



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE



Ograniczenie emisji rtęci w energetyce

Reduction of mercury emissions in the power industry

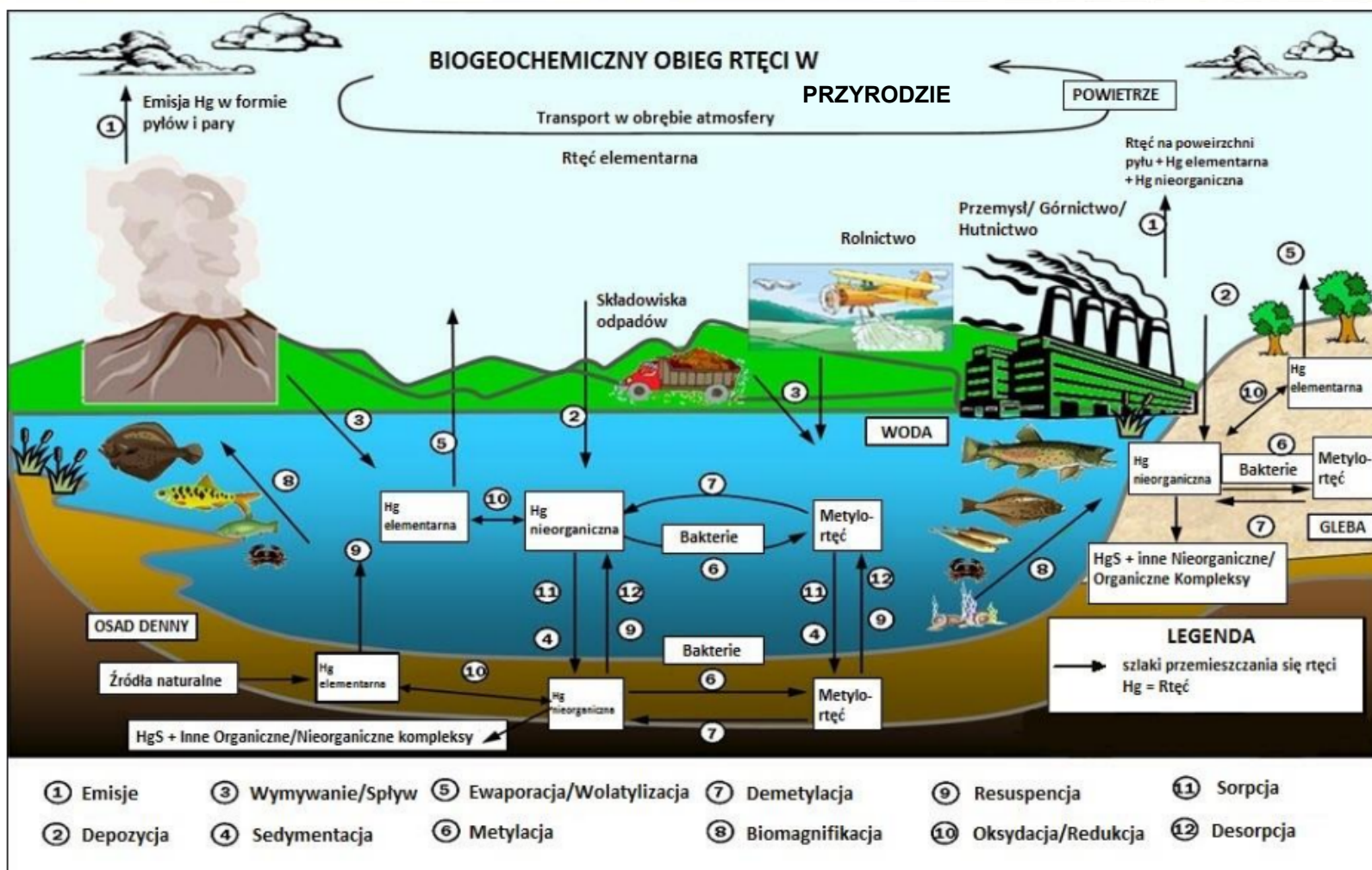
AGH w Krakowie
Wydział Energetyki i Paliw

Autorzy:
Piotr Burmistrz
Krzysztof Kogut
Adrianna Bigaj
Piotr Bochenek

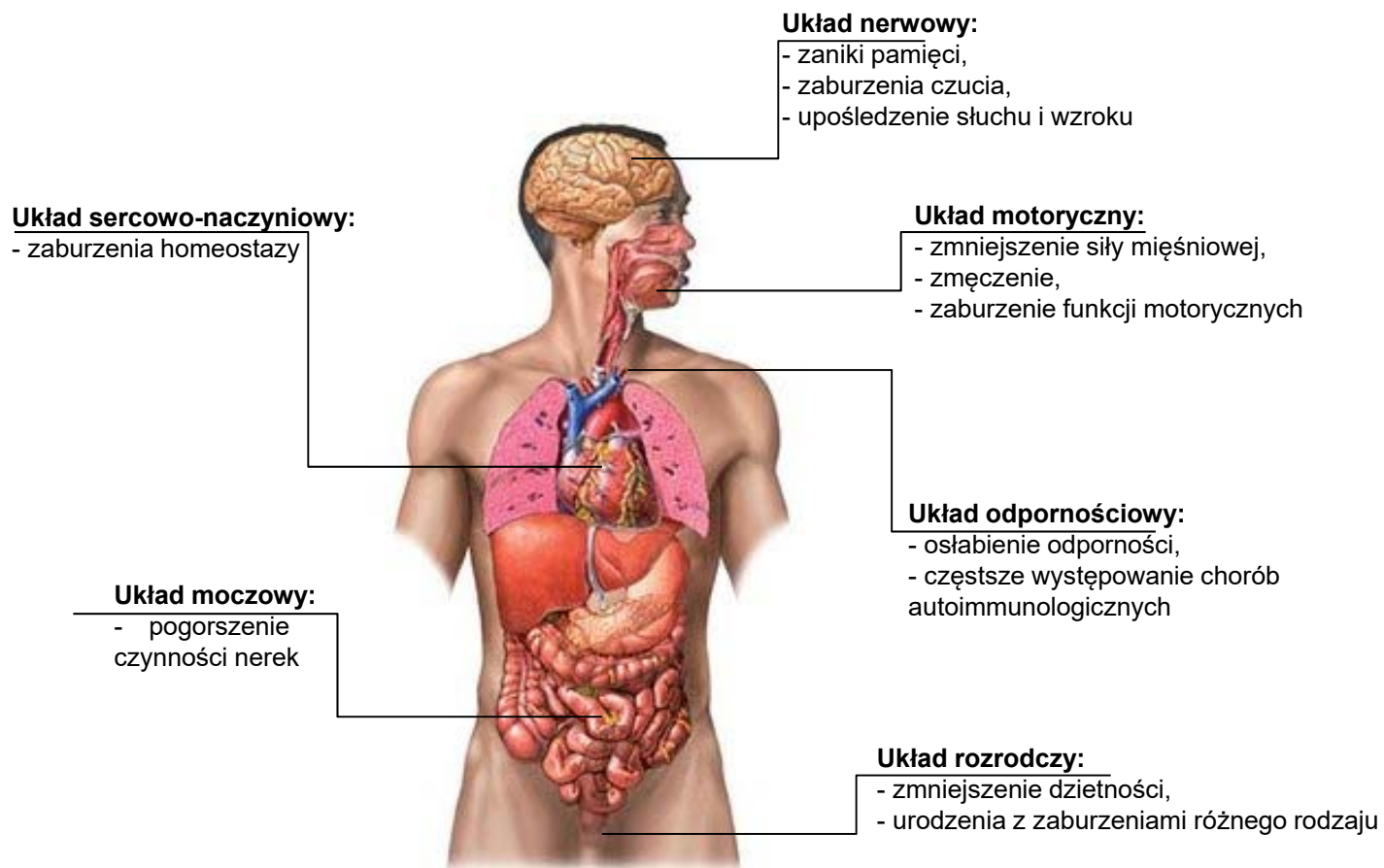
Rtęć – podstawowe właściwości

Parametr	Wartość	Jednostka
Masa molowa	200,59	g/mol
Gęstość (0°C)	13,595	g/cm ³
Prężność pary nasyconej (25°C)	0,3	Pa
Rozpuszczalność (25°C)	20–40	µg/dm ³
Temperatura wrzenia	630,05	K
Temperatura topnienia	234,25	K
Ciepło parowania	59,229	kJ/mol
Ciepło topnienia	2,295	kJ/mol

Obieg rtęci w przyrodzie



Wpływ rtęci na organizm człowieka



Źródła emisji rtęci do środowiska naturalnego

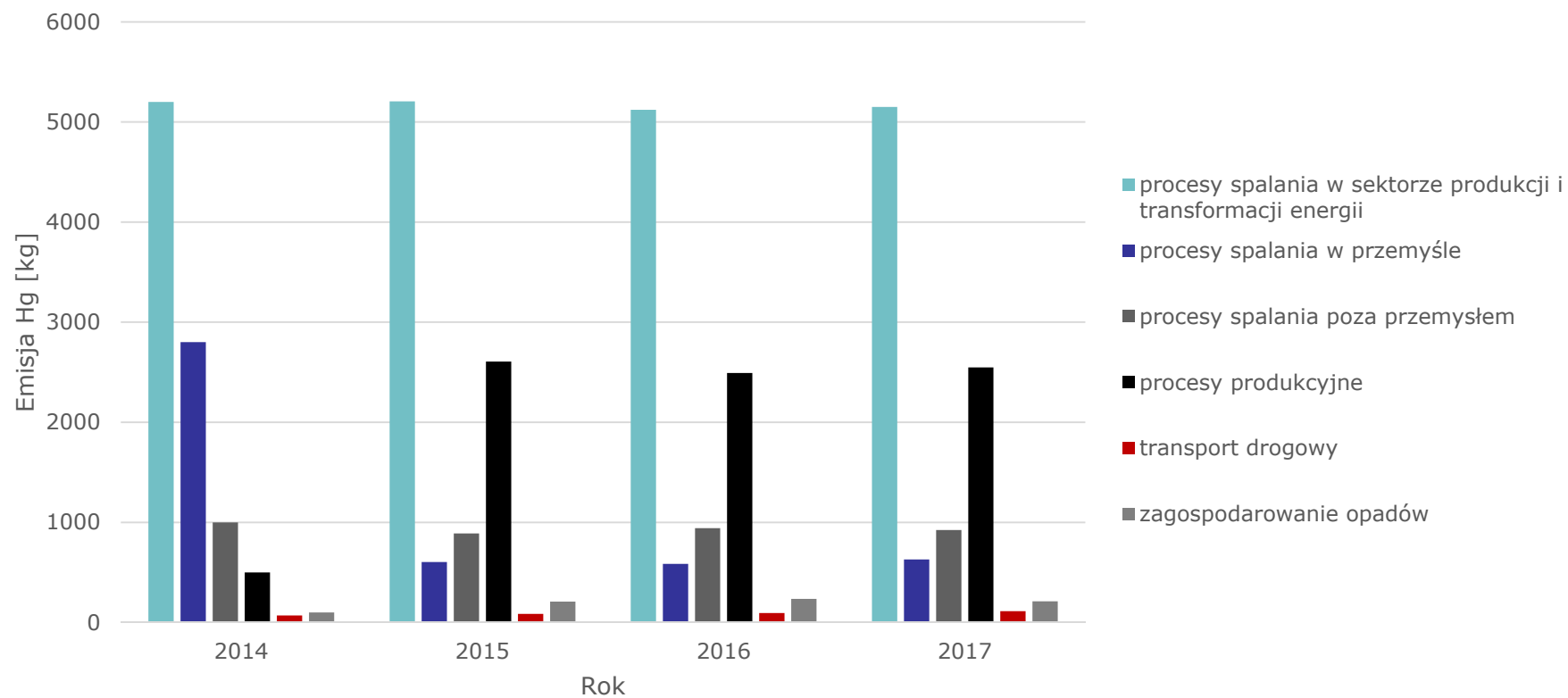
Źródła naturalne

- Parowanie z powierzchni ziemi oraz zbiorników wodnych- 82%
- Spalanie biomasy- 16%
- Wybuchy wulkanów i procesy geotermalne- 2%

Źródła antropogeniczne

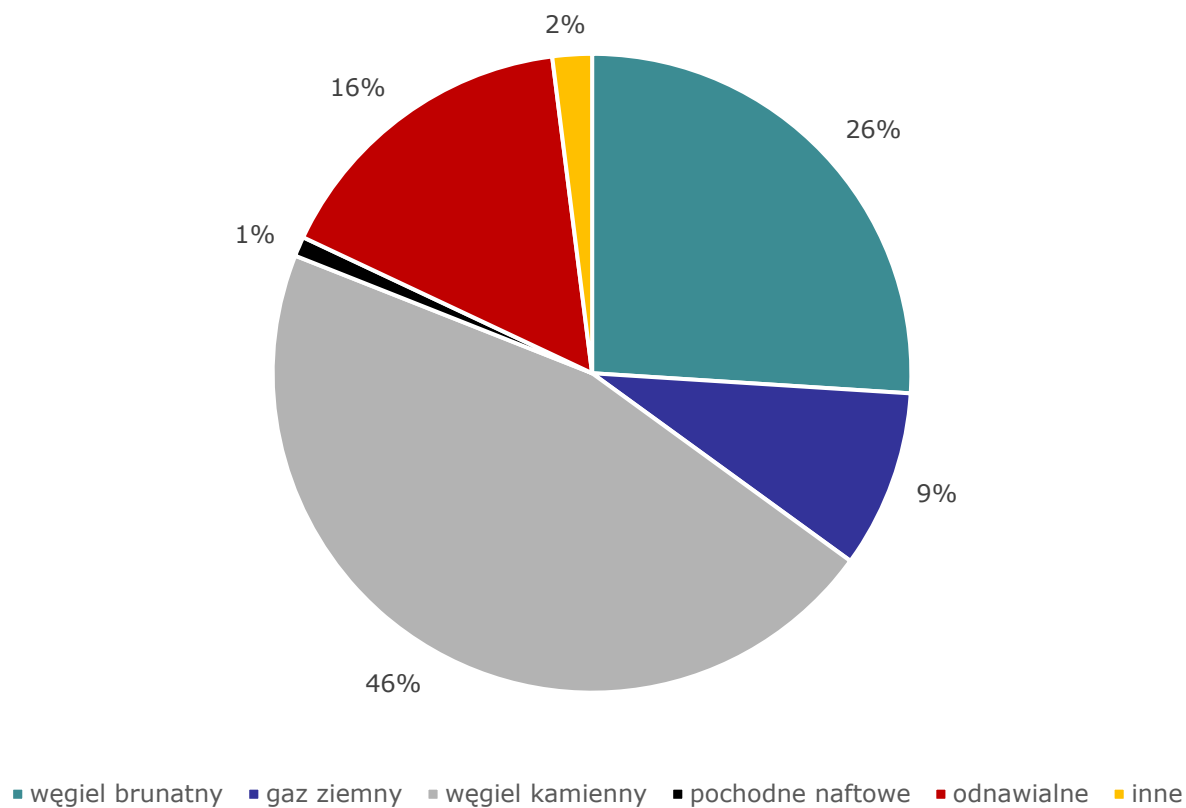
- Produkcja złota- 37%
- **Spalanie paliw kopalnych-** 24%
- Produkcja metali- 18%
- Produkcja cementu- 9%
- Przemysł chloro-alkaliczny -1%

Zmiany emisji rtęci w Polsce w latach 2014–2017



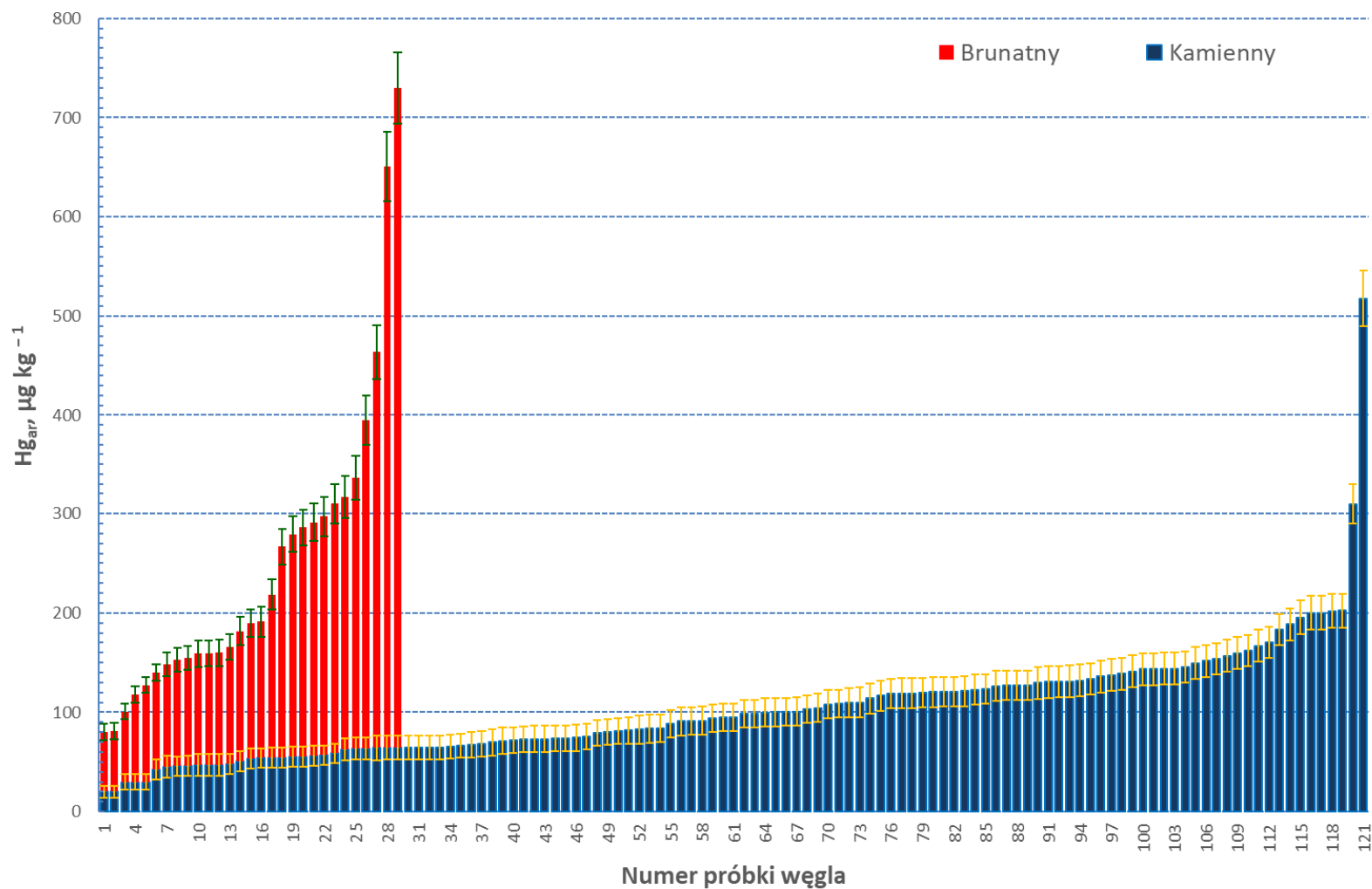
Źródło: opracowanie własne na podstawie [KOBiZE, 2019]

Struktura produkcji energii elektrycznej w Polsce w 2019 r.

