

Michał WICHLIŃSKI¹
Rafał KOBYLECKI²
Zbigniew BIS³

BADANIA ZAWARTOŚCI RTĘCI W PŁYTACH GIPSOWO-KARTONOWYCH I GIPSACH

W artykule przedstawiono wyniki badań zawartości rtęci w płytach gipsowo-kartonowych wykorzystywanych w budownictwie. Celem pracy jest zwrócenie uwagi na problem jakim jest bardzo duża koncentracja rtęci w w/w płytach, które są powszechnie stosowane w budownictwie. Płyty gipsowo-kartonowe są obecnie najpopularniejszym materiałem od wykańczania pomieszczeń w tzw. suchej zabudowie. Gips zawarty w tychże płytach pochodzi głównie z instalacji mokrego odsiarczania spalin (IOS) i jako taki jest obciążony ładunkiem rtęci, który został usunięty ze strumienia spalin w IOSie. Do badań wykorzystano 4 płyty gipsowo-kartonowe, różnych producentów, zakupione w marketach budowlanych w Częstochowie, oraz dwie próbki gipsu budowlanego. Wyniki badań zawartości rtęci przeprowadzono przy, użyciu spektrometru Lumex RA-915+ z przystawką pirolityczną RA-91C. Uzyskane wyniki pokazują, że średnia zawartość rtęci w płytach jest na bardzo wysokim poziomie i wynosiła od 227 do 458 ng/g. Zawartość rtęci w gipsie budowlanym wynosiła od 57 do 305 ng/g. Przeprowadzono także badania polegające na poddaniu wycinka płyty działaniu temperatury. Wycinek płyty ogrzewano ze stałą szybkością, jednocześnie mierząc ilość uwolnionej rtęci. Wyniki pokazały, że emisja rtęci następowała w temperaturach od 150 do 300°C, przy czym maksima emisji były w temperaturach 190 i 270°C. Taka temperatura uwalniania rtęci świadczy, że rtęć zawarta w płytach gipsowo-kartonowych jest głównie w związku HgS.

Słowa kluczowe: płyty gipsowo-kartonowe, gips, budownictwo, mokra instalacja odsiarczania spalin

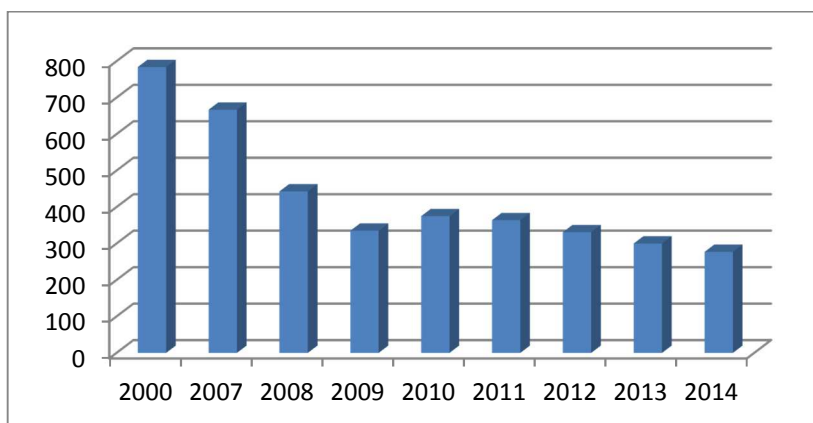
¹ Autor do korespondencji / corresponding author: Michał Wichliński, Politechnika Częstochowska, Katedra Inżynierii Energii, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa; tel. 34 3250118; michal.wichlinski@gmail.com

² Rafał Kobylecki, Politechnika Częstochowska, Katedra Inżynierii Energii, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa; tel. 34 3250118; rafalk@is.pcz.czest.pl

³ Zbigniew Bis, Politechnika Częstochowska, Katedra Inżynierii Energii, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa; tel. 34 3250118; zbis@is.pcz.czest.pl

1. Wprowadzenie

Emisja dwutlenku siarki do atmosfery jest wciąż jednym z największych problemów energetyki. Oprócz problemów z samą emisją, problem stanowi również korozja powierzchni grzewczych kotłów energetycznych. Siarka zawarta w węglu jest emitowana do atmosfery głównie jako dwutlenek siarki (SO_2) i w niewielkiej ilości, od 0,5 do 3%, jako trójtlenek siarki (SO_3) [1]. Pozostałe związki siarki mogące występować w spalinach mają marginalne znaczenie [1]. Polskie węgle zawierają od 0,5 do 4,5% siarki elementarnej. Jednakże węgiel dostarczany do elektrowni zazwyczaj zawiera około 1,5% siarki. Elektrownia spalająca węgiel kamienny emituje od 1 do 8 g SO_2/m^3 , natomiast spalająca węgiel brunatny około 2,7 g SO_2/m^3 [2]. Całkowita emisja SO_2 w Polsce od roku 2000 do 2014 systematycznie się zmniejsza. W roku 2000 wyemitowano w Polsce około 780 tys. t, a w roku 2014 już tylko 277 tys. t, co oznacza spadek o około 65% na przestrzeni 14 lat (rys. 1) [3].



Rys. 1. Emisja dwutlenku siarki z energetyki zawodowej w Polsce w latach 2000-2014 na podstawie [3]

Fig. 1. Emission of sulfur dioxide from polish power plants in years 2000-2014 based on [3]

Najczęściej wykorzystywaną metodą odsiarczania spalin jest mokra metoda wapienna, która jest stosowana na całym świecie. Metoda ta znalazła również powszechne zastosowanie w polskiej energetyce, gdzie jest stosowana praktycznie w większości dużych bloków energetycznych wykorzystujących kotły pyłowe, zarówno tych opalanych węglem kamiennym, jak i brunatnym. Mokra metoda wapienna polega na przemywaniu spalin wodną zawiesiną mleka wapiennego (CaOH_2), lub wodną zawiesiną kamienia wapiennego (CaCO_3) [2]. Zaletami tej metody są niskie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne, tani i łatwo dostępny sorbent. Dodatkowo odpad powstający w wyniku odsiarczania spalin-

gips (reakcja 1) jest produktem użytecznym, który jest wykorzystywany w budownictwie.



Gips syntetyczny powstający w mokrej metodzie odsiarczania spalin może z powodzeniem zastąpić gips naturalny. W Polsce w roku 2015 gips syntetyczny był produkowany w trzynastu elektrowniach: Bełchatów, Dolna Odra, Opole, Jaworzno III, Łaziska, Konin, Pątnów I, Pątnów II, Połaniec, Kozienice, Ostrołęka, Rybnik, Siekierki [4]. Pierwszą instalację produkującą syntetyczny gips była instalacja w Bełchatowie uruchomiona w roku 1994. Jej aktualna zdolność produkcyjna wynosi około 1300 tys. t/rok. Kolejne były instalacje w elektrowniach Jaworzno III i Opole w wydajności odpowiednio 200 tys. i 350 tys. ton. Łączna zdolność produkcyjna wszystkich polskich instalacji do produkcji gipsu syntetycznego w roku 2013 szacowana była na 2,9 mln ton. Na tle produkcji gipsu naturalnego produkcja gipsu syntetycznego jest o ponad 2,5 razy większa. W roku 2013 udział gipsu syntetycznego w całkowitej produkcji gipsu w Polsce wynosił około 72%. Praktycznie cała ilość gipsu wytwarzanego przez elektrownie jest sprzedawana firmom produkującym gips. Otrzymywany gips syntetyczny może być wykorzystywany do produkcji płyt gipsowo-kartonowych [4]. Konieczność spełnienia coraz ostrzejszych norm dotyczących emisji SO_2 do atmosfery przez elektrownie, oraz budowa czterech nowych bloków węglowych (2xOpole, Jaworzno i Kozienice), wyposażonych w instalację mokrego odsiarczania spalin spowoduje wzrost produkcji gipsu syntetycznego w Polsce. Szluga i Naworyta [4] szacują, że do roku 2020 produkcja gipsu syntetycznego wzrośnie do poziomu ponad 4 mln t.

Szacuje się, że całkowita światowa emisja rtęci do atmosfery wynosi od 5000 do 6000 t/rok, z czego około 2000-3000 jest spowodowane działalnością człowieka. Największym emitorem rtęci do atmosfery są procesy spalania węgla w elektrowniach i elektrociepłowniach. Emisja antropogeniczna rtęci do atmosfery w Polsce wynosi około 10t/rok [5]. Polskie węgle kamienne zawierają średnio około 80 ng/g [6]. Rtęć zawarta w węglu w wyniku spalania paliwa jest uwalniana z niego w ponad 99% w postaci gazowej. Początkowo w temperaturach procesu spalania cała rtęć występuje jako rtęć elementarna Hg^0 . W miarę ochładzania się spalin następuje utlenienie par rtęci Hg^0 do rtęci dwuwartościowej Hg^{2+} . Ilość utlenionej rtęci Hg^0 jest różna w zależności od rodzaju spalnego węgla, jego składu, rodzaju paleniska i sposobu prowadzenia procesu spalania i waha się od 10 do 90% [7]. Rtęć elementarna jest trudno rozpuszczalna w wodzie i emitowana do atmosfery jest transportowana na dalekie odległości. Natomiast rtęć dwuwartościowa łączy się z innymi składnikami spalin tj.: SO_2 , Cl_2 , O_2 tworząc gazowe związki tj.: HgO , HgCl_2 , Hg_2Cl_2 , HgSO_4 . Część utlenionej rtęci Hg^{2+} jest adsorbowana na formującym się popiele lotnym tworząc na nim związki stałe. Rtęć dwuwartościowa jest łatwo rozpuszczalna w wodzie, co po-

woduje że może być łatwo wymywana ze spalin w instalacji mokrego odsiarczania spalin, przechodząc do odcieku z instalacji i do stałego produktu, czyli gipsu syntetycznego [8]. Dotychczas niewiele jest danych dotyczących zawartości rtęci w gipsie syntetycznym, będącym produktem IOSu. Przeprowadzono badania zawartości rtęci w gipsie naturalnym i syntetycznym, z których wynika, że średnia zawartość rtęci w gipsie naturalnym to 30 ng/g, a w gipsie syntetycznym to około 100 ng/g [9]. Inne badania [9] porównują zawartość rtęci w płytach gipsowo-kartonowych produkowanych w Chinach i USA. Chińskie płyty zawierały od 190 ng/g rtęci do 562 ng/g, natomiast płyty amerykańskie od 67 do 2080 ng/g. W pracy [10] przedstawiono porównanie zawartości rtęci w gipsie naturalnym i syntetycznym. Dla gipsu naturalnego średnia zawartość rtęci wynosiła 39 ng/g, natomiast dla syntetycznego było to 281 ng/g. Opracowanie [11] zawiera wyniki badań zawartości rtęci w płytach gipsowo-kartonowych produkowanych z gipsu syntetycznego w różnych warunkach. Wyniki te pokazują, że zawartość rtęci wynosi od 70 do 950 ng/g.

2. Metodyka badań

2.1. Spektrometr do pomiaru zawartości rtęci

Do badań zawartości rtęci w materiałach budowlanych wykorzystano spektrometr firmy Lumex RA-915+ z przystawką RP-91C (rys. 2). Analizator wykorzystuje technologię efektu Zeemana (Zeeman Atomic Absorption Spectrometry with High Frequency Modulated Light Polarization (ZAAS-HFM)), który pozwala na rezygnację z konieczności akumulowania rtęci na złotym sorbencie (rys. 2).



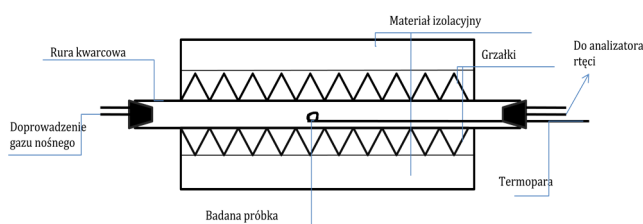
Rys. 2. Spektrometr RA-915+ z przystawką RP-91C

Fig. 2. Spectrometer RA-915 + with adapter RP-91C – mercury measurement setup

Wyniki pomiaru stężenia par rtęci są podawane online w zakresie stężeń od 0,002 do 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, dla kuwety wielodrożnej. Do pomiaru zawartości rtęci w ciałach stałych konieczne jest dołączenie do analizatora przystawki pirolitycznej RP-91C. W przystawce pirolitycznej następuje rozkład i odparowanie par rtęci z związków zawierających rtęć. Spaliny zawierające pary rtęci są transportowane za pomocą gazu nośnego do kuwety pomiarowej, gdzie następuje ich oznaczenie.

2.2. Stanowisko do badań emisji rtęci z płyt gipsowo-kartonowych

Do badań emisji rtęci z płyt gipsowo-kartonowych wykorzystano stanowisko pieca poziomego (rys. 3). Pomiar polegał na umieszczeniu w piecu kawałka płyty gipsowo-kartonowej o wymiarach $1 \times 1 \times 1$ cm, w piecu poziomym ogrzewanym grzałkami elektrycznymi. Próbkę umieszczono w zimnym piecu, wewnątrz próbki znajdowała się termopara typu K, mierząca cały czas zmianę temperatury próbki. Do pieca podawano gaz nośny, którym było powietrze w ilości 6 l/min. W drugim końcu pieca umieszczono króciec pomiarowy, który podpięto do spektrometru Lumex w celu rejestracji uwalnianych par rtęci. Piec był nagrzewany od temperatury około 20°C do temperatury 500°C , z ustaloną szybkością nagrzewania $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Podczas całego testu rejestrowane były zmiany temperatury próbki i par rtęci.



Rys. 3. Stanowisko pieca poziomego

Fig. 3. Scheme of horizontal furnace

3. Wyniki badań

Do badań zawartości rtęci wykorzystano cztery płyty gipsowo-kartonowe zakupiono w sklepach budowlanych na terenie Częstochowy. Wszystkie płyty były wyprodukowane w okresie od marca do listopada 2015 roku:

- płyta szara gipsowo-kartonowa (GKB) o wymiarach 120×90 cm - próbka GK1,
- płyta szara gipsowo-kartonowa (GKB) o wymiarach 90×60 cm - próbka GK2,
- płyta szara gipsowo-kartonowa (GKB) o wymiarach 90×60 cm - próbka GK3,
- płyta zielona o zwiększonej odporności na wilgoć (GKBI) gipsowo-kartonowa o wymiarach 90×60 cm - próbka GK4.

Z płyt o wymiarach 90×60 cm pobrano do badań 9 próbek, a z płyty o wymiarach 120×90 - 13 próbek. Dla każdej próbki wykonano przynajmniej 10 powtórzeń.

Wyniki badań zawartość rtęci dla płyt gipsowo-kartonowych przedstawiono w tabeli 1. Dla próbki GK1 średnia zawartość rtęci wynosiła około 311 ng/g, przy odchyleniu standardowym wynoszącym 11,4. Próbka GK2 miała średnią zawartość rtęci na poziomie 460 ng/g, w tym przypadku odchylenie standardowe było większe i wynosiło około 37. W przypadku próbki GK3 średnia zawartość rtęci wynosiła 265 ng/g, dla tej próbki odchylenie standardowe było największe i wynosiło 45,1. Dla próbki GK4 średnia zawartość rtęci była najmniejsza i wynosiła około 227 ng/g, przy odchyleniu standardowym 23,1.

Tabela 1. Zawartość rtęci w płytach gipsowo-kartonowych

Table 1. Mercury content in wallboard

Nazwa próbki	Hg Minimum [ng/g]	Hg Maksimum [ng/g]	Hg średnia [ng/g]	Odchylenie standardowe
GK1	300	335,8	311,1	11,4
GK2	402,7	540	458,6	36,8
GK3	228,7	377	265,4	45,1
GK4	194,7	277,3	227,1	23,1

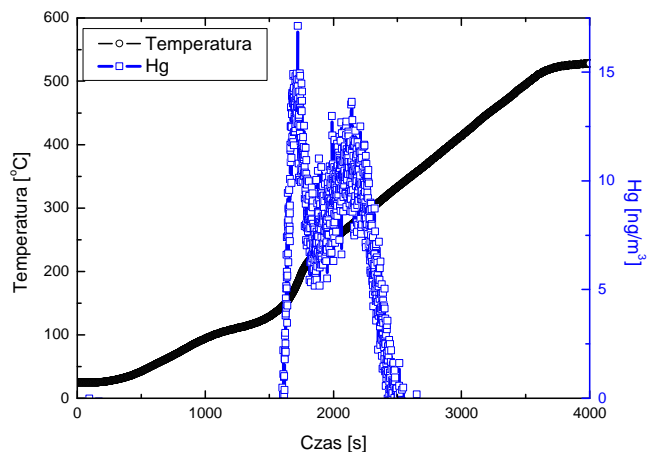
Do badań zawartości rtęci gipsie budowlanym (tab. 2) wybrano dwie próbki gipsu budowlanego zakupionego w sklepach budowlanych w Częstochowie. Zawartość rtęci w próbce Gips 1 wynosiła średnio około 57 ng/g, przy odchyleniu standardowym wynoszącym 2,1. Dla drugiej próbki Gips 2 średnia zawartość rtęci była dużo wyższa i wynosiła ponad 305 ng/g, przy odchyleniu standardowym wynoszącym 6,4.

Tabela 2. Zawartość rtęci w gipsie

Table 2. Mercury content in gypsum

Nazwa próbki	Hg Minimum [ng/g]	Hg Maksimum [ng/g]	Hg średnia [ng/g]	Odchylenie standardowe
Gips 1	55	59	57,3	2,1
Gips 2	299	313	305,3	6,4

Badania nagrzewania płyty gipsowo-kartonowej przeprowadzono dla próbki GK1 (rys. 4). Próbka była nagrzewana od około 20°C do 500°C. Początek procesu uwalniania rtęci z próbki zaobserwowano w temperaturze około 150°C, a pierwszy maksymalny pik w temperaturze około 190°C, maksimum drugiego piku zaobserwowano w temperaturze 270°C. Uzyskane wyniki odpowiadają temperaturą rozpadu HgS, który powstaje w wyniku reakcji par rtęci z siarką obecną w spalinach w adsorberze mokrej instalacji odsiarczania spalin.



Rys. 4. Emisja rtęci podczas nagrzewania płyty gipsowo-kartonowej

Fig. 4. Emission of mercury during heating of wallboard

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można zauważyć, że zawartość rtęci w płytach gipsowo-kartonowych jest bardzo wysoka i waha się od 227 do około 458 ng/g. Rodzaj płyt GKB czy GKBI nie ma większego znaczenia jeśli chodzi o zawartość rtęci, chociaż zawartość rtęci w płycie GKBI (GK4) była mniejsza, aniżeli w pozostałych płytach GKB. Przeliczając to na masę jednej płyty, to zawartość rtęci w płytach wynosi od 0,98 do 2,7 ng Hg na jedną płytę, przy założeniu ciężaru płyt na poziomie 8 kg/m². Zawartość rtęci w gipsie jest zależna od jego pochodzenia. Na podstawie danych literaturowych można stwierdzić, że Gips1 jest to prawdopodobnie gips naturalny, gdyż zawartość w nim rtęci jest stosunkowo niewielka (57 ng/g), natomiast Gips 2 jest to prawdopodobnie gips syntetyczny o znacznie wyższej zawartości rtęci - 305 ng/g. Badania uwalniania rtęci z płyt gipsowo-kartonowych pokazały, że rtęć jest w nich związana głównie w postaci HgS, który powstaje w wyniku reakcji w adsorberze mokrej instalacji odsiarczania spalin.

Literatura

- [1] Tomeczek J., Gradoń B., Rozpondek M.: Redukcja emisji zanieczyszczeń z procesów konwersji paliