



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

AGH UNIVERSITY OF SCIENCE
AND TECHNOLOGY

Wydział Energetyki i
Paliw

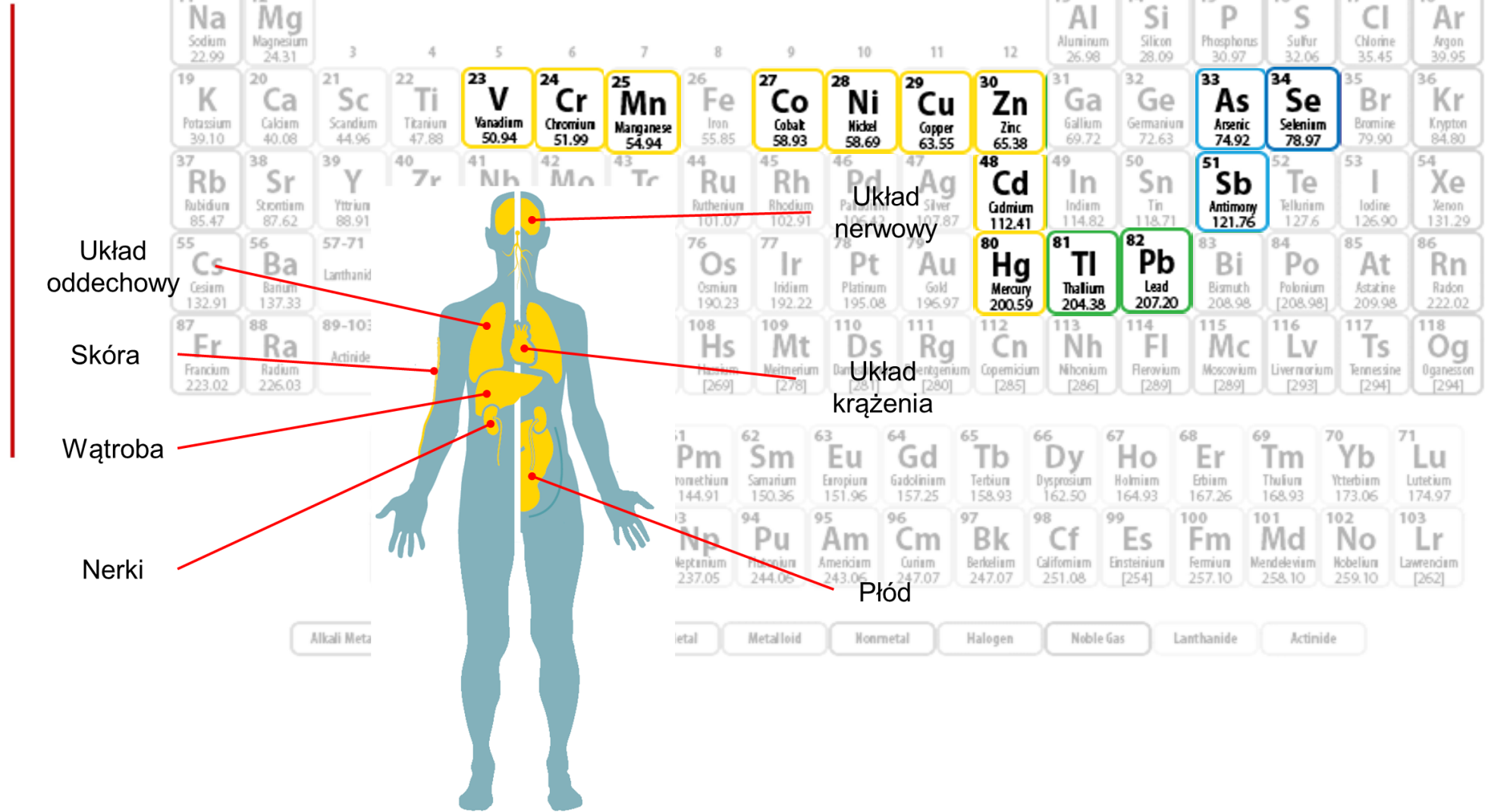
PIERWOTNE METODY OGRANICZANIA EMISJI PIERWIASTKÓW EKOTOKSYCZNYCH Z PROCESÓW SPALANIA WĘGLA

Dorota Makowska
Faustyna Wierońska-Wiśniewska
Andrzej Strugała

Zakopane, 13-16 październik 2019r.

PIERWIASTKI EKOTOKSYCZNE

Pierwiastki wywierające negatywny wpływ na środowisko naturalne i zdrowie ludzkie.

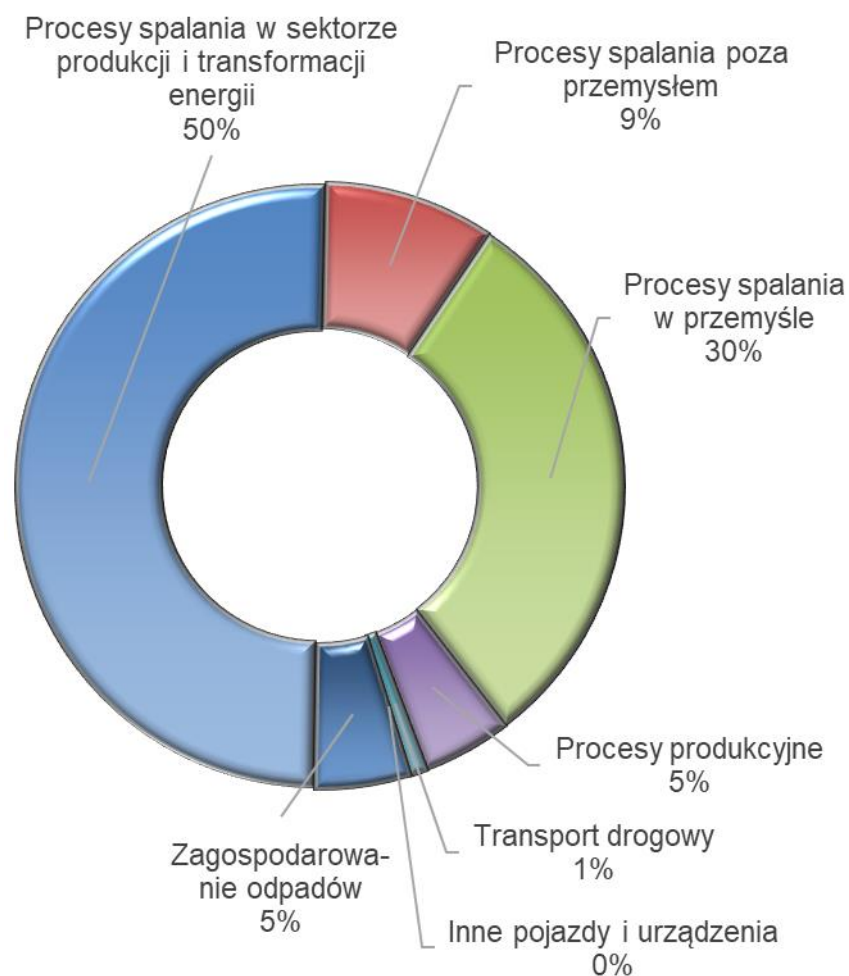


EMISJA PIERWIASTKÓW EKOTOKSYCZNYCH DO ATMOSFERY

Emisja Hg w UE w 2017 r.



