



**AGH**



## **Oznaczanie pierwiastków ekotoksycznych w gazach pochodzących ze spalania węgla**

Faustyna Wierońska-Wiśniewska, Dorota Makowska, Andrzej Strugała

AGH, Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Technologii Paliw

Zakopane, 13-16.10.2019

## Konkluzje BAT dla dużych obiektów energetycznych



Zaostrzenie norm emisji CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>3</sub> i pyłów.

Wprowadzenie norm emisji **Hg**, HF, NH<sub>3</sub>.

Zaostrzenie norm emisji pierwiastków ekotoksycznych dla współspalania odpadów.

Monitorowanie emisji do powietrza **BAT 4** (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V, Zn) wg *EN 14385, EN 13211, EN 14884*.

Charakterystyka paliwa **BAT 9** (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl, V, Zn).

# Konkluzje BAT dla dużych obiektów energetycznych



Parametr	Paliwo/Proces/Rodzaj obiektu energetycznego spalania	Całkowita nominalna moc cieplna dostarczona w paliwie obiektu energetycznego spalania	Minimalna częstotliwość monitorowania
Metale i metaloidy z wyjątkiem rtęci (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V, Zn)	Węgiel kamienny lub brunatny, biomasa stała lub torf, kotły i silniki opalane HFO lub olejem napędowym	Wszystkie wielkości	Raz na rok
	Współspalanie odpadów	< 300 MW ≥ 300 MW	Raz na sześć miesięcy
	Obiekty IGCC	≥ 100 MW	Raz na rok
Hg	Węgiel kamienny lub brunatny, w tym współspalanie odpadów	< 300 MW	Raz na sześć miesięcy
		≥ 300 MW	Ciągle
	Biomasa stała lub torf	Wszystkie wielkości	Raz na rok
	Współspalanie odpadów z biomasą stałą lub torfem	Wszystkie wielkości	Raz na trzy miesiące
	Obiekty IGCC	≥ 100 MW	Raz na rok

# Oznaczanie pierwiastków ekotoksycznych (PE) w gazach spalinowych

## Manualne

- 30B (US EPA)
- ASTM D 6784-02
- EN13211
- 29 (US EPA)
- EN 14385

## Automatyczne

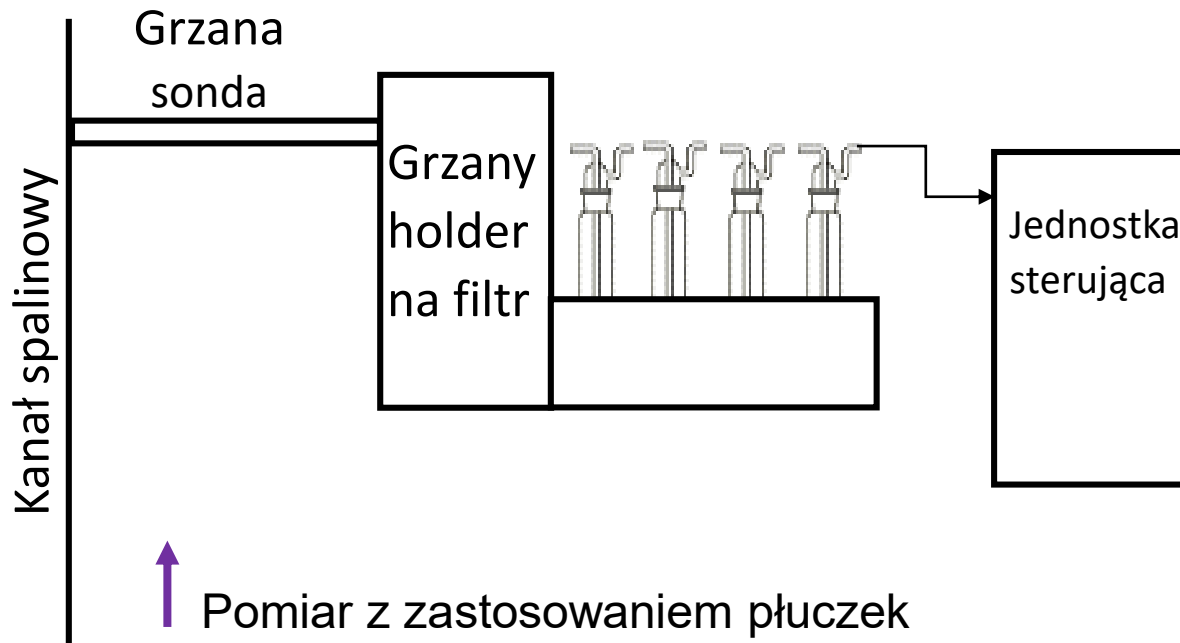
- ASP (np. metoda oparta na mokrej redukcji chemicznej i ciągłym oznaczaniu Hg za pomocą spektrofotometru),  
**system Hg-CEMS**  
(Continuous Emissions Monitoring Systems)