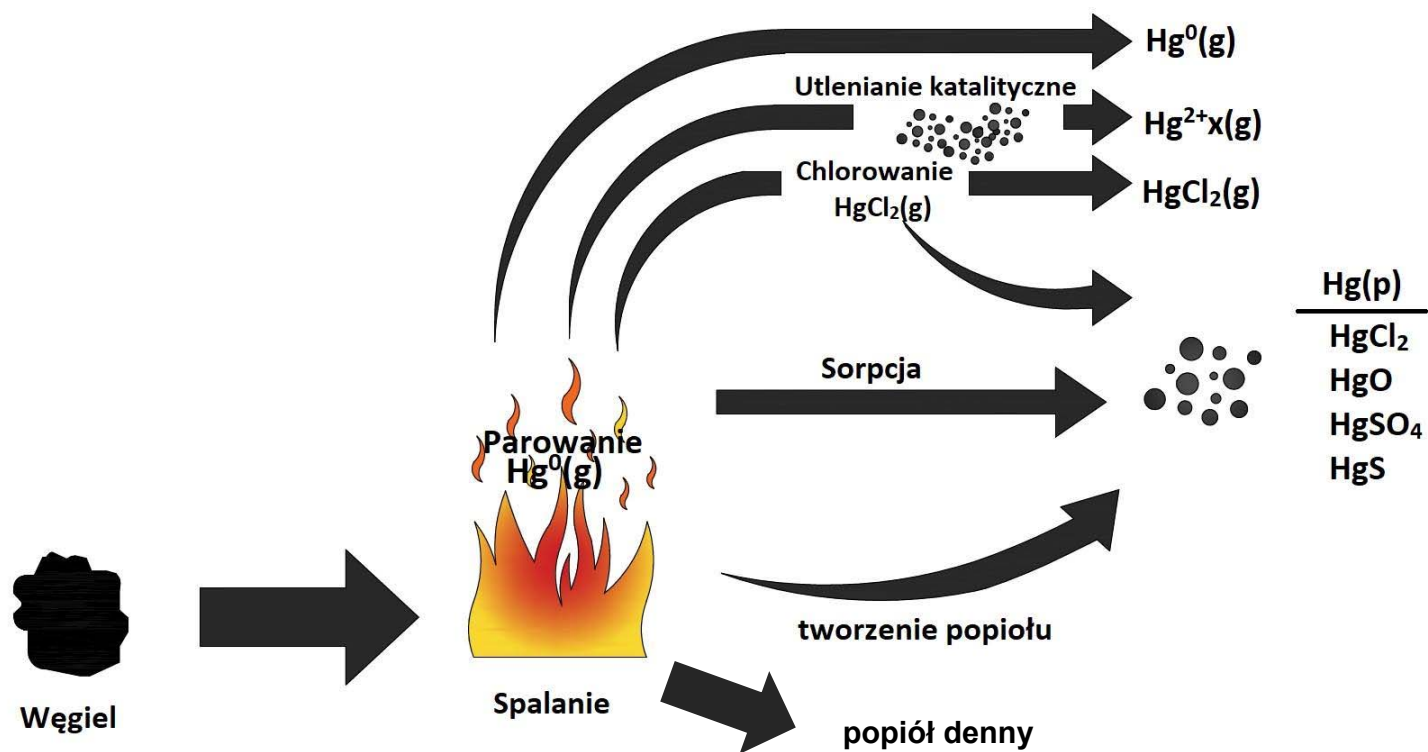


Źródło: opracowanie własne na podstawie [Eurostat, 2020]

Zawartość rtęci w polskich węglach



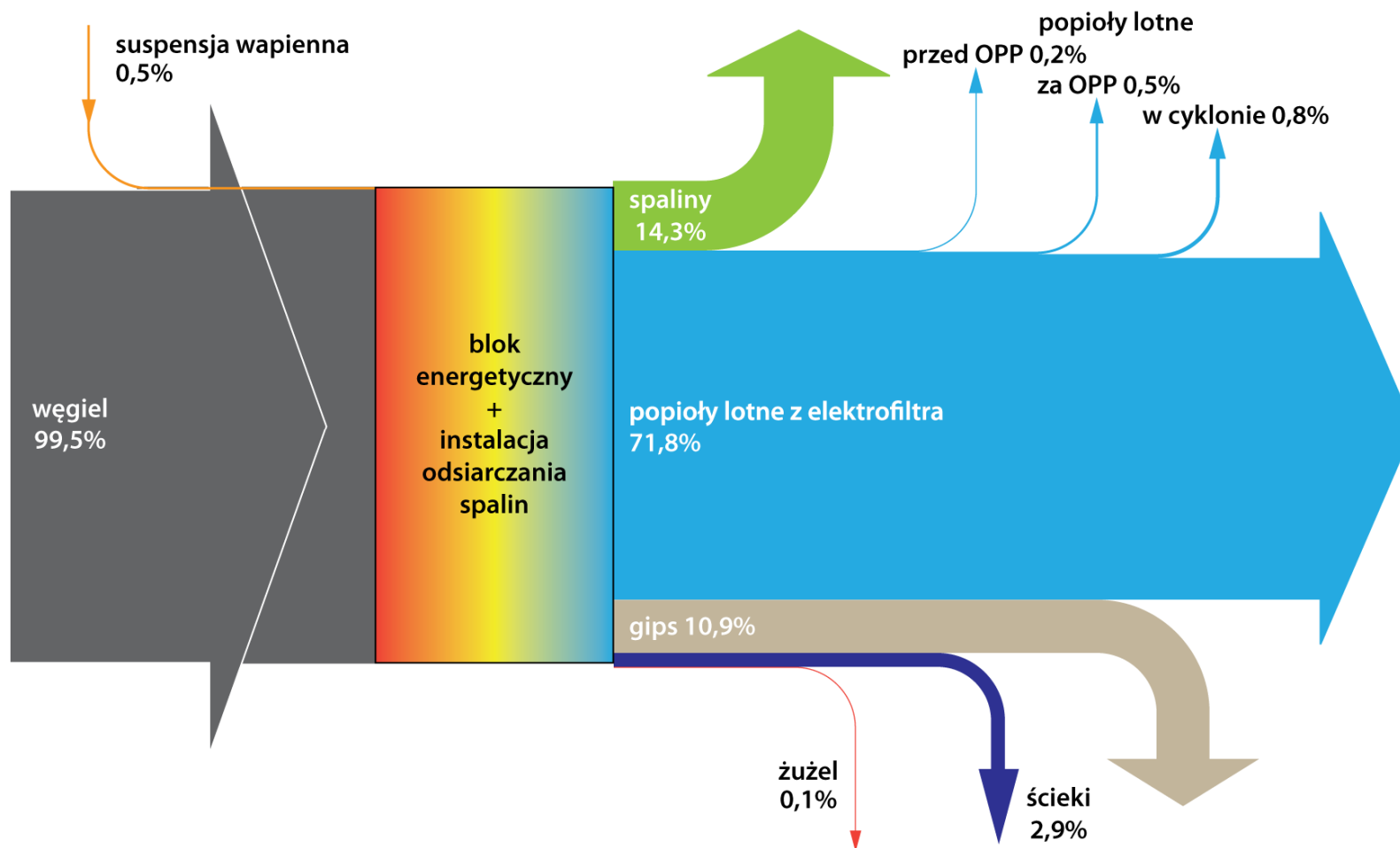
Przemiany rtęci w procesie spalania węgla