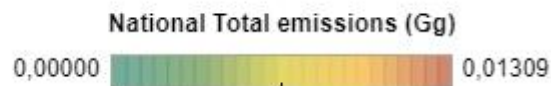
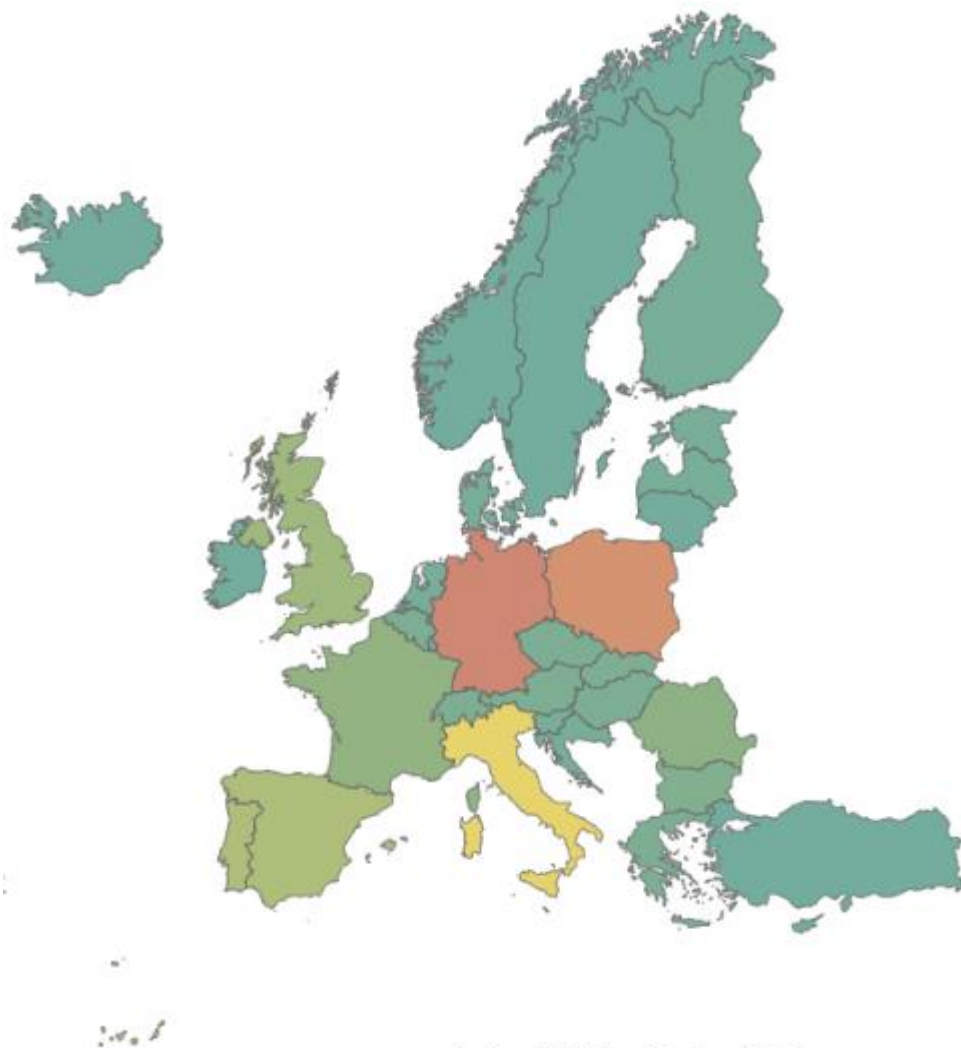
Krajowa emisja Hg w 2017 r.



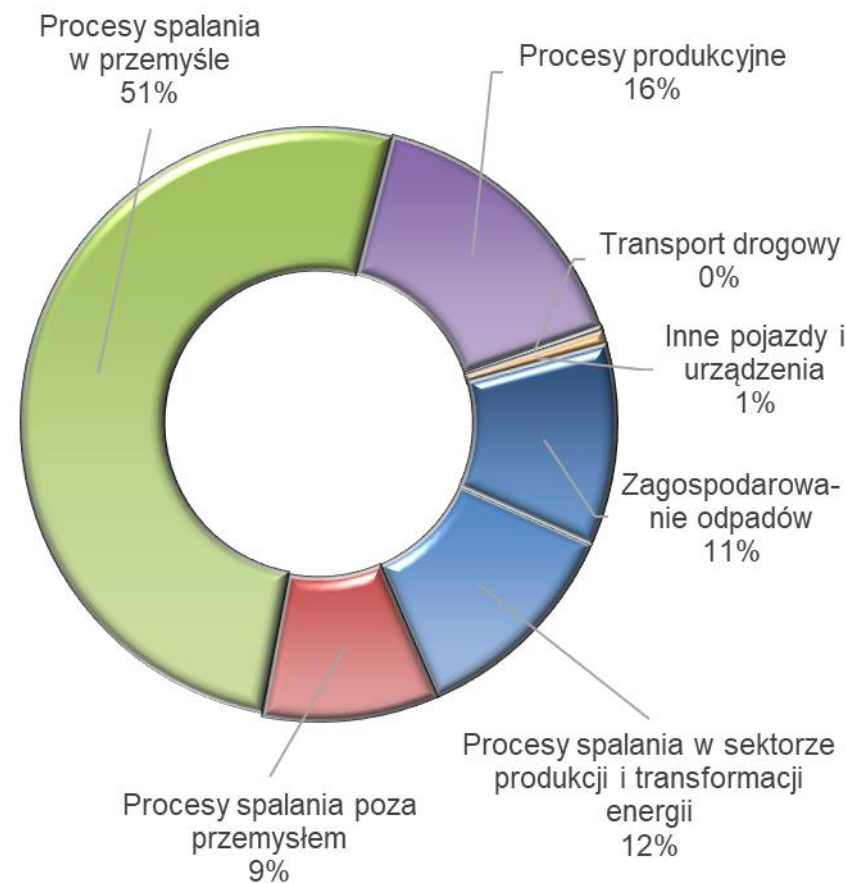
~9,6 Mg

EMISJA PIERWIASTKÓW EKOTOKSYCZNYCH DO ATMOSFERY

Emisja Pb w UE w 2017 r.



Krajowa emisja Cd w 2017 r.



REGULACJE PRAWNE DOTYCZĄCE EMISJI PIERWIASTKÓW EKOTOKSYCZNYCH Z PROCESÓW KONWERSJI WĘGLA

Komisja Europejska w dniu 31 lipca 2017 roku przyjęła nowe konkluzje BAT (Best Available Techniques) dla dużych obiektów energetycznych na mocy Dyrektywy IED (The Industrial Emission Directive) 2010/75/UE.



Limity emisji **Hg**

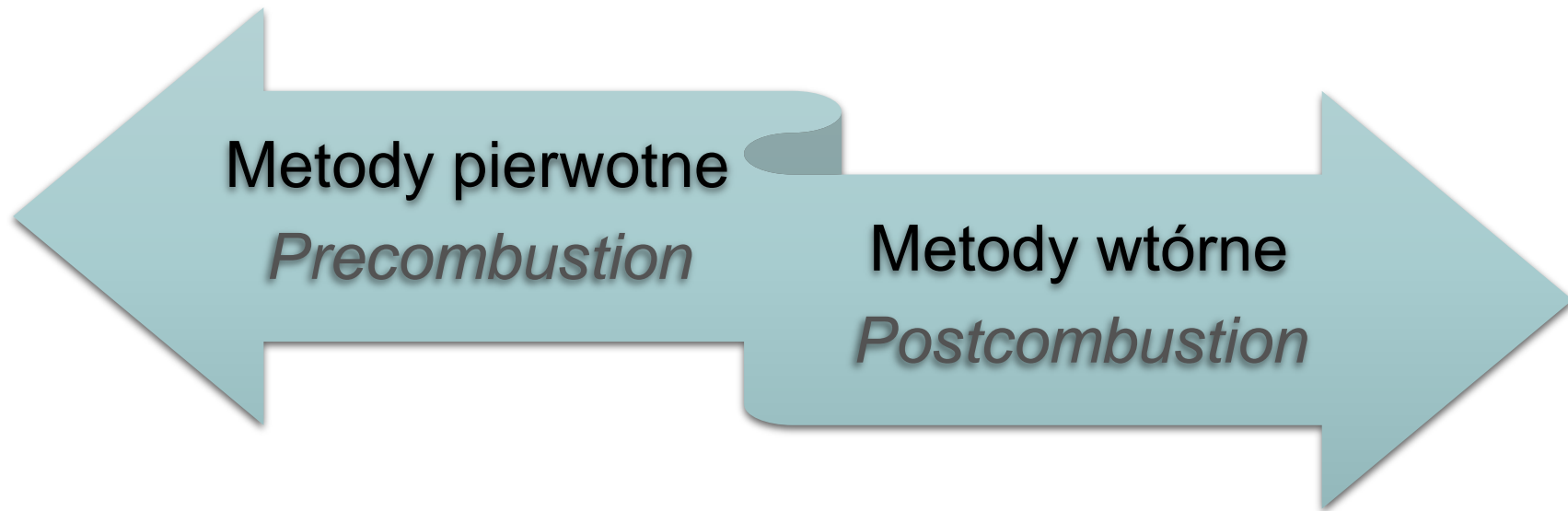


Monitoring rzeczywistej emisji As,
Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl,
V i Zn

