

Rtęć w polskiej energetyce

**Autor: Mgr Katarzyna Wojnar, mgr inż. Joanna Wisz „Energopomiar” Sp. z o.o.,
Centralne Laboratorium**

(„Energetyka” – kwiecień 2006)

Rtęć jest bardzo toksycznym pierwiastkiem chemicznym, o silnej aktywności chemicznej i biologicznej oraz zmiennej postaci występowania (ciekła i gazowa). Stopień toksyczności rtęci, a co za tym idzie skutki zdrowotne dla organizmów żywych zależą od jej postaci chemicznej [1]. Rtęć tworzy związki o zróżnicowanych właściwościach chemicznych i fizycznych, które włączane są w różne cykle obiegu przyrodniczego, przy czym do najistotniejszych zalicza się obieg atmosferyczny i hydrobiologiczny. Mimo że w środowisku rtęć występuje w ilościach śladowych, jej duża aktywność geochemiczna i biochemiczna sprawia, że stanowi ona poważne zagrożenie dla organizmów żywych. I chociaż zmniejszono zrzut tego metalu do środowiska, rtęć jest w nim obecna nadal, ze względu na jej zdolność akumulacji w łańcuchu żywieniowym [2].

Różne zachowanie się rtęci w różnych ekosystemach powoduje, że trudno przewidzieć ekologiczne i zdrowotne skutki zanieczyszczenia tym pierwiastkiem. Można przypomnieć o tragedii w Japonii, gdzie wystąpiło zatrucie rtęcią ludzi spożywających ryby z morskiej zatoki, do której odprowadzano ścieki z zakładów tworzyw sztucznych.

Powszechnie uważa się, że rtęć i jej związki są zawsze obecne w środowisku naturalnym stanowiąc tzw. tło rtęci. Wszelkie wartości stężeń wyższe od tła stanowią zanieczyszczenie środowiska [1,2]. Zróżnicowanie i mnogość źródeł rtęci powoduje, że spośród substancji mających negatywny wpływ na środowisko coraz większe zainteresowanie budzi właśnie rtęć. Ciągle jednak istnieją rozbieżności na temat naturalnej zawartości rtęci w powietrzu, a także ilości tego pierwiastka w polskim węglu.

O toksyczności rtęci, której związki mogą być wchłaniane do organizmu przez skórę, układ pokarmowy lub układ oddechowy, nie trzeba nikogo przekonywać [3]. Z uwagi na fakt, że rtęć nie ulega biodegradacji i bardzo długo utrzymuje się w środowisku, gromadząc się w łańcuchach troficznych i w znacznych stężeniach przedostając się do organizmu ludzkiego, kluczowym działaniem jest obniżenie poziomu rtęci w środowisku oraz zmniejszenie narażenia ludzi na kontakt z tym szkodliwym dla zdrowia pierwiastkiem. Obecnie obserwuje się ograniczanie emisji różnych zanieczyszczeń z instalacji przemysłowych, spowodowane rygorami technologicznymi i normatywami prawnymi, ale mimo to spalanie węgla pozostaje wciąż największym ich źródłem. Szacuje się, że emisja rtęci z głównych zakładów przemysłowych w Polsce wynosiła w 1990 roku 11 ton [2]. Unia Europejska systematycznie zastrza wymagania ograniczające emisję rtęci do atmosfery. Przykładem takich działań są przyjęte przed kilkoma laty dyrektywy IPPC, LCP oraz NEC. Wymieniona dyrektywa, dotycząca zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeniom i ich kontroli (IPPC), stanowi podstawowe narzędzie Wspólnoty Europejskiej wpływające na redukcję emisji rtęci oraz innych substancji zanieczyszczających środowisko.

Problematyka jakości powietrza jest również przedmiotem przyjętej 20 kwietnia 2004 roku przez Parlament Europejski tzw. czwartej dyrektywy nawiązującej do pochodzącej jeszcze z 1996 roku ramowej dyrektywy w sprawie jakości powietrza. Dokument ten nie ustanawia

limitu wartości granicznych dla metali ciężkich, lecz określa wymagania co do monitorowania arsenu, kadmu i niklu. W Europie poziom rtęci w otaczającym powietrzu jest poniżej poziomu mającego wpływ na zdrowie ludzi, dlatego nie ma uregulowań dotyczących rtęci w tej dyrektywie. Jednak wszystkie substancje, bez względu na koncentracje, będą mierzone w celu dostarczenia informacji o zmienności geograficznej i trendach długoterminowych.