# Manualne metody oznaczania Hg w gazach spalinowych



Parametr	EN 13211	ASTM D 6784-02	Metoda 30B
Rodzaj oznaczanej rtęci	Hg <sub>tot</sub>	Hg <sub>ash</sub> , Hg <sup>2+</sup> , Hg <sup>0</sup> , Hg <sub>tot</sub>	Hg <sup>2+</sup> , Hg <sup>0</sup>
Zakres oznaczanych stężeń Hg	0,001 mg/Nm <sup>3</sup> – 0,5 mg/Nm <sup>3</sup>	0,5 µg/Nm <sup>3</sup> – 100 µg/Nm <sup>3</sup>	Nie podano
Warunki prowadzenia procesu	Izokinetyczne Układ wymaga grzania	Izokinetyczne, Układ wymaga grzania	Układ nie wymaga dodatkowego grzania
Wychwyt Hg	filtr + zestaw płuczek absorpcyjnych (KMnO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> lub K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +HNO <sub>3</sub> )	filtr + zestaw płuczek absorpcyjnych (KCl; HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; KMnO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Pułapki z sorbentem (np. węgiel aktywny modyfikowany halogenkami)
Dodatkowe wymagania	Określony skład gazu. Metoda referencyjna dla systemów ASP	Metoda referencyjna dla systemów Hg-CEMS	Metoda referencyjna dla systemów Hg-CEMS (faza gazowa)