MATS (*Mercury and Air Toxics Standards*)

Limity emisji pierwiastków ekotoksycznych w instalacjach spalających i zgazowujących węgiel obowiązujące w USA od 2012 r.

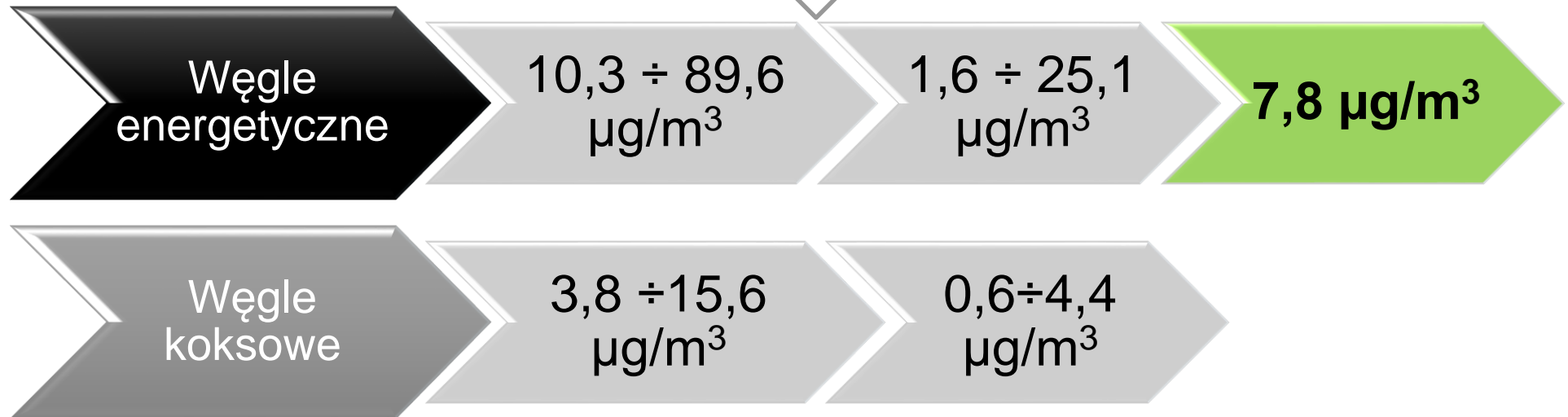
METODY OGRANICZANIA EMISJI PIERWIASTKÓW EKOTOKSYCZNYCH Z PROCESÓW KONWERSJI WĘGLA



Przeróbka mechaniczna «	» Odpylanie
Wzbogacanie chemiczne «	» Odsiarczanie
Wzbogacanie biologiczne «	» Iniekcja sorbentów pylistych
Ekstrakcja wodna «	» Filtry z sorbentem
Termiczna preparacja «	» Adsorber suchego rozpylania
Inne «	» Płuczki

SZACOWANA EMISJA Hg DLA WĘGLI HANDLOWYCH

Efektywność układu oczyszczania spalin
72÷84%¹



<300 MWth	9µg/Nm ³
≥300 MWth	4µg/Nm ³

Źródło: Makowska D., Wierońska F., Dziok T., Strugała A.: *Emisja pierwiastków ekotoksycznych z procesów spalania paliw stałych w świetle regulacji prawnych. Polityka Energetyczna* 2017, t. 20, str. 89-102.

¹ Burmistrz P., Kogut K., Marczak M., Zwaździak J. – *Lignites and subbituminous coals combustion in Polish power plants as a source of anthropogenic mercury emission, Fuel Processing Technology* 152, s. 250-258

METODY PIERWOTNE



Fizyczne

Wykorzystujące różnice we właściwościach fizycznych substancji organicznej i mineralnej węgla

Chemiczne

Chemiczna ekstrakcja danych składników z węgla

Biologiczne

Wykorzystujące bakterie i mikroorganizmy do usuwania składników niepożądanych z węgla

Wzbogacanie metodami mokrymi

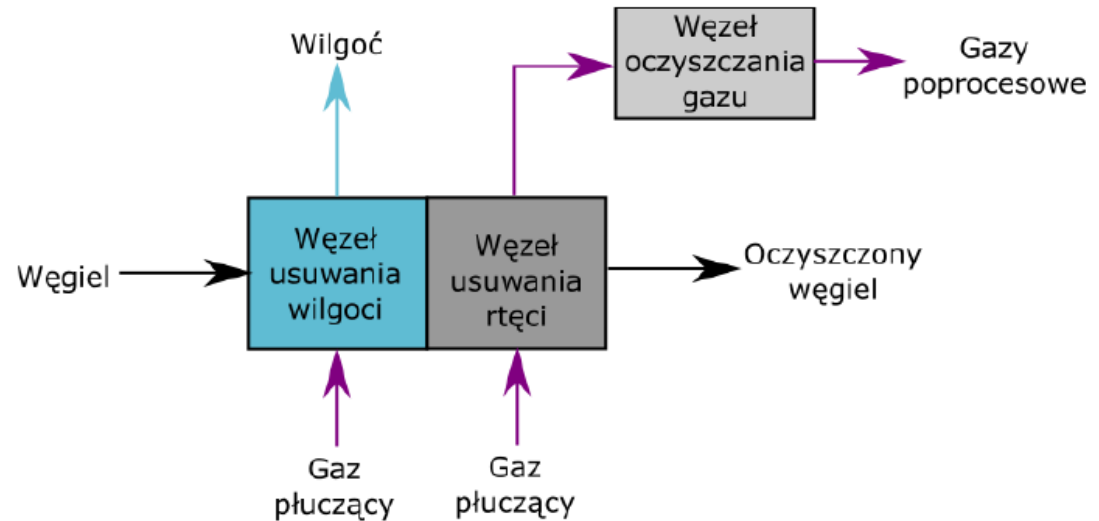
- ⑩ Wzbogacanie grawitacyjne:
 - Osadzarki,
 - Płuczki z cieczą ciężką,
 - Hydrocyklony,
 - Cyklony z cieczą ciężką,
 - Wzbogacalniki spiralne;
- ⑩ Wzbogacanie flotacyjne;
- ⑩ Aglomeracja/flokulacja.

Sucha separacja

- ⑩ Wzbogacanie powietrzne w złożu fluidalnym DMFBS (*dense-medium gas-solid fluidized bed separator*);
- ⑩ Wzbogacanie w separatorze powietrzno-wibracyjnym typu FGX;
- ⑩ Wzbogacanie w separatorze optyczno-rentgenowskim OSX-CXR;
- ⑩ Wzbogacanie elektrostatyczne;
- ⑩ Wzbogacanie magnetyczne.