Rtęć obecna w powietrzu atmosferycznym występuje w postaci halogenków, połączeń alkilortęciowych i innych, lecz 98% rtęci występuje w postaci par rtęci, które bardzo szybko są wiązane przez pył atmosferyczny [1, 2]. Występowanie rtęci w powietrzu atmosferycznym związane jest ze zróżnicowaną działalnością gospodarczą, a także z naturalnymi procesami geochemicznymi i biologicznymi. Rtęć jest stałym składnikiem ścieków i odpadów komunalnych. Największe jej stężenie występuje nad obszarami uprzemysłowionymi, a więc w pobliżu elektrowni węglowych, składowisk niektórych odpadów przemysłowych i komunalnych. Innym źródłem emisji rtęci są niektóre procesy hutnicze, produkcja cementu i przemysł chemiczny (produkcja chloru, aldehydu octowego). Wynikiem przemysłowego zastosowania rtęci jest dużo odpadów.

Gleby są ważnym filtrem zatrzymującym rtęć, a geochemiczne właściwości tego metalu powodują, że wykazuje ona silne powinowactwo ze związkami siarki i związkami organicznymi. Mikroorganizmy obecne w środowisku powodują przemianę rtęci z form organicznych na bardziej toksyczne i łatwiej wchłanialne formy organiczne. Dopuszczalne stężenie rtęci w glebie i osadach ściekowych wynosi 2 ppm, a w powietrzu $0,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [1, 2]. Obserwowane w ostatnich kilkadziesiąt latach zmniejszenie ilości rtęci w biosferze (zwłaszcza w powietrzu i wodzie) wynika przede wszystkim z ograniczenia zanieczyszczeń, a zastosowanie bardziej czułych metod analitycznych pozwala na oznaczanie rtęci w postaci nanośladów.

Oznaczanie rtęci według Polskich Norm

Rtęć jest trudnym analitycznie pierwiastkiem, gdyż jej zawartość w badanych próbkach jest zwykle niewielka, a ponadto wykazuje dużą lotność i zdolność do adsorpcji na ściankach naczyń.

W polskich normach zawarto opisy oznaczania zawartości rtęci w wodzie i ściekach, powietrzu atmosferycznym oraz w węglu. W celu oznaczenia zawartości rtęci według tych norm stosuje się różne metody pobierania próbek do analizy, a następnie różnorodne metody ich mineralizacji. Końcowy etap każdej analizy polega na oznaczeniu rtęci metodą spektrometrii absorpcyjnej, fluorescencyjnej lub techniką zimnych par.

Oznaczanie zawartości rtęci w wodzie można wykonywać według PN-EN 1483:2000, PN-EN 12338:2001 i PN-EN 12506:2004, zawartości rtęci w powietrzu - według PN--72/Z-04040, PN-81/Z-04122.00, PN-90/Z-04133.06 i PN-EN 13211:2002(11), a zawartości rtęci w węglu kamiennym i brunatnym - według PN-G 04562:1994.

Należy podkreślić, że analiza chemiczna, jak każdy z resztą obszar działalności człowieka wykorzystujący osiągnięcia nauki i rozwoju różnorodnych technologii, ulega doskonaleniu, wynikającemu głównie z rosnącego zapotrzebowania na precyzyjne i szybkie wyniki analityczne, a także konieczności badania nowych zjawisk i materiałów. Rozwój metod analiz jest odbiciem wielu tendencji dotyczących chemii analitycznej, stanowiącej podstawę

współczesnej analizy chemicznej.

W celu sprostania wymaganiom dokładności wyników badań Centralne Laboratorium *Energopomiaru* zakupiło w 2004 roku analizator rtęci MA-2 firmy *Nippon Instrument Corporation* (Japonia). Pozwala on na oznaczanie rtęci w próbkach stałych (np. węgla), ciekłych lub gazowych, bez wstępnej mineralizacji próbek stałych i ciekłych, przy zastosowaniu metody rozkładu termicznego próby. W celu oznaczenia zawartości rtęci w próbce stałej spala się ją w piecu, a spaliny przepuszcza przez sorbent ze złota, gdzie następuje chemisorpcja i zateżnienie rtęci. W następnym cyklu ogrzewa się amalgamat, podczas którego rtęć zostaje uwolniona i oznaczona metodą absorpcji atomowej, techniką zimnych par (CVAAS). Metoda ta jest mniej czasochłonna niż metoda oznaczania zawartości rtęci w węglu kamiennym i brunatnym zgodnie z normą PN-G 04562:1994, zmniejsza też ryzyko zanieczyszczenia lub strat oznaczanego pierwiastka.