# Manualne metody oznaczania Hg w gazach spalinowych



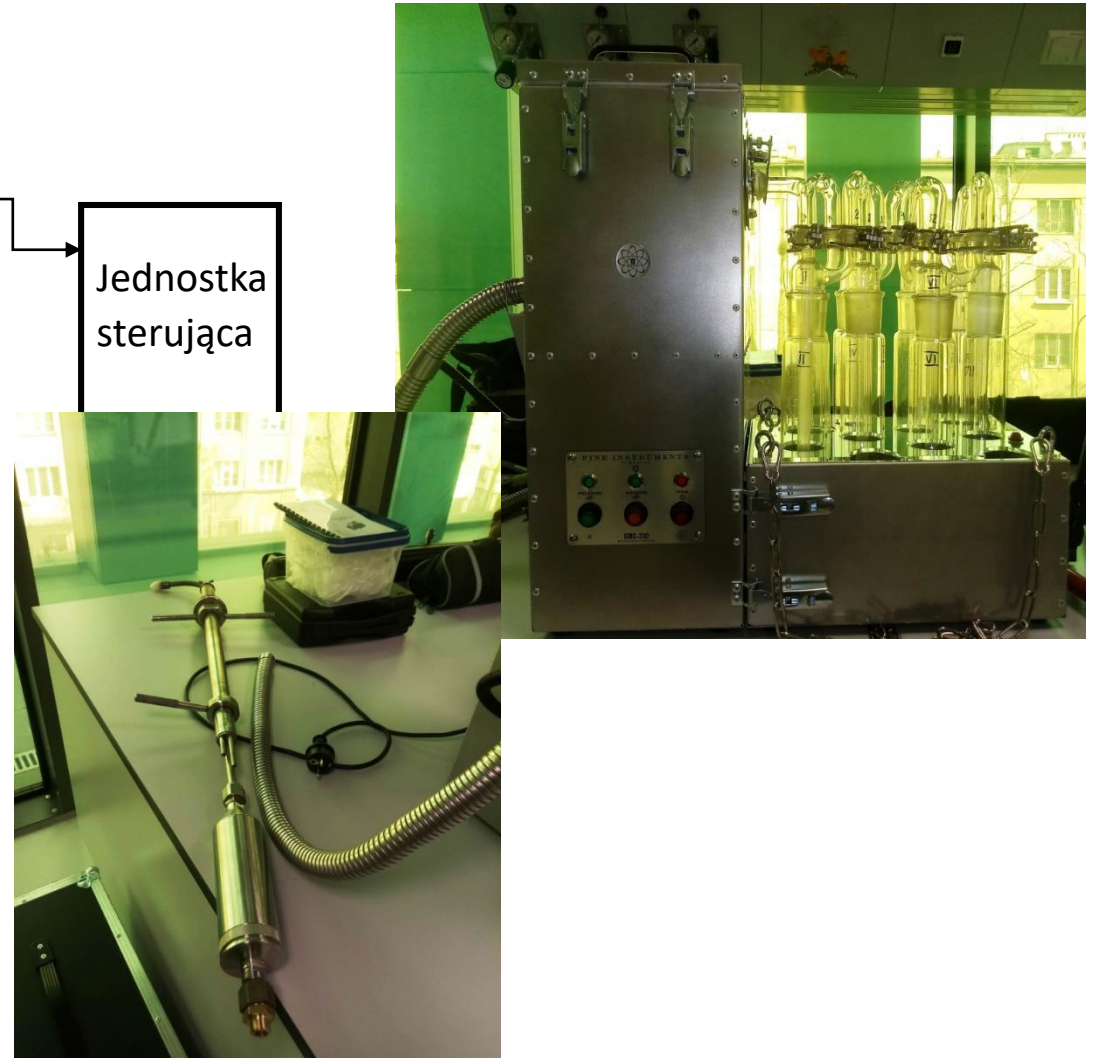