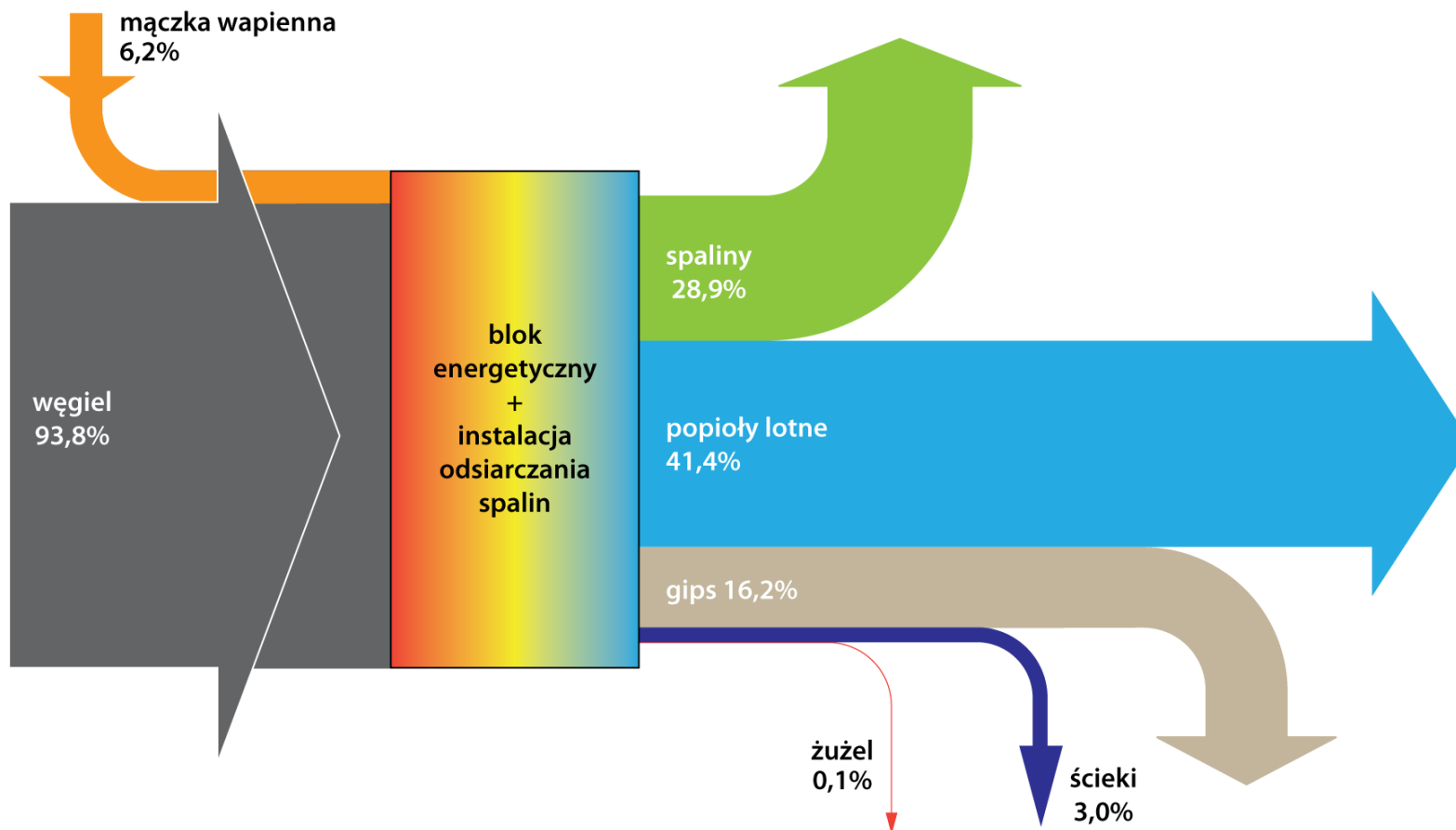
Możliwe przemiany rtęci w trakcie spalania węgla

Źródło: opracowanie własne na podstawie [Galbreath, 2000]

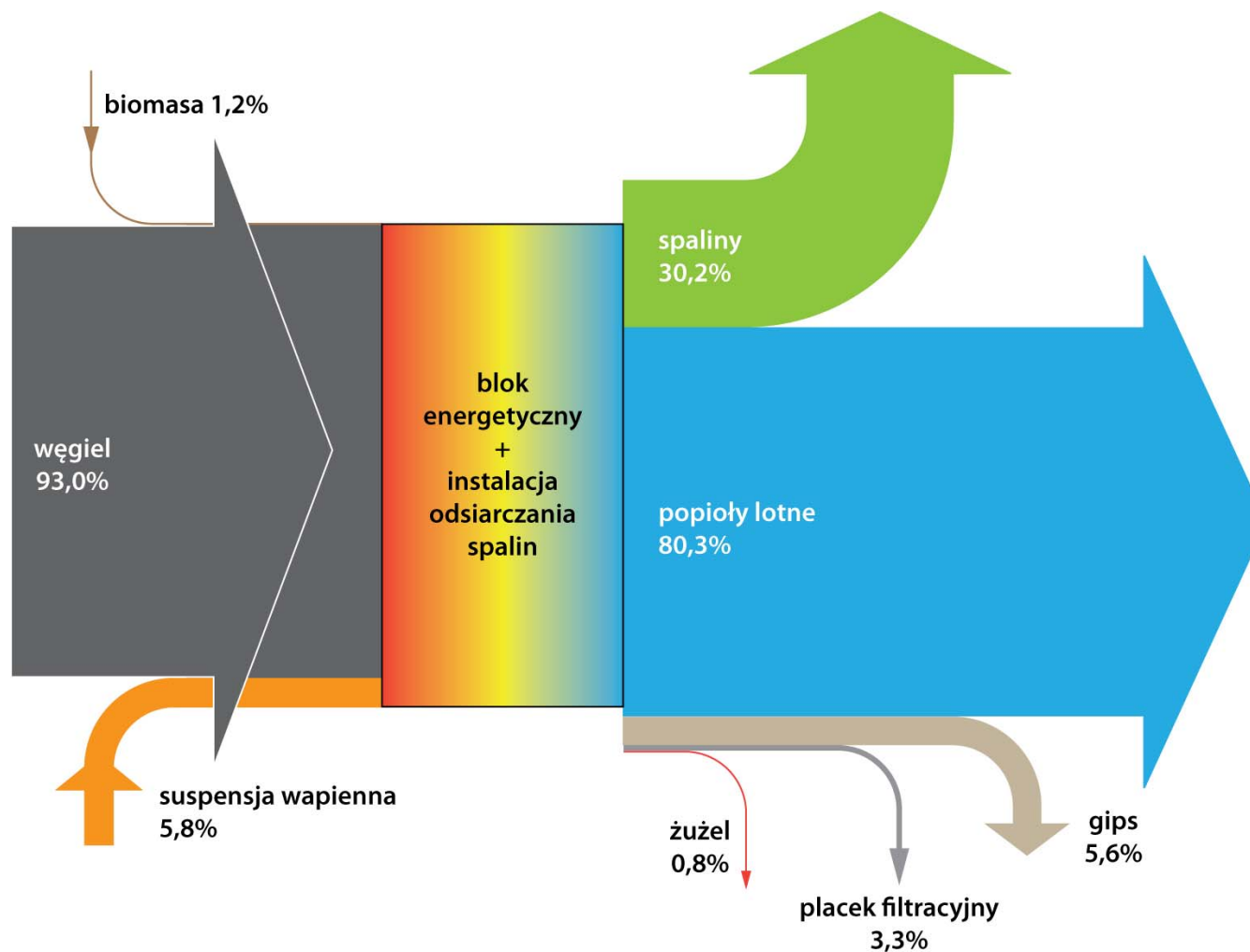
Bilans rtęci w instalacji, zasilanej węglem brunatnym, o mocy 370 MW



Bilans rtęci w instalacji, zasilanej węglem brunatnym, o mocy 850 MW



Bilans rtęci w instalacji zasilanej węglem kamiennym



Czynniki wpływające na wielkość emisji

Na ilość emitowanej rtęci do atmosfery w wyniku spalania węgla wpływają:

- zawartość Hg w węglu,
- rodzaj kotła,
- skład chemiczny spalanego węgla, a przede wszystkim zawartość w nim Cl, Br, S, Ca oraz Fe
- specjacja Hg w gazach spalinowych,
- procesy oczyszczania spalin, a co za tym idzie, ich skuteczność

W spalinach z węgla brunatnego jest zdecydowanie więcej rtęci niż z węgla kamiennego. Węgiel kamienny zawiera więcej chloru i bromu, które są odpowiedzialne za utlenianie Hg^0 do Hg^{2+} .

W węglu brunatnym jest więcej wapnia, który łączy się z chlorem lepiej niż rtęć.

Limity emisji rtęci w świetle konkluzji *BAT*

Nominalna moc cieplna instalacji spalania [MWth]	BAT – poziomy emisji [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	
	średnia roczna lub średnia dla próbek uzyskanych w ciągu jednego roku	
	nowe elektrownie	istniejące elektrownie
Węgiel kamienny < 300	< 1-3	<1-9
Węgiel kamienny \geq 300	<1-2	<1-4
Węgiel brunatny < 300	<1-5	<1-10
Węgiel brunatny \geq 300	<1-4	<1-7

Pierwotne (pre-combustion) metody ograniczenia emisji rtęci

- Selektywne górnictwo, czyli wydobywanie węgla o niskiej zawartości rtęci; konieczne jest bardzo dokładne rozpoznanie rozmieszczenia zawartości rtęci w złożu
- Wzbogacanie węgla; pozwala usunąć rtęć związaną z pirytem, ale nie pozwala na usunięcie rtęci zawartej w związkach organicznych; fizyczne procesy wzbogacania węgla pozwalają na usunięcie od 26 do 47% rtęci w nim zawartej
- Poddanie węgla obróbce termicznej np. *mild pyrolysis*, podczas której rtęć jest usuwana w podwyższonej temperaturze bez dostępu powietrza; pary rtęci zostają uwolnione przed procesem spalania, co pozwala na oddzielenie ich od spalin
- Dodanie halogenków np. związków bromu

Wtórne (post-combustion) metody ograniczenia emisji rtęci

PASYWNE (co-benefit)

- Katalityczna selektywna redukcja tlenków azotu (SCR); zastosowanie SCR zmniejsza udział rtęci Hg^0 z 40–60% do 2–12%, w wyniku jej utleniania do Hg^{2+}
- Wydzielanie pyłów w elektrofiltrach; na powierzchni pyłów adsorbują się znaczne ilości rtęci, głównie formy utlenionej Hg^{2+} , przechodząc w formę Hg_p ; w elektrofiltrach możliwe jest usunięcie nawet do 83% rtęci z gazów spalinowych w przypadku kotłów fluidalnych, przy średniej wartości 36% obejmujących zarówno kotły fluidalne jak i pyłowe

Wtórne (post-combustion) metody ograniczenia emisji rtęci c.d.

- Wydzielanie pyłów w filtrach tkaninowych; filtry mają za zadanie usunięcie z gazów spalinowych cząstek pyłu, a wraz z nimi, ze strumienia spalin usuwana jest również zaadsorbowana na ich powierzchni rtęć Hg_p . W porównaniu z elektrofiltrami, filtry workowe posiadają dwie zalety: dłuższy czas kontaktu cząstek pyłu z gazami spalinowymi oraz niższą temperaturę spalin.
- Usuwanie rtęci w procesie mokrego odsiarczania spalin; utleniona forma rtęci Hg^{2+} o dobrej rozpuszczalności w wodzie, zostaje zatrzymana w roztworze absorpcyjnym w postaci HgS ; usuwanie rtęci w ESP i WFGD pozwoli na redukcję jej emisji do atmosfery o 0–40% dla węgla brunatnych, 15–35% dla węgla subbitumicznych i 60–80% dla węgla bitumicznych.

Wtórne (post-combustion) metody ograniczenia emisji rtęci c.d.

AKTYWNE (dedykowane usuwaniu rtęci)

- Iniekcja sorbentów pylistych do gazów spalinowych
- Dodatek czynników chemicznych (m.in. CaBr_2)
- Adsorpcja rtęci na powierzchniach niekatalitycznych

Podsumowanie

Instalacje energetyczne oparte na węglu kamiennym mają rozbudowany układ oczyszczania spalin i nie powinny mieć problemów ze spełnieniem postanowień BAT.

Energetyka oparta na węglu brunatnym jest w gorszej sytuacji. Węgłe brunatne zawierają w swoim składzie więcej rtęci, a mniej chloru i bromu. W tym przypadku dodatkowe działania, takie jak iniekcja sorbentów pylistych do gazów spalinowych, są istotne, aby nie zwiększać emisji rtęci do środowiska oraz kosztów działania instalacji.

- [1] Pirrone N., Cinnirella S., Feng X., Finkelman R.B., Friedli H.R., Leaner J., Mason R., Mukherjee A. B., Stracher G. B., Streets D. G., Telmer K.: *Global Mercury Emissions to the Atmosphere from Anthropogenic and Natural Sources*, Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, vol. 10, s. 5951-5964
- [2] Marczak M., Badanie wybranych procesów pasywnego i aktywnego ograniczania emisji rtęci ze spalania węgla kamiennych i brunatnych, doktorat, praca niepublikowana, AGH University of Science and Technology, 2019.
- [3] Pirrone N., Cinnirella S., Feng X., Finkelman R., Friedli H., Leaner J., Mason R., Mukherjee A., Stracher G., Streets D., Telmer K., *Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources*, Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 10 (2010), s.5951-5964.
- [4] UNEP Chemicals Branch, *The global atmospheric mercury assessment: sources, emissions and transport*, UNEP-Chemicals, Geneva, p. 44, 2008,
<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:The+Global+Atmospheric+Mercury+Assessment+:+Sources+,+Emissions+and+Transport#2>, data dostępu: 17.03.2021 r.
- [5] Obrist D., Kirk J. L., Zhang L., Sunderland E. M., Jiskra M., and Selin N. E., *A review of global environmental mercury processes in response to human and natural perturbations: Changes of emissions, climate, and land use*, Ambio, vol. 47 (2018) s. 116-140.
- [6] Eisler R.: *Mercury Hazards to Living Organisms*, CRC Taylor & Francis, 2006 r.
- [7] Zahir F., Rizwi S.J., Haq S.K., Khan R.H.: *Low Dose Mercury Toxicity and Human Health*, Environmental Toxicology and Pharmacology, vol. 20 (2005), s. 351-360.
- [8] Cyran M. *Wpływ środowiskowego narażenia na rtęć na funkcjonowanie organizmu człowieka*, Medycyna Środowiskowa, vol.16 (2013), s.55-8.
- [9] Sapota A, Skrzypińska-Gawrysiak M. *Pary rtęci i jej związki nieorganiczne*, Podstawy Metody Oceny Środowiska Pracy, vol. 3 (2010), s. 85-149.
- [10] Mutscher E. *Farmakologia i toksykologia*. Wrocław: Wyd. Medpharm, 2010.