwiązań promowanych na rynku energetycznym jest wprowadzanie do instalacji oczyszczania odpowiednich sorbentów. Obecnie popularną metodą ograniczenia emisji rtęci jest podawanie węgla aktywnego do przepływających spalin przed elektrofiltrem. Węgiel aktywny adsorbuje rtęć elementarną oraz utlenioną [10]. Zaadsorbowana rtęć na powierzchni węgla aktywnego usuwana jest w elektrofiltrze w postaci rtęci związanej Hg_p . Kluczowym parametrem przy podawaniu węgla aktywnego jest zapewnienie równomiernego rozdystrybuowania węgla w przekroju kanału oraz zapewnienie odpowiedniego czasu kontaktu pomiędzy spalinami oraz węglem aktywnym przed EF. Należy tutaj podkreślić, że w celu uzyskania wymaganych poziomów emisji poniżej $1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ określonych w planowanej dyrektywie BAT [3], wymaga stosowania bardzo dużych strumieni węgla aktywnego, a co za tym idzie konieczne jest rozwiązanie problemu jego obecności w popiele, oraz problemy z jego późniejszym odpyleniem. Obecność węgla aktywnego w popiele czy też w gipsie uniemożliwia wykorzystanie tych substancji jako produktów handlowych. Przeprowadzone przykładowe obliczenia na podstawie danych pomiarowych (patrz Rys. 2) dla wybranego bloku energetycznego spalającego węgiel brunatny, gdzie do redukcji rtęci wykorzystywany był węgiel aktywny pokazują, że osiągnięcie wymaganego poziomu redukcji $1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ [3] będzie niezwykle trudnym zadaniem, jakiemu musi sprostać polska energetyka zawodowa. Przy

wykorzystaniu węgla aktywnego należy rozważyć wpływ kilku czynników na efektywność procesu redukcji rtęci. Należy pamiętać, że reaktywność tego sorbentu silnie zależy od temperatury. Wraz z jej wzrostem następuje gwałtowne obniżenie własności adsorpcyjnych węgla aktywnego, co w konsekwencji prowadzi to do dużych strat sorbentu i wzrostu kosztu eksploatacji instalacji. Znaczący wpływ na proces adsorpcji rtęci przez węgiel aktywny ma także struktura powierzchni węgla, jego porowatość, powierzchnia właściwa, a także dystrybucja średnic podawanego węgla.



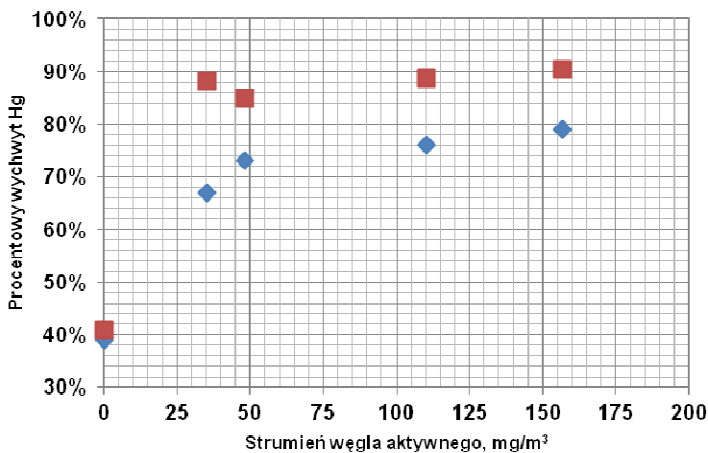
Rysunek 2. Przykładowe obliczenia dla bloku energetycznego opalanego węglem brunatnym

Innym problemem, przed którym stoi energetyka, jest obniżenie poziomów dopuszczalnych emisji SO_x. Wspomniany projekt BAT [3] proponuje znaczący wzrost wymagań dot. ograniczenia emisji tlenków siarki. Wszystko to powoduje, że energetyka zawodowa w Polsce musi przygotować się na wdrożenie alternatywnych technik pozwalających na równoczesną redukcję rtęci oraz SO_x.