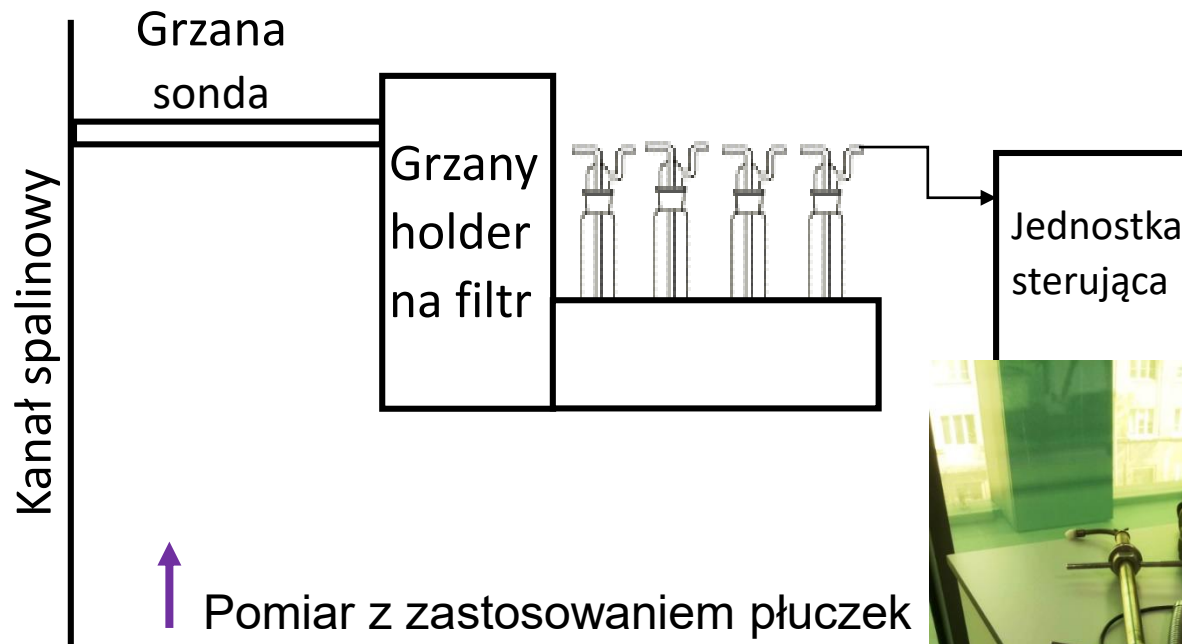
Pomiar z zastosowaniem  
pułapek z sorbentem