TERMICZNA PREPARACJA

300÷400°C



Usuwanie pierwiastków występujących w węglu:

- w postaci zaadsorbowanej,
- w postaci połączeń organicznych,
- w postaci związków, które w tym zakresie temperatur będą ulegać odparowaniu/sublimacji czy rozkładowi termicznemu



AGH

WZBOGACANIE CHEMICZNE I BIOLOGICZNE

Ekstrakcja chemiczna przy użyciu:

- dimetylosulfotlenek (DMSO – dimethyl sulfoxide),
- kwasy nieorganiczne (np. HNO_3 , HCl),
- octan amonu,
- glinowodorek litu,
- perchloroetylen,
- 1-metylnaftalen.

- wielkość porów
- dystrybucja porów

Bioługowanie wykorzystujące m.in. bakterie:

- *Acidothiobacillus thiooxidans*,
- *Acidothiobacillus ferrooxidans*,
- *Thiobacillus ferrooxidans*,
- *Leptospirillum ferrooxidans*.

- pH
- temperatura
- typ hodowli
- dostępność O_2 i CO_2

Usuwanie pierwiastków szkodliwych z węgla poprzez **ekstrakcję wodą w warunkach podkrytycznych** oraz w **reakcjach hydrotermalnych** z wykorzystaniem CaO w połączeniu z ekstrakcją HCl .

- temperatura
- ciśnienie
- przepływ wody
- czas ekstrakcji

OCENA EFEKTYWNOŚCI OBNIŻANIA ZAWARTOŚCI PIERWIASTKÓW W WĘGLU



Zawartość
pierwiastka
w nadawie

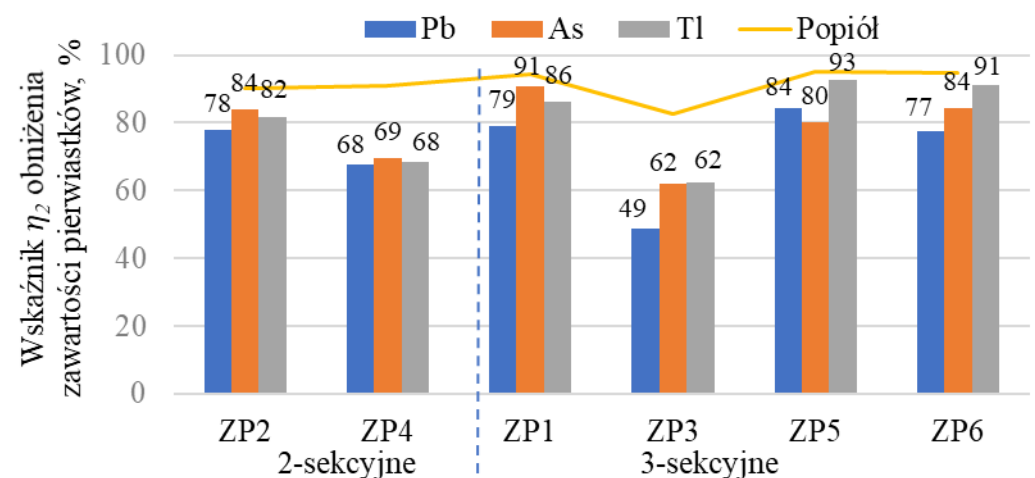
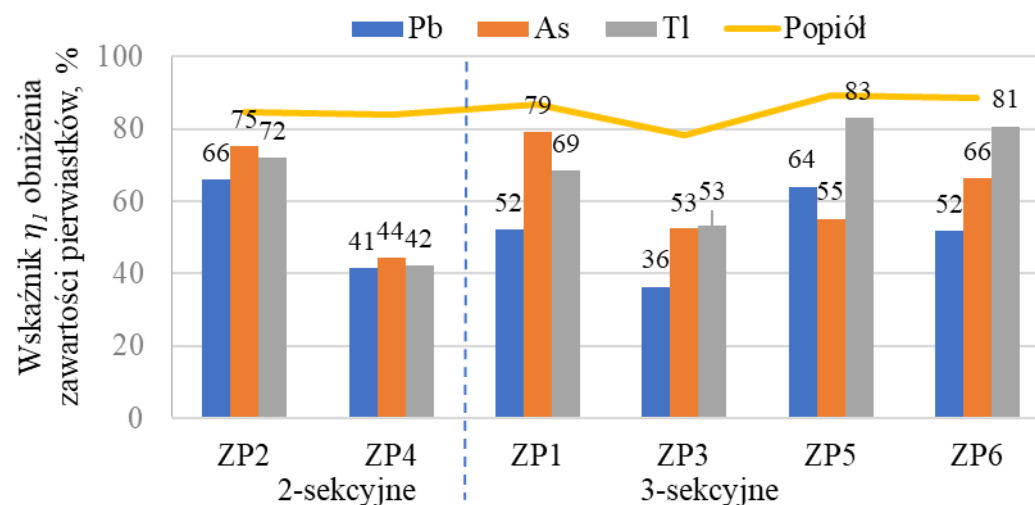
Zawartość
pierwiastka w
koncentracie

$$\eta_1 = \frac{C_N - C_K}{C_N} \cdot 100$$

Wartość
opałowa
nadawy

Wartość
opałowa
koncentratu

$$\eta_2 = \frac{\frac{C_N}{Q_{i_N}} - \frac{C_K}{Q_{i_K}}}{\frac{C_N}{Q_{i_N}}} \cdot 100$$



PRZERÓBKA MECHANICZNA WĘGLA KAMIENNEGO W POLSCE



wzbogacanie w płuczkach z cieczą ciężką
wzbogacanie w osadzarkach pulsacyjnych
wzbogacanie flotacyjne

wzbogacanie w hydrocyklonach
wzbogacanie w cyklonach z cieczą ciężką,
Wzbogacanie we wzbogacalnikach spiralnych

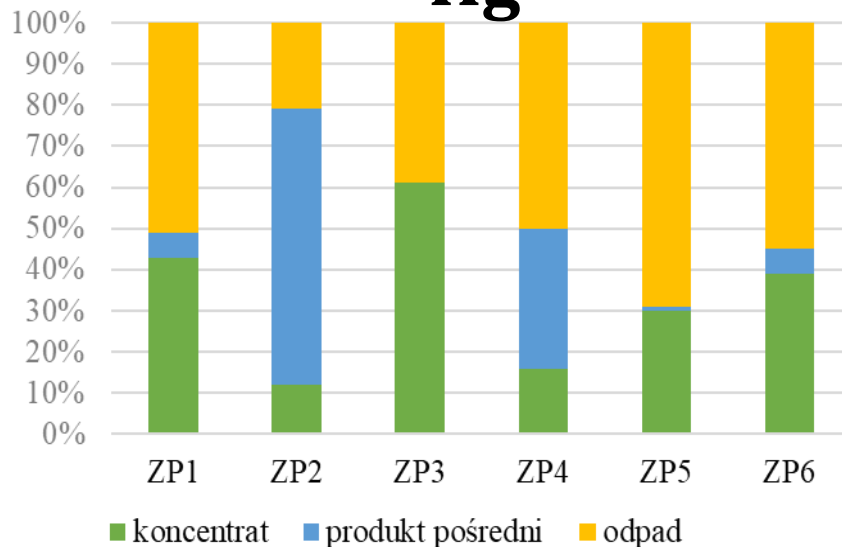
Węgłe koksowe
wszystkie klasy ziarnowe
wzbogacanie 2- i 3-sekcyjne