3. OBECNOŚĆ RTĘCI I WĘGLA AKTYWNEGO W POPIELE

Dostosowanie się do planowanych limitów określonych opracowywanej detektywie EU [3] będzie wymagała stosowania duży strumieni węgla aktywnego. Przeprowadzone badania pokazują że efektywność adsorpcji przez popiół lotny rośnie wraz ze wzrostem udziału rtęci utlenionej w przepływających spalinach [19]. W celu poprawy redukcji rtęci nie należy dopuścić do sytuacji, w której zawartość część palnych w popiele będzie znikoma, ponieważ ich obecność wpływa na intensyfikację procesu usuwania rtęci [18]. W celu poprawy efektywności procesu adsorpcji do popiołów dodaje się różnego rodzaju sorbenty, takie jak węgiel aktywny. Na rysunku 3 przedstawiono zależność efektywność adsorpcji rtęci w funkcji strumienia węgla aktywnego dla wybranej jednostki o mocy cieplnej 280 MWt, gdzie średnia zawartość rtęci w węglu utrzymywana była na poziomie 64.2 µg/kg. Testy zostały przeprowadzone wykorzystując niezmodyfikowany węgiel aktywny oraz węgiel z dodatkiem bomu. Można zaobserwować, że po przekroczeniu pewnego poziomu strumienia podawanego węgla, poziom redukcji nie ulega zmianie. W przypadku gdy węgiel aktywny podawany jest do strefy o zbyt wysokiej temperaturze jego reaktywność pogarsza się prowadząc do dużych ulotów węgla aktywnego (optymalna temperatura adsorpcji to 170°C). Zbyt duży udział węgla aktywnego w wyprowadzanym popiele zwiększa ryzyko samozapłonu w przypadku jego składowania. Nieznaczna jednak ilość węgla aktywnego w popiele nie wyklucza go z możliwości jego traktowania jako produkt handlowy. W sytuacji gdy udział pierwiastka C w popiele przekroczy 5% należy rozważyć możliwość zabudowy instalacji separacji C z popiołu, co wiąże się z dodatkowymi nakładami inwestycyjnymi. Należy tutaj również wspomnieć, że niedopalaony węgiel aktywny, wprowadzany do instalacji mokrego odsiarczania będzie wiązał się z gipsem co ograniczy jego potencjał handlowy. Dodatkowym czynnikiem ograniczającym adsorpcję Hg przez węgiel aktywny jest występowanie SO₃, który pojawia się w wyniku procesu katalitycznego odazotowania.

Charakterystyczną cechą zaadsorbowanej rtęci na powierzchni cząsteczek popiołu jest jej bardzo szybkie rozprzestrzenianie w skali lokalnej. Udział rtęci zaadsorbowanej przez popiół (Hg_p) jest znacznie mniejszy aniżeli udział rtęci utlenionej (Hg₂₊) usuwanej w instalacji mokrego odsiarczania [16]. Należy także wspomnieć, że efektywność wiązania rtęci przez popiół jest silnie związana z składem spalin, własnościami fizycznymi popiołu oraz zawartością Cl i S w spalonym węglu.

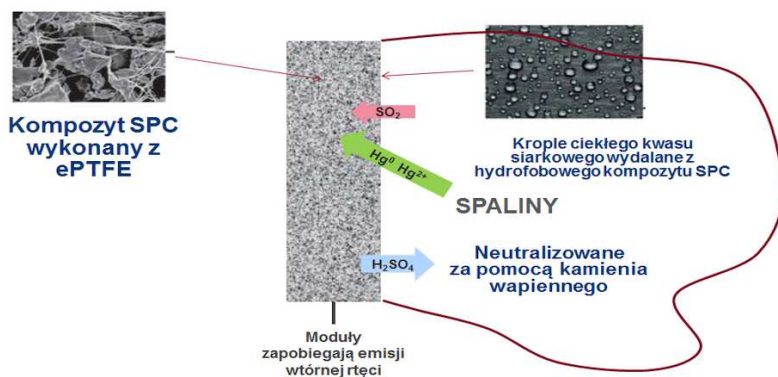


Rysunek 3. Efektywność redukcji rtęci w zależności od strumienia i rodzaju podawanego węgla aktywnego