<https://www.apexinst.com/product/mercury-30b-system>



# Manualne metody oznaczania Hg w gazach spalinowych





### » *Automatyczne Systemy Pomiarowe - ASP:*

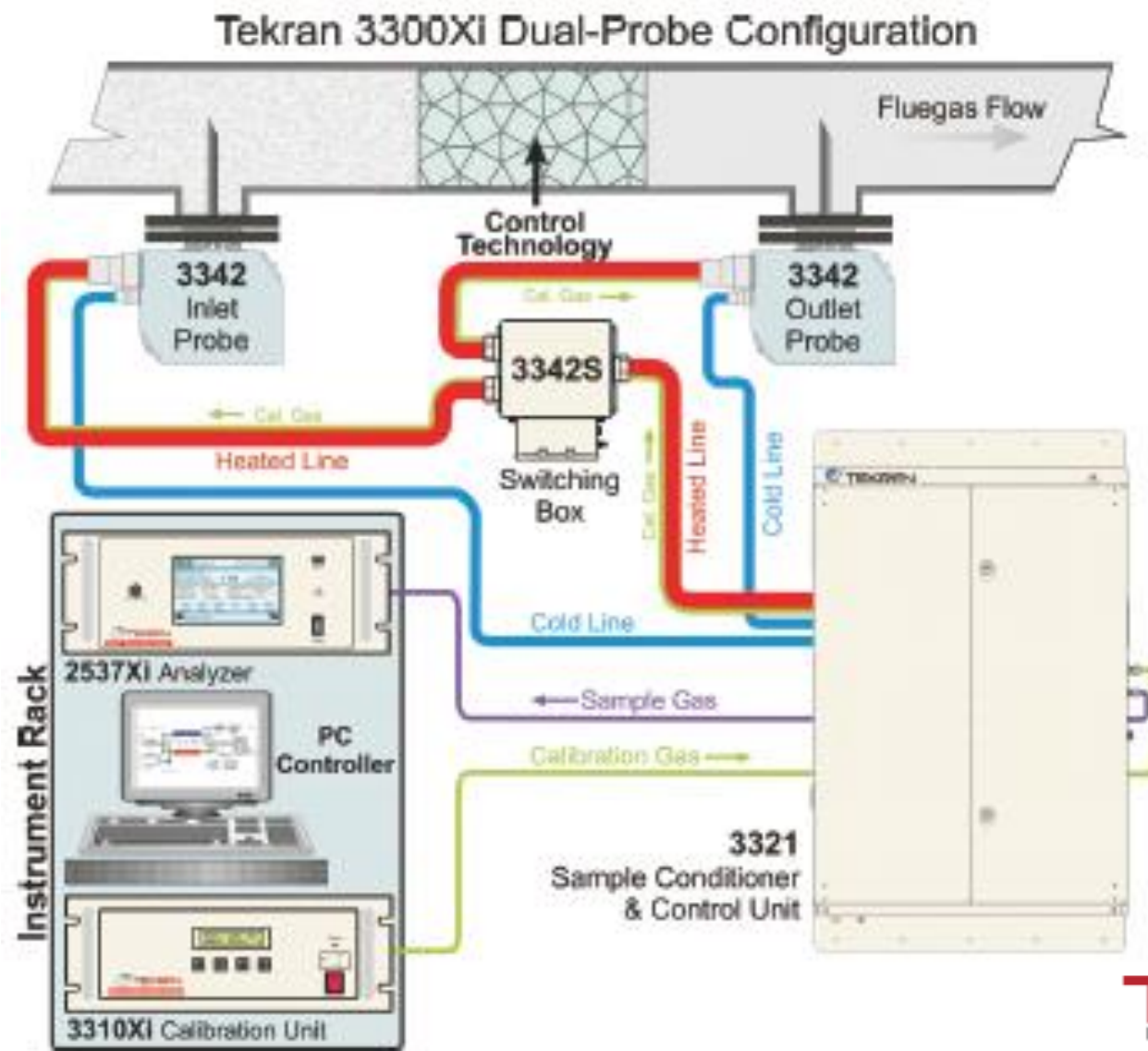
- QA/QC: EN 14181, EN 14884
- metoda referencyjna: EN 13211
- certyfikacja ASP: EN 15267