Węgłe energetyczne
gł. grube i średnie sortymenty
wzbogacanie 1- i 2-sekcyjne

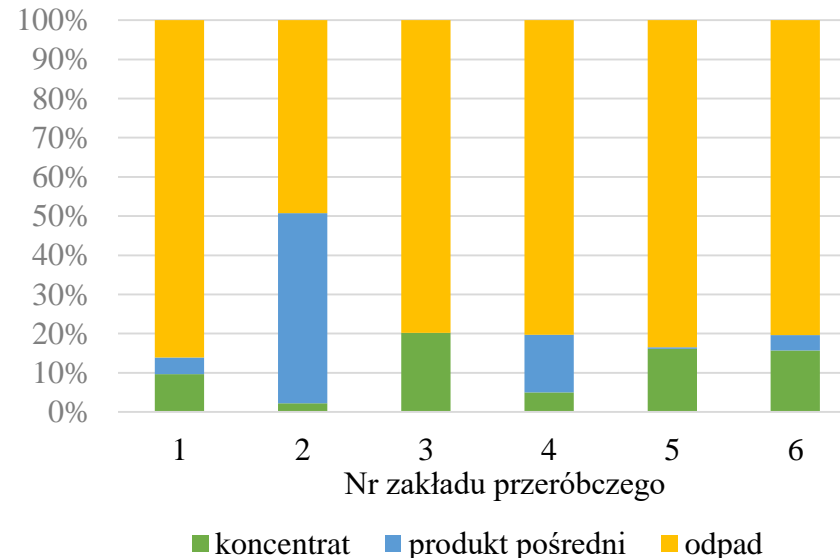
DYSTRYBUCJA Hg, As, Pb i Tl W PROCESACH WZBOGACANIA WĘGLI KOKSOWYCH



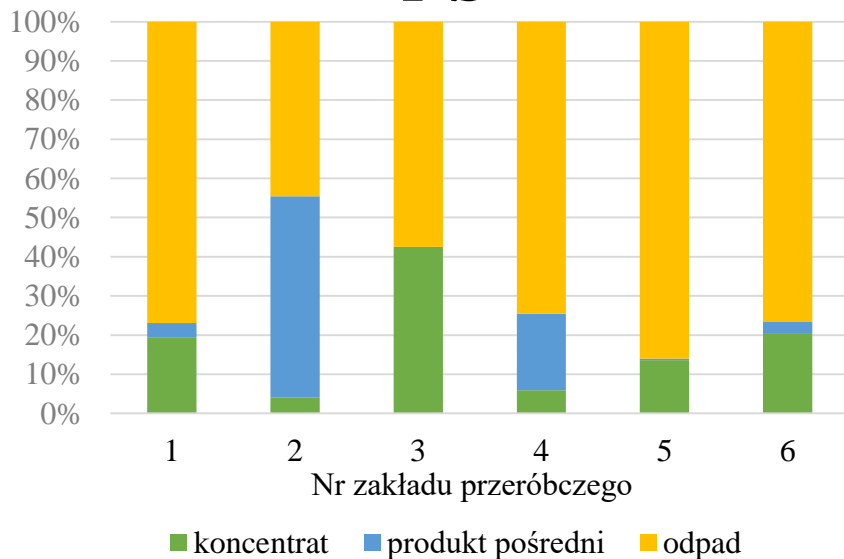
Dystrybucja Hg w produktach i odpadach procesu wzbogacania



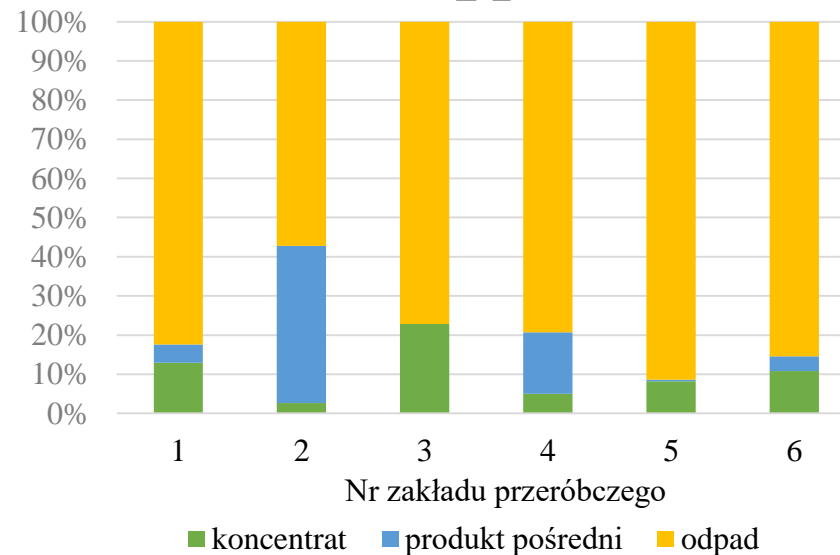
Dystrybucja As w produktach i odpadach procesu wzbogacania