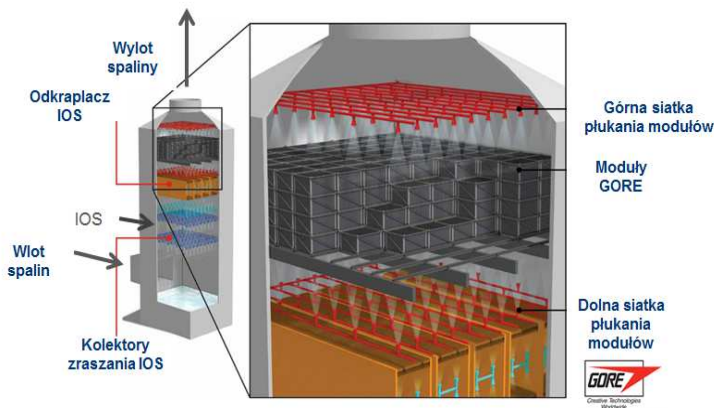
4. ALTERNATYWNA TECHNOLOGIA GORE

Pośród omówionych technik usuwania rtęci innowacyjna metoda firmy GORE [4], stanowi obiecującą alternatywę dla starszej technologii wtrysku węgla aktywnego. Technika GORE polega na adsorpcji rtęci w stanie wolnym i związanej chemicznie [Hg^0 i Hg^{+2}] wewnątrz modułów adsorpcyjnych, opartych na strukturze kompozytu polimeru fluorowego. Moduły te są umieszczane wewnątrz skrubera mokrej instalacji odsiarczania spalin. Adsorpcja rtęci wewnątrz stacjonarnych modułów rozwiązuje problem obecności węgla aktywnego w popiele lub gipsie (patrz Rys. 4). Właściwości katalityczne modułów powodują równoczesne utlenienie bezwodnika kwasu SO_2 do SO_3 . Powstały na powierzchni polimeru kwas siarkowy, dzięki hydrofobowemu charakterowi polimeru, sływa po jego powierzchni i jest neutralizowany w absorberze w obecności reagentu IOS na bazie wapienia. Metoda GORE daje więc zarówno efekt usuwania rtęci, jak i poprawę skuteczności odsiarczania. Obecnie moduły GORE są zabudowane w instalacji mokrego odsiarczania elektrowni Fort Martin (560 MWt) [15]. Prowadzone badania pokazuje bardzo wiarygodne dane potwierdzające dużą skuteczność modułów zarówno do redukcji rtęci jak i związków siarki.

Dużą zaletą modułów GORE jest brak konieczności wtrysku sorbentu, co znacznie obniża koszty eksploatacji. Moduły nie wpływają na parametry popiołu lotnego oraz emisję pyłów, co pozwala na traktowanie popiołu jako produkt handlowy bez konieczności stosowania dodatkowych zabiegów. Ponadto stosowanie technologii GORE charakteryzuje się znacznie mniejszą ilością odpadów stałych, w porównaniu z technologią podawania węgla aktywnego. Dodatkową zaletą stosowania modułów jest wytrącanie rtęci elementarnej (pierwiastkowej) bez konieczności stosowania czynników utleniających, brak emisji wtórnej (redukcja rtęci elementarnej), pomijalne spadki ciśnienia, brak konieczności kondycjonowania spalin oraz łatwa zabudowa modułów i skalowalność instalacji. Wyróżniającą cechą proponowanej technologii jest możliwość równoczesnego ograniczenia emisji Hg oraz dwutlenku siarki bez ponoszenia dodatkowych nakładów finansowych na rozbudowę istniejących instalacji odsiarczania spalin. Technologia podawania węgla aktywnego nie pozwala na równoczesne ograniczenie emisji tych dwóch szkodliwych związków chemicznych. Wspomniana cecha proponowanego rozwiązania może mieć ogromny wpływ na wybór technologii przez operatorów, a w szczególności obecnie, gdy zapowiadane są zmiany w ograniczeniach BAT odnośnie emisji SO_2 .



Rysunek 4. Zasada działania technologii GORE do usuwania Hg oraz SO_2



Rysunek 5. Zabudowa modułów GORE w instalacji mokrego odsiarczania

5. PODSUMOWANIE

Zmieniające się wymagania odnośnie poziomów dozwolonych emisji wymagają od operatorów dostosowywania bloków energetycznych do ściśle określanych norm. Poza ograniczeniem emisji NO_x czy SO_x, w ostatnich latach duży nacisk kładziony jest na redukcję emisji Hg. Zgodnie z planowanym rozporządzeniem EU [3] poziom dozwolonej emisji rtęci ma dążyć do nawet 1 µg/Nm³ dla bloków, których moc cieplna przekracza 300 MWt. Osiągnięcie tak niskiego poziomu będzie możliwe wyłącznie przez zastosowanie wtórnych metod ograniczania emisji.

W przedstawionym artykule został opisany wpływ poszczególnych urządzeń wykorzystywanych do oczyszczania spalin na redukcję Hg. Została opisana i przeniezalizowana metoda oczyszczania spalin przez podawanie sorbentu w postaci węgla aktywnego, gdzie przeprowadzone badania na rzeczywistym obiekcie pokazały spory potencjał tej technologii. Jednak w przypadku dostosowania bloków do poziomów emisji określonych w projekcie BAT [3] stosowanie tej metody może prowadzić do szeregu problemów, od zbyt dużego zużycia węgla aktywnego, przez duże koszty eksploatacyjne, aż do problemów z zapewnieniem poprawnej pracy elektrofiltru oraz obecnością węgla aktywnego w popiele oraz gipsie. W artykule przedstawiono również technologię alternatywną pozwalającą na równoczesną redukcję Hg przy równoczesnym ograniczeniu emisji SO_x w oparciu o systemy GORE. Technologia GORE [4], jest niezwykle obiecująca, ze względu na jej łatwą adaptację do wymagań klienta oraz

niskie koszty eksploatacji. Dużą zaletą tej technologii jest fakt, iż nie wpływa ona na parametry produktów handlowych, a jej modułowa zabudowa pozwala na jej łatwą skalowalność w przypadku wprowadzenie dodatkowych ograniczeń dotyczących poziomów emisji Hg oraz SO_x w kolejnych latach po zabudowie modułów GORE w nitce oczyszczania spalin.