Opracowana metoda oznaczania rtęci w różnych próbkach środowiskowych (glebach, osadach ściekowych, węglu, popiołach i innych) charakteryzuje się dobrą dokładnością, a granica oznaczalności wynosi 0,005 ng rtęci.

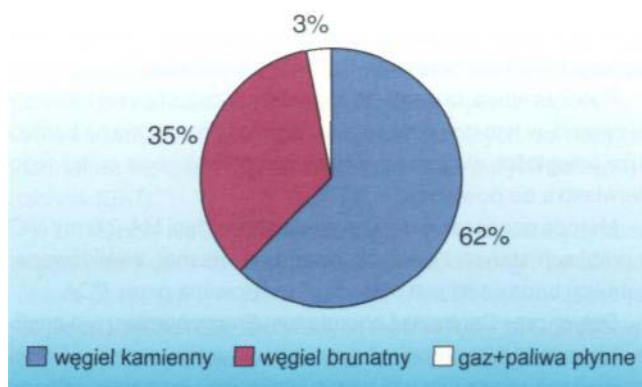
Badanie zawartości rtęci w węglu i odpadach paleniskowych

Zużycie energii elektrycznej w Polsce od roku 1995 systematycznie rosło, co przedstawiono w tabeli 1 [4].

Tabela 1
Krajowe zużycie energii elektrycznej, GWh [4]

Wyszczególnienie	1995 r.	2000 r.	2003 r.	2004 r.
Krajowe zużycie energii elektrycznej	118 134	124 576	124 243	127 160
W tym przez gospodarstwa domowe	18 075	21 037	21 659	22 052

Wytwarzanie energii elektrycznej związane jest głównie z wykorzystaniem węgla kamiennego i w mniejszej części węgla brunatnego (rys. 1) [5].

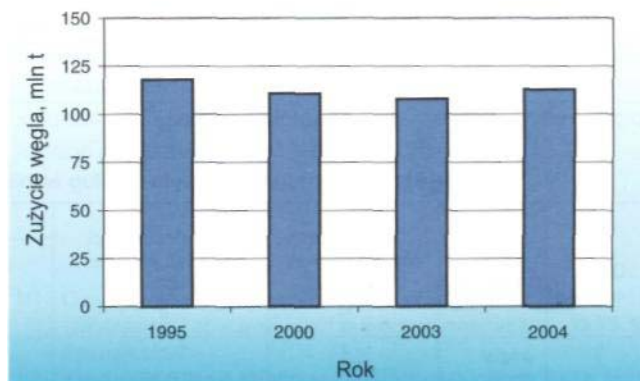


Rys. 1. Udziały poszczególnych rodzajów paliw w wytwarzaniu energii elektrycznej w energetyce zawodowej w 2004 roku [5]

Zużycie węgla przez przemysł energetyczny w ostatnich latach pokazano w tabeli 2 (rys. 2).

Tabela 2
Krajowe zużycie węgla kamiennego i brunatnego, tys. t [4]

Wyszczególnienie	1995 r.	2000 r.	2003 r.	2004 r.
Krajowe zużycie węgla kamiennego	108 301	84 890	80 672	83 133
W tym przez elektrownie, elektrociepłownie i ciepłownie energetyki zawodowej	55 808	51 628	50 210	52 510
Krajowe zużycie węgla brunatnego	63 355	59 487	58 168	60 871
W tym przez elektrownie, elektrociepłownie i ciepłownie energetyki zawodowej	62 282	59 149	57 702	60 408



Rys. 2. Zużycie węgla kamiennego i brunatnego w procesie energetycznego spalania w energetyce zawodowej [4]

Wszystkie przedstawione dane statystyczne potwierdzają fakt, że polska energetyka oparta jest na węglu. W najbliższym czasie sytuacja ta zapewne nie ulegnie zmianie. W polityce energetycznej do 2025 roku proponuje się wprowadzić inne rozwiązania, ale biorąc pod uwagę aspekty ekonomiczne oraz krajowe zasoby węgla kamiennego i brunatnego, można się spodziewać, że węgiel będzie nadal głównym paliwem stosowanym do wytwarzania energii.