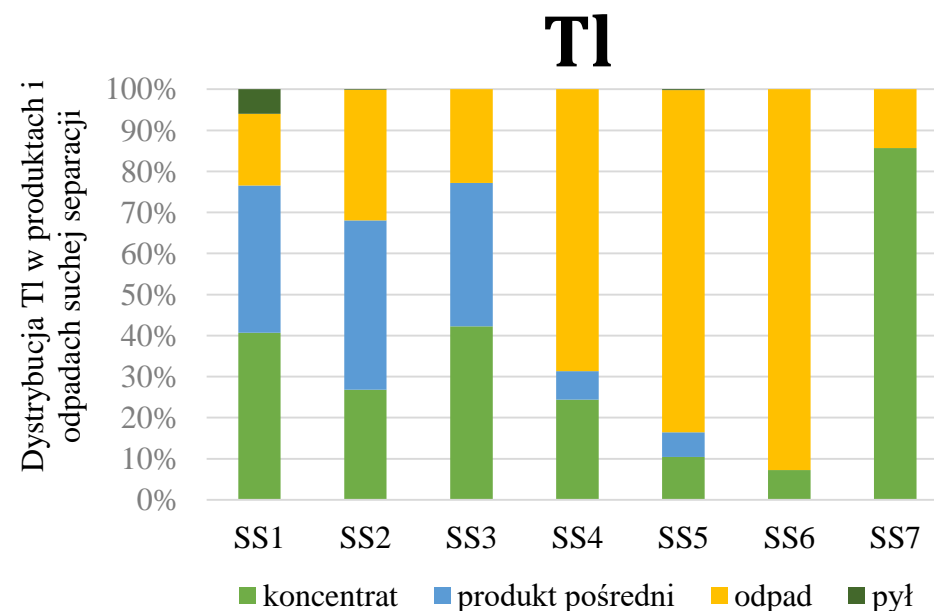
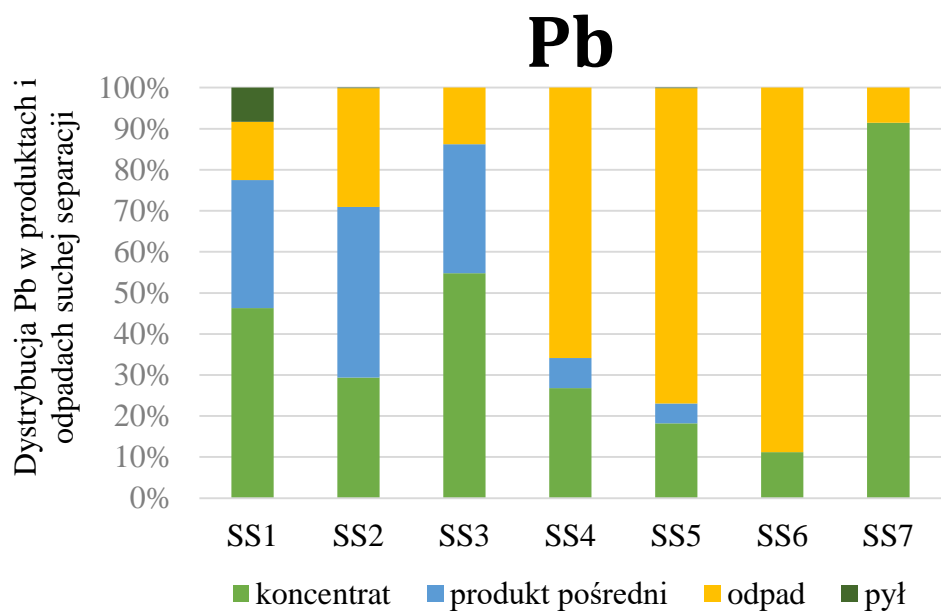
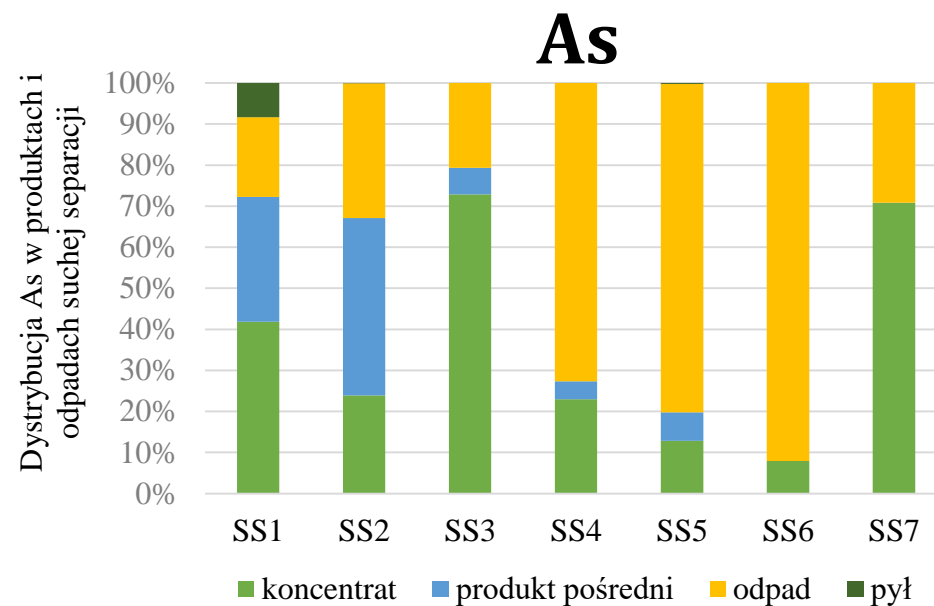
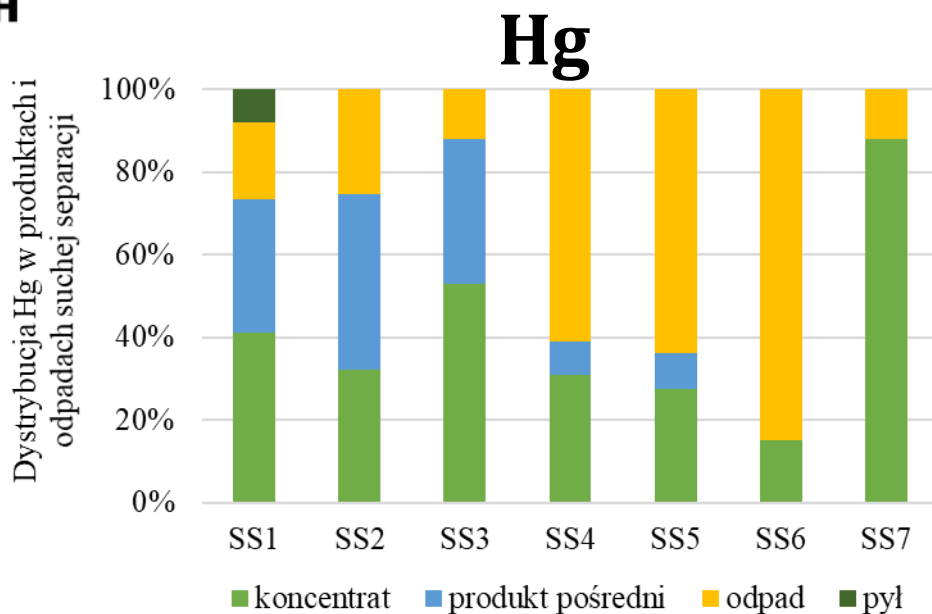
Dystrybucja Pb w produktach i odpadach procesu wzbogacania



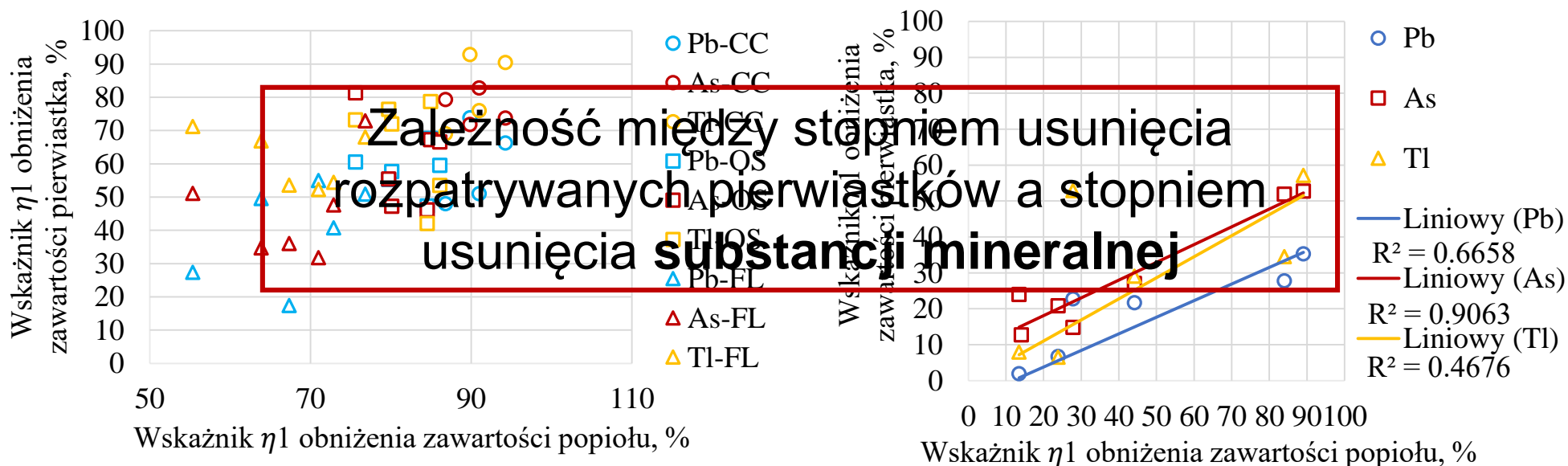
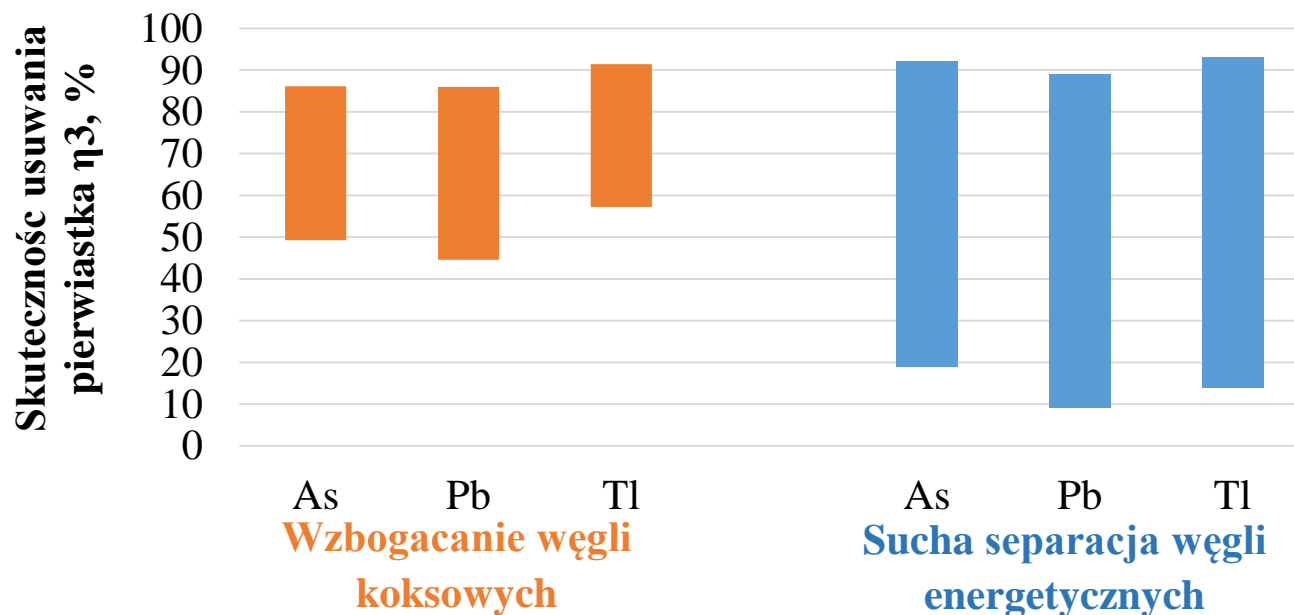
Dystrybucja Tl w produktach i odpadach procesu wzbogacania