### » *Mercury Continuous Emission Monitoring System - Hg-CEMS*

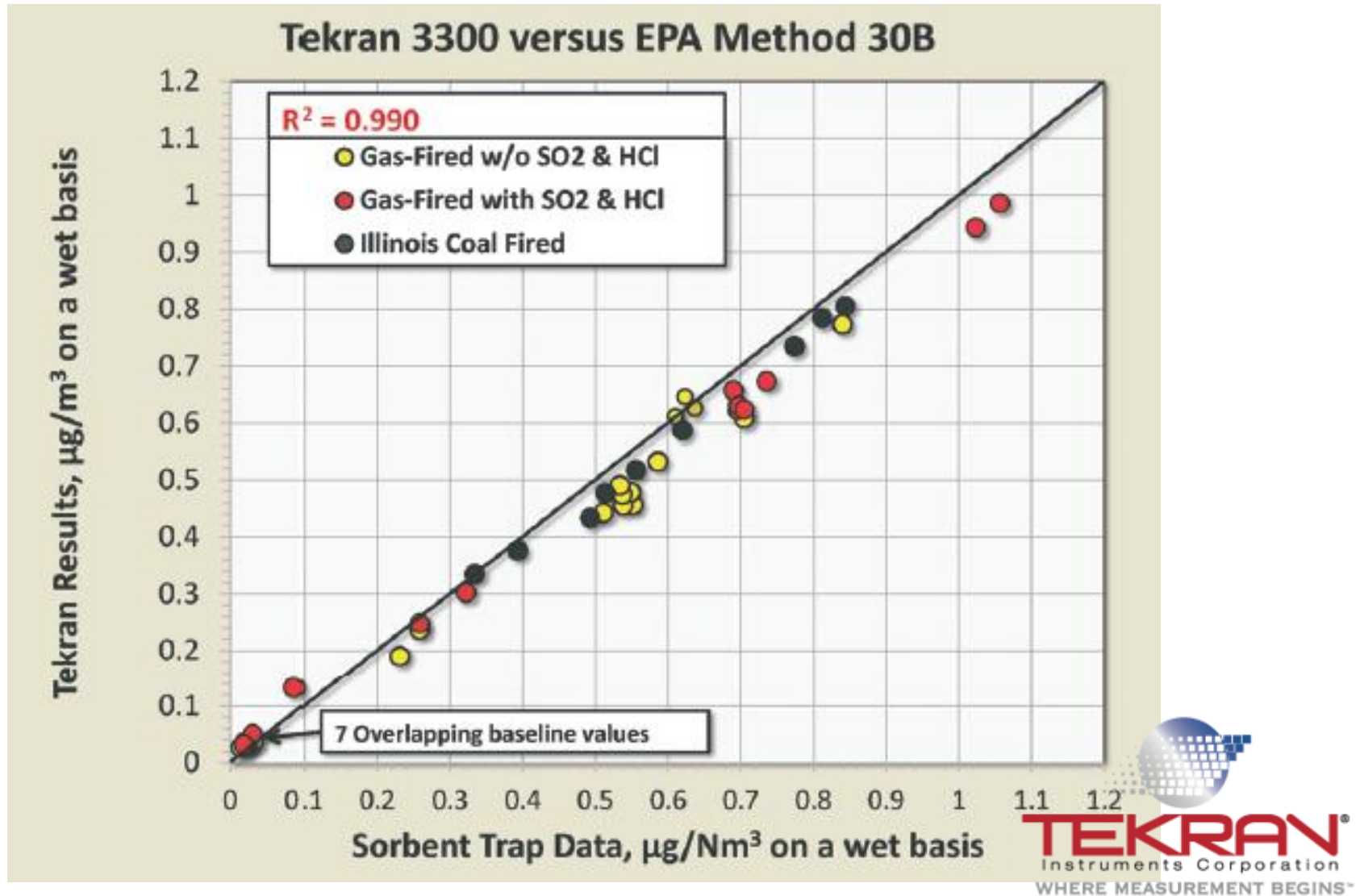
- QA/QC: EPA Proc. 5
- Testy certyfikujące: PS 12A i 12B
- Metoda referencyjna: EPA 29, 30A, 30B lub ASTM D6784-02