Z punktu widzenia technik oczyszczania spalin, zwiększenie udziału rtęci w popiele lotnym jest zjawiskiem pożądanym. Zwiększenie udziału zaadsorbowanej rtęci w popiele lotnym, który jest usuwany w elektrofiltrze przekłada się na zwiększenie efektywności redukcji emisji rtęci. Poziom adsorpcji rtęci może być kontrolowany przez temperaturę spalin, czas kontaktu popiołu ze spalinami przed ich usunięciem (stosując np. kotły z cyrkulacyjną warstwą fluidalną) oraz zawartością części palnych w popiele lotnym [17,18]. Zwiększenie części palnych w popiele wpływa na ograniczenie emisji rtęci do powietrza, jednakże jest zjawiskiem niepożądanym.

6. LITERATURA

- [1] Światowa Organizacja Zdrowia (WHO). (2016). Pobrano z lokalizacji <http://www.who.int/en/>
- [2] Final Technical Working Group meeting for the review of the Large Combustion Plants (LCP) BREF.
- [3] European Parliament, Committee on the Environment, Public Health and Food Safety, 2016/0023(COD), Proposal for a regulation of the European Parliament and of the Council on mercury, and repealing Regulation (EC) No 1102/2008, Proposal for a regulation (COM(2016)0039 – C8-0021/2016 – 2016/0023(COD))
- [4] System Kontroli Emisji Rtęci GORE[™] dla obiektów energetycznych opalanych węglem (2015)
- [5] Rtęć w polskim węglu kamiennym do celów energetycznych i w produktach jego przeróbki, praca zbiorowa pod redakcją Barbary Białeckiej i Ireneusza Pyki, Główny Instytut Górnictwa, Katowice 2016
- [6] M. Rallo, B. Heidel, K. Brechtel, M. M. Maroto-Valer, Effect of SCR operation variables on mercury speciation, Chemical Engineering Journal 198–199 (2012) 87–94
- [7] B.A. Dranga, L. Lazar, H. Koeser, Oxidation Catalysts for Elemental Mercury in Flue Gases - A Review, Catalysts 2 (2012) 139-170
- [8] Y. Hong-min, P. Wei-ping, Transformation of mercury speciation through the SCR system in power plants, Journal of Environmental Sciences (2007) 181 - 184
- [9] Improving Capture of Mercury Efficiency of WFDGs by Reducing Mercury Reemissions, Reemission White Paper Workgroup, June 2014

- [10] S. Chen, M. Rostam-Abadi, R. Chang, Mercury removal from combustion flue gas by activated carbon injection: mass transfer effects, The American Chemical Society, 1996
- [11] B. Krishnakumar, J.J. Helble, Determination of transition state theory rate constants to describe mercury oxidation in combustion systems mediated by Cl, Cl₂, HCl and HOCl, Fuel Processing Technology 94 (2012) 1–9
- [12] L. Jian-rong, H. Chi, S. Xue-song, C. Jin-sheng, Y. Xiao-wei, Y. Yuan-jun, Oxidation efficiency of elemental mercury in flue gas by SCR De-NO_x catalysts, Journal Of Fuel Chemistry And Technology, 40 (2) (2012)
- [13] W. Qing, Y. Bowen, B. Jingru, Rate Constant Computation on Some Chlorination Reactions of Hg in Combustion Flue Gas, Energy Procedia 14 (2012) 66 – 72
- [14] R. Stolle, H. Koeser, H. Gutberlet, Oxidation and reduction of mercury by SCR DeNO_x catalysts under flue gas conditions in coal fired power plants, Applied Catalysis B: Environmental 144 (2014) 486– 497
- [15] GORE - www.gore.com/news-events/news/filtration-mercury-news-fort-martin-power-station-video-us
- [16] W. Yun-jun, D. Yu-feng, Y. Li-guo, J. Yi-man, W. Cheng-jun, W. Qian, Y. Xiang-hua, Comparison of mercury removal characteristic between fabric filter and electrostatic precipitators of coal-fired power plants, Journal Of Fuel Chemistry And Technology 36 (1) (2008) 23-29
- [17] K. Wojnar, J. Wisz „Energopomiar" Sp. z o.o., Centralne Laboratorium, Energetyka 2006
- [18] I. Kostova, C. Vassileva, S. Dai, J.C. Hower, D. Apostolova, Influence of surface area properties on mercury capture behavior of coal fly ashes from some Bulgarian power plants, International Journal of Coal Geology 116–117 (2013) 227–235
- [19] Y. Zhang, W. Duan, Z. Liu, Y. Cao, Effects of modified fly ash on mercury adsorption ability in an entrained-flow reactor, Fuel 128 (2014) 274–280