Zawartość rtęci w węglu jest zróżnicowana w zależności od rejonizacji złoża (położenie skał towarzyszących, rodzaje wód krążących i ich temperatura), jego wieku i gatunku.

Podczas spalania węgla do atmosfery przedostają się toksyczne związki, w tym rtęć, która może rozprzestrzeniać się na bardzo duże odległości, dlatego tak ważne jest ograniczenie emisji tego pierwiastka do powietrza.

Metoda oznaczania rtęci na analizatorze rtęci MA-2 firmy NIC w próbkach stałych i ciekłych, oparta na własnej, zwalidowanej instrukcji badawczej jest metodą akredytowaną przez PCA. Dotychczas Centralne Laboratorium *Energopomiaru* wykonało analizę ponad 800 próbek stałych, przy czym na zawartość rtęci przebadano między innymi węgle kamienne i brunatne,

odpady paleniskowe, osady ściekowe, gleby, biomasę rozmaitego typu i inne.

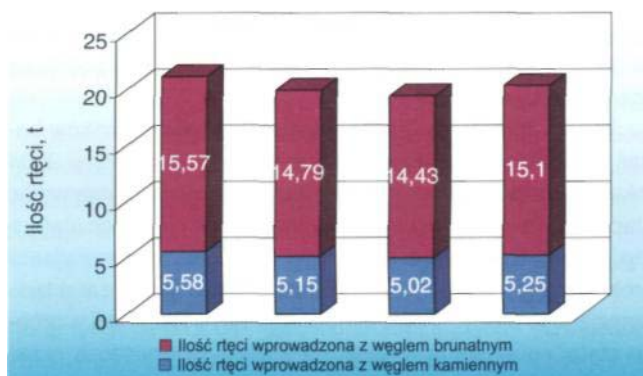
Podczas pomiarów ciepłych kotłów energetycznych pobierano próbki węgla i odpadów paleniskowych, które przebadano na zawartość rtęci. Próbki pochodziły z kilkunastu elektrowni na terenie Polski. Oznaczoną zawartość rtęci w węglu oraz w ubocznych produktach spalania zamieszczono w tabeli 3.

Tabela 3
Zawartość rtęci
w polskim węglu i ubocznych produktach spalania
według wyników badań
Centralnego Laboratorium *Energopomiaru*

Objekt	Zawartość rtęci, ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		
	w węglu w stanie roboczym	w żużlu w stanie suchym	w popiele lotnym w stanie suchym
Węgiel kamienny			
1	64 – 100	9 – 16	126 – 265
2	97 – 141	6 – 10	445 – 1000
3	84 – 120	2 – 5	372 – 468
4	53 – 92	2 – 11	187 – 476
5	100 – 105	4 – 5	374 – 486
6	93 – 132	2 – 5	224 – 229
7	66 – 109	5 – 17	318 – 554
8	54 – 124	4 – 11	229 – 539
9	56 – 90	13 – 30	378 – 710
Węgiel brunatny			
10	172 – 283	14 – 28	538 – 1377
11	117 – 370	26 – 89	125 – 521

Z przeprowadzonych badań wynika, że średnia zawartość rtęci w węglu kamiennym waha się od 50 do 150 ppb, a w węglu brunatnym - od 120 do 370 ppb. Z danych dotyczących zawartości rtęci w odpadach paleniskowych wynika, że jest ona skupiona głównie w popiele lotnym, a tylko jej niewielka część w żużlu.

Otrzymane dane o zawartości rtęci w węglu kamiennym (około 100 ppb) i brunatnym (około 250 ppb) posłużyły do obliczenia ilości rtęci wprowadzanej z węglem kamiennym i brunatnym do spalania paliw. Wyniki tych obliczeń przedstawiono na rysunku 3. Ilość rtęci wprowadzana z węglem brunatnym jest około trzy razy większa niż wprowadzana z węglem kamiennym.



Rys. 3. Ilość rtęci wprowadzana z węglem kamiennym i brunatnym do procesu energetycznego spalania w energetyce zawodowej

Emisja rtęci

Na podstawie otrzymanych wyników oznaczania rtęci w węglu i odpadach paleniskowych podjęto próby oszacowania emisji rtęci do atmosfery. Wartość emisji otrzymano po odjęciu od ilości rtęci, którą dostarczono do procesu z węglem (w stanie roboczym), ilości rtęci zawartej w odpadach paleniskowych (w stanie suchym). Przy obliczeniach uwzględniono zawartość popiołu w węglu oraz części palnych w odpadach paleniskowych.