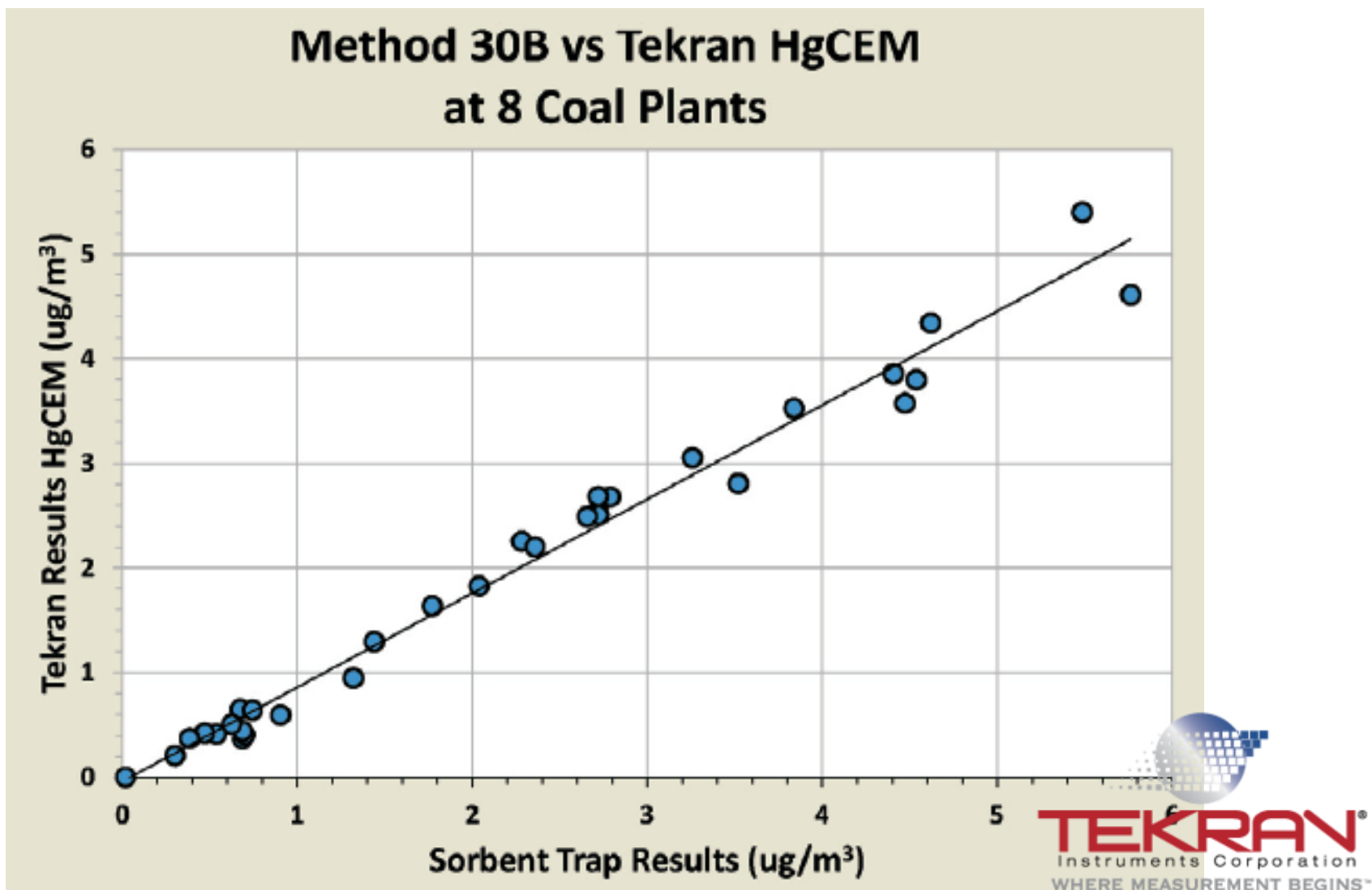
# Schemat Hg-CEMS



# Schemat Hg-CEMS



# Schemat Hg-CEMS



# Manualne metody oznaczania PE w gazach spalinowych



EN 14385

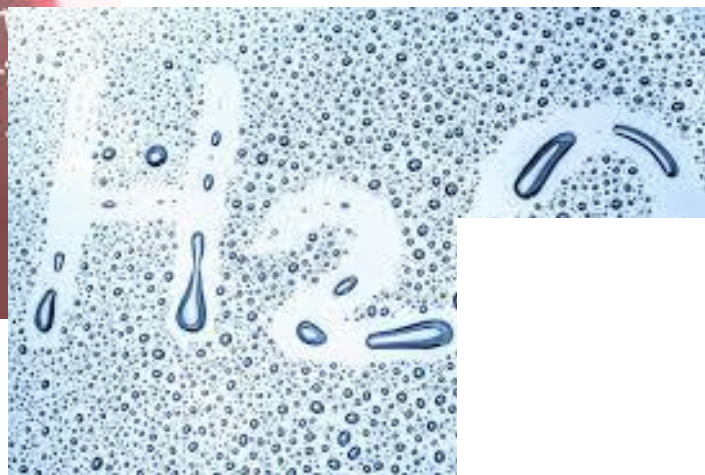
3,3%  
 $\text{HNO}_3$ +1,5%  
 $\text{H}_2\text{O}_2$

Określony skład  
gazu, m.in:  $\text{SO}_2$ ,  
 $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$

Metoda 29  
(US EPA)

5%  $\text{HNO}_3$ +10%  
 $\text{H}_2\text{O}_2$

# Parametry wpływające na oznaczanie pierwiastków toksycznych w spalinach





- Z początkiem roku 2021 wprowadzony zostanie wymóg monitorowania pierwiastków ekotoksycznych bezpośrednio w gazach spalinowych przy użyciu znormalizowanych metod.
- Dobór metody będzie uzależniony od częstotliwości pomiarów, informacji jakie chcemy uzyskać oraz parametrów spalin.
- Na poprawność pomiaru ma wpływ szereg czynników, m.in. temperatura gazu i układu pomiarowego, zawilgocenie gazu oraz zastosowanych odczynników.



# Dziękuję za uwagę



Faustyna Wierońska-  
Wiśniewska



12 617 26 08



[wieronsk@agh.edu.pl](mailto:wieronsk@agh.edu.pl)