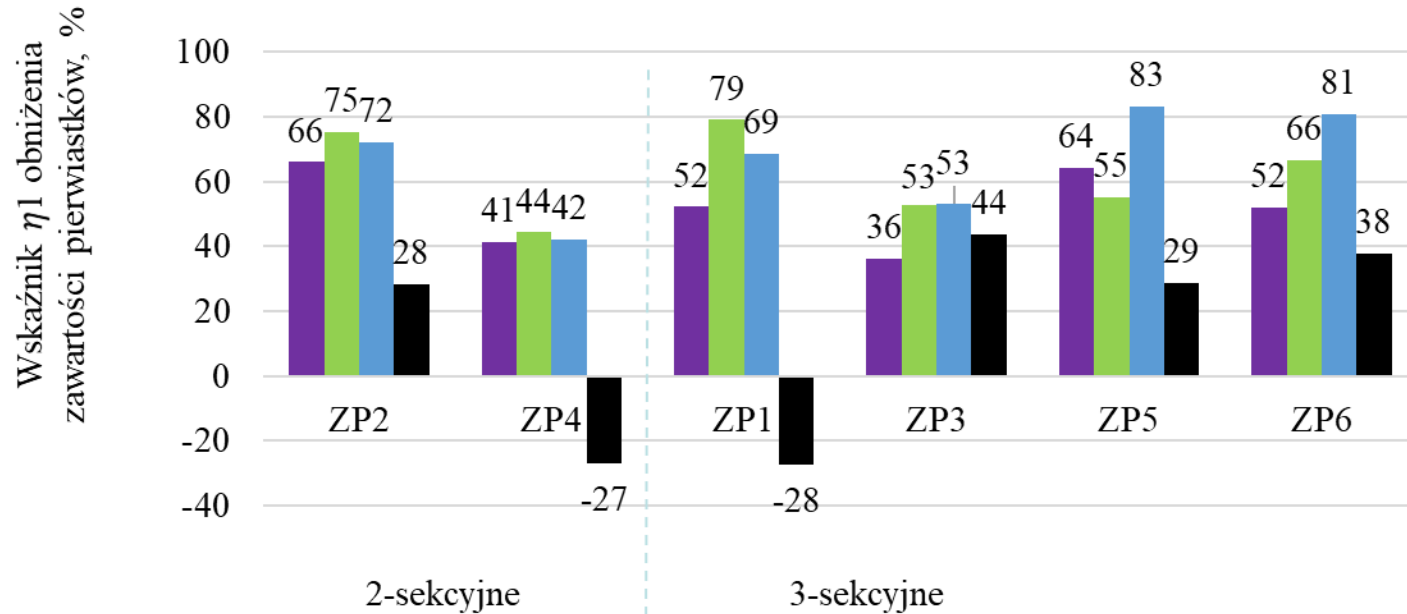
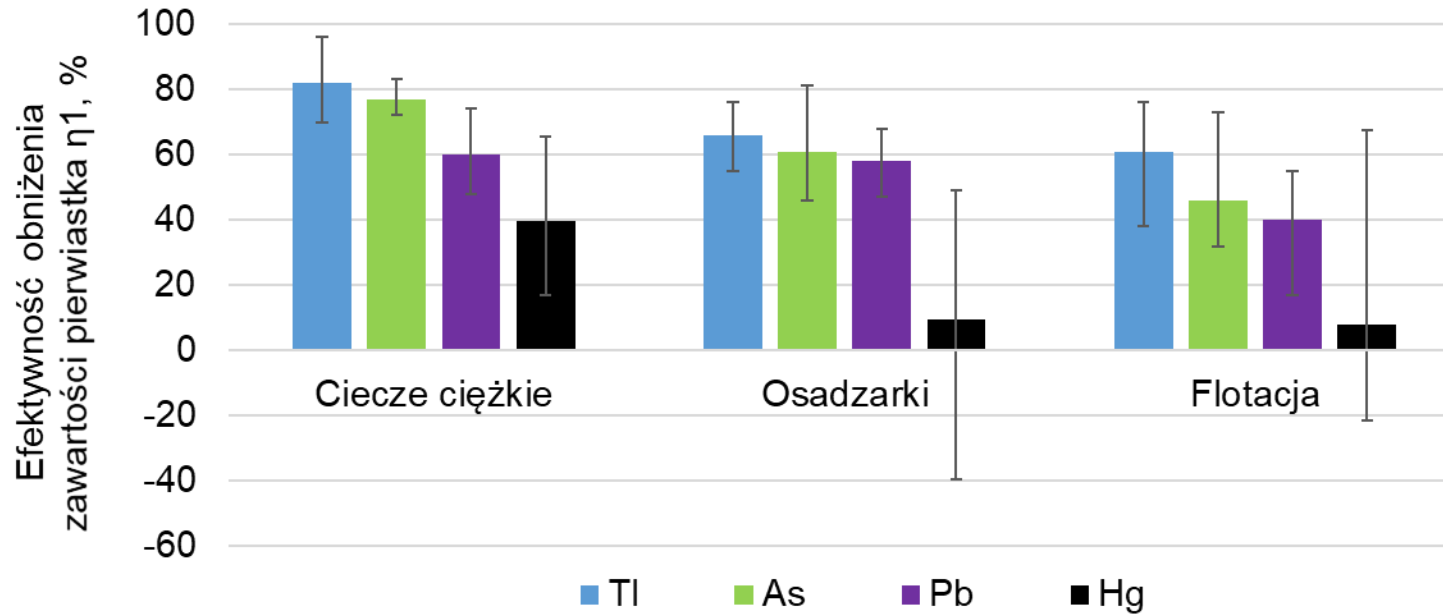
DYSTRYBUCJA Hg, As, Pb I Tl W PROCESACH SUCHEJ SEPARACJI WĘGLI ENERGETYCZNYCH



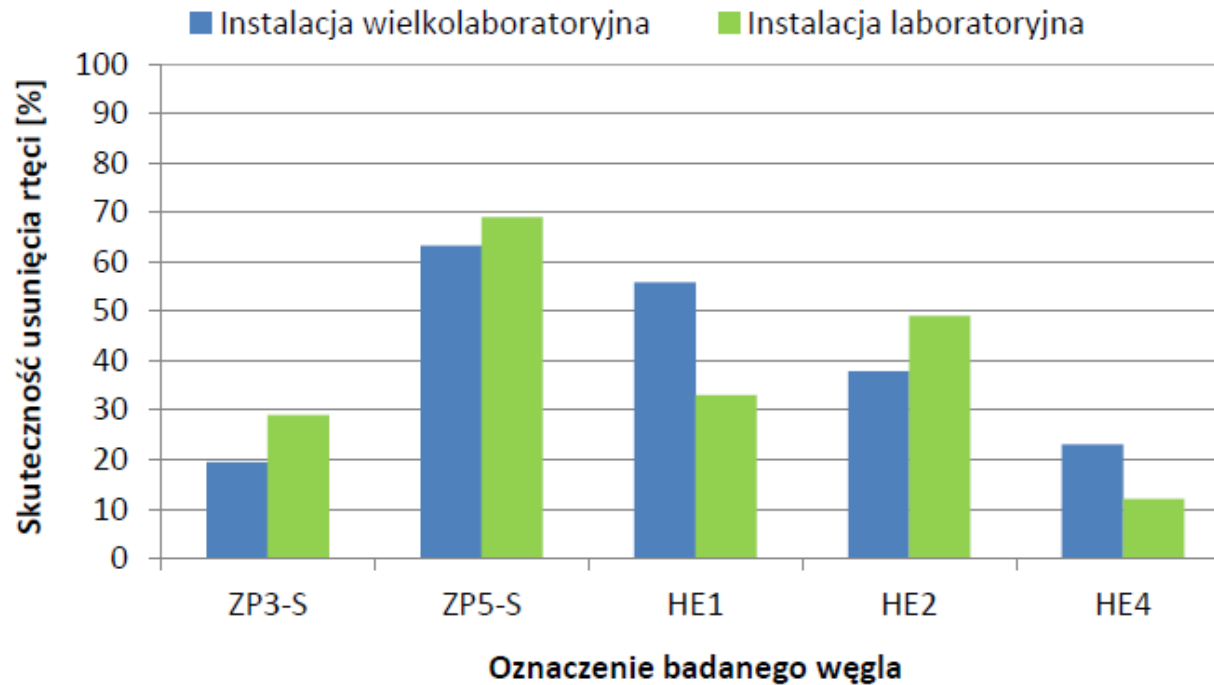
PORÓWNANIE EFEKTYWNOŚCI MOKREGO WZBOGACANIA WĘGLI KOKSOWYCH I SUCHEJ SEPARACJI WĘGLI ENERGETYCZNYCH



EFEKTYWNOŚĆ OBNIŻENIA ZAWARTOŚCI Hg, AS, Pb I TL W WĘGLACH KAMIENNYCH



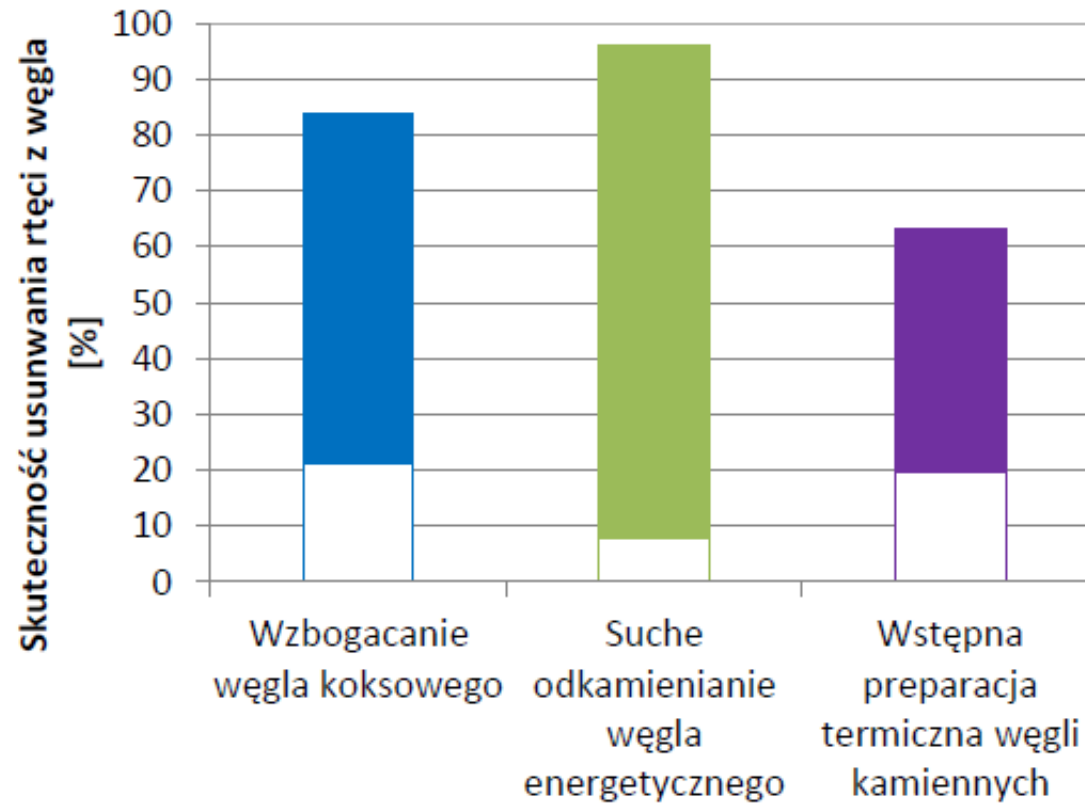
SKUTECZNOŚĆ USUWANIA RTĘCI W PROCESIE WSTĘPNEJ TERMICZNEJ PREPARACJI



Skuteczność usuwania rtęci w procesie wstępnej termicznej preparacji w temperaturze 300°C przeprowadzonej w instalacji laboratoryjnej i wielkolaboratoryjnej (szybkość ogrzewania 5°C/min; czas przebywania w temperaturze końcowej 30 min; gaz płuczący: azot o natężeniu przepływu 5 dm³/min).

- temperatura pirolizy,
- szybkość ogrzewania,
- czas przebywania w temperaturze końcowej
- rodzaj i natężenie przepływu gazu płuczącego.

SKUTECZNOŚĆ USUWANIA RTĘCI W WĘGLU



Sposób występowania Hg w węglu

PODSUMOWANIE

- ❖ Istnieje szeroki wachlarz pierwotnych metod ograniczania emisji pierwiastków ekotoksycznych z procesów spalania węgla.
- ❖ Spośród metod pierwotnych najlepiej poznane są metody fizyczne, w szczególności metody należące do przeróbki mechanicznej węgla.
- ❖ Efektywność usuwania pierwiastków ekotoksycznych z węgla jest często niższa od efektywności usuwania substancji mineralnej, co wynika bezpośrednio ze sposobu występowania danego pierwiastka w węglu.
- ❖ Wybór danej metody obniżania zawartości pierwiastków ekotoksycznych będzie przede wszystkim uzależniony od dostępności danej technologii, kosztów zarówno inwestycyjnych jak i eksploatacyjnych oraz wpływu na środowisko naturalne.

PODSUMOWANIE

- ❖ Rozpatrywane pierwiastki ekotoksyczne występowały głównie w substancji mineralnej, a ich głównym nośnikiem były siarczki.
- ❖ Pierwiastki ekotoksyczne kumulują się głównie w odpadach i/lub w produktach pośrednich.
- ❖ Zarówno metody mokre jak i suche charakteryzowały się wysoką efektywnością obniżenie zawartości rozpatrywanych pierwiastków.
- ❖ Procesy wzbogacanie w cieczach ciężkich charakteryzowały się najwyższą efektywnością obniżania zawartości pierwiastków.
- ❖ Skuteczność usuwania rozpatrywanych pierwiastków z odpadami determinowana była skutecznością usuwania substancji mineralnej.

Dziękuję za uwagę



makowska@agh.edu.pl



(12) 617 26 08