Tabela 4

Emisja rtęci przy spalaniu węgla według wyników badań Centralnego Laboratorium Energopomiaru

Obiekt	Badany materiał	Zawartość popiołu w stanie suchym, %	Zawartość części palnych w stanie suchym, %	Zawartość rtęci			Emisja rtęci, ppb	Procent rtęci ulegającej emisji, %
				w stanie roboczym, ppb	w stanie suchym, ppb	w stanie roboczym, µg/kg węgla		
1	węgiel	6,4	–	226,5	–	–	204,21	90,16
	popiół	–	0,34	–	452,0	21,07		
	żużel	–	52,85	–	45,0	0,59		
2	węgiel	19,7	–	90,0	–	–	34,10	37,89
	popiół	–	2,47	–	378,0	55,13		
	żużel	–	2,52	–	30,0	0,77		
3	węgiel	11,3	–	64,0	–	–	50,36	78,69
	popiół	–	1,35	–	162,0	13,4		
	żużel	–	2,84	–	16,0	0,24		
4	węgiel	12,2	–	47,0	–	–	20,47	43,55
	popiół	–	0,96	–	297,0	26,43		
	żużel	–	3,96	–	6,0	0,10		
5	węgiel	18,0	–	183,0	–	–	105,33	57,55
	popiół	–	3,59	–	574,0	77,30		
	żużel	–	14,00	–	14,0	0,37		

Przyjęto kontrakcję chemiczną popiołu i żużla na poziomie 15%, udział popiołu lotnego w odpadach paleniskowych na poziomie 85%, a żużla -15%. Przykładowe wartości emisji rtęci dla niektórych obiektów zamieszczono w tabeli 4.

Węgiel z różnych źródeł ma odmienną zawartość rtęci; podobnie większy udział popiołu w węglu wiąże się też z większą zawartością tego pierwiastka. Różnice w zawartości rtęci w popiele zależne są od parametrów spalania węgla oraz od zawartości części palnych.

Różny stopień emisji rtęci może wynikać z rodzaju paleniska (kocioł pyłowy, fluidalny, rusztowy) oraz wyposażenia kotła w instalacje ochronne - instalacje odpylania (elektrofiltr, filtr workowy) i instalacje odsiarczania zabudowane w ciągu spalin.

Obecnie określenie ilości emitowanej rtęci do atmosfery ze spalania różnych paliw nie jest możliwe. Niezbędne jest przeprowadzenie pomiarów emisji rtęci w celu wyznaczenia wskaźników emisji dla różnego rodzaju źródeł spalania i typów instalacji ochronnych. Na podstawie tak wyznaczonych wskaźników i określonej zawartości rtęci w dostarczonym do elektrowni węglu możliwe będzie wyznaczenie rzeczywistej emisji rtęci do atmosfery.

Metodą ograniczenia tak dużej emisji rtęci pochodzącej ze spalania węgla mogłaby być iniekcja węgla aktywnego do spalin przed filtrem tkaninowym. Taki sposób jest jednak nie do przyjęcia w elektrowniach, które sprzedają usuwany w elektrofiltrach popiół zakładom produkującym materiały budowlane (węgiel w popiele pogarsza wytrzymałość betonu). Metodę tą można by zastosować w spalarniach odpadów.

Bilansowanie rtęci

Energopomiar podjął pierwsze próby zbilansowania rtęci w dwóch polskich elektrowniach. Polegało to na pomiarze rtęci, którą dostarczono do procesu z węglem oraz rtęci zawartej w odpadach i w strumieniu spalin. Zbilansowanie rtęci wymagało pobrania do analizy próbek węgla, popiołu lotnego, żużla, a także spalin odlotowych.

Próbki węgla kamiennego pobrano z pracujących podajników węgla, a popiołu lotnego w trzech strefach spod elektrofiltru. Żużel pobrano spod odżuźlacza (pobrane próbki odpowiednio uśredniono).

Pobór próbek spalin odlotowych przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 13211:2002. Spaliny odlotowe zasysano na płaski filtr z włókna szklanego, gdzie zatrzymywany był pył emitowany do powietrza z zaabsorbowaną rtęcią. Oczyszczoną fazę gazową absorbowano do układu dwóch płuczek połączonych szeregowo z roztworem pochłaniającym. W charakterze roztworu pochłaniającego użyto: 2-procentowy (m/m) roztwór nadmanganianu potasu /10-procentowy (m/m) kwasu siarkowego. W ten sposób rtęć w spalinach odlotowych oznaczono jako sumę rtęci w gazach odlotowych i zaabsorbowanej na cząsteczkach pyłu. Spaliny odlotowe pobierano również inną metodą, przepuszczając je przez kolektor ze złotem. Poszczególne pomiary prowadzono przy różnej temperaturze spalin. Emisje zmierzono dla wszystkich kanałów wylotowych. Próbki węgla kamiennego pobrano z pracujących podajników węgla, a popiołu lotnego w trzech strefach spod elektrofiltru. Żużel pobrano spod odżuźlacza (pobrane próbki odpowiednio uśredniono).

Wnioski

Ograniczenie emisji rtęci do atmosfery wymaga modernizacji istniejących zakładów energetycznych, co jest związane z instalowaniem nowoczesnych urządzeń służących do odpylania i odsiarczania, spełniających wymagania najlepszych dostępnych technik (BAT).

Do tej pory nie przeprowadza się w Polsce regularnych badań węgla pod kątem zawartości rtęci ani monitoringu zanieczyszczenia powietrza tym pierwiastkiem, chociaż rtęć uważana jest za jeden z najbardziej toksycznych metali ciężkich. Ograniczenie emisji rtęci do powietrza należy zaliczyć do działań bardzo ważnych z punktu widzenia ochrony środowiska. W najbliższym czasie najprawdopodobniej określone zostaną graniczne wielkości emisji rtęci do środowiska.

Przeprowadzone próbne pomiary mające na celu zbilansowanie rtęci w elektrowni dostarczyły cennych wskazówek. Bardzo ważne jest miejsce i sposób pobierania próbek, tak aby nie występowało zjawisko wtórnego zanieczyszczenia lub straty rtęci w układzie. Pobrana próbka musi być reprezentatywna.

Dobierając odpowiednie parametry procesu spalania, tj. temperaturę spalin i zawartość części palnych w popiele lotnym, można wpłynąć na ilość emitowanej rtęci do powietrza. Wiadomo, że duża zawartość części palnych powoduje zwiększenie udziału rtęci w popiele i zmniejszenie emisji rtęci do powietrza. W celu uzyskania pełnego obrazu na temat emisji rtęci należałoby zbadać, jaki ewentualny wpływ może mieć obecność w spalinach chlorowodoru i dwutlenku siarki.

Przy pobieraniu próbek spalin odlotowych powinny być zachowane stabilne warunki pracy źródła spalania i urządzeń ochronnych w dłuższym okresie. Najważniejszym elementem pomiarów jest wyznaczenie reprezentatywnych miejsc do poboru próbek, a następnie pobór zapewniający niezmienną próbek. Sposób, ilość, a także warunki pobierania próbek powinny spełnić wszystkie wymagania norm i instrukcji poboru.

Dalsze badania bilansu rtęci w elektrowniach powinny dać odpowiedź na pytanie, czy nie lepszym sposobem byłoby bilansowanie rtęci na podstawie ilości tego pierwiastka w węglu i zmierzonej emisji do środowiska. W ten sposób można uniknąć kłopotów związanych z niereprezentatywnością próbek popiołu lotnego pobieranego spod elektrofiltru.

LITERATURA

[1] Chwastowska J., Skwara W., Sterlińska E., Dudek J., Pszonicki L.: Oznaczanie i specjacja rtęci w wodach naturalnych. VI PKAQ, Poznań 1997

[2] Kabata-Pendias A., Pendias H.: Biochemia pierwiastków śladowych. PWN, Warszawa 1999

[3] Bezak-Mazur E.: Elementy toksykologii środowiska. Politechnika Świętokrzyska, Kielce 1999

[4] Mały rocznik statystyczny Polski. Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2005

[5] Gajos S., Kurczabiński L., Łój R.: Konkurencyjność węgla w wytwarzaniu mediów energetycznych. Uwarunkowania techniczno ekologiczne i prawne. Konferencja „Przyszłość energetyki na węglu kamiennym”, Zakopane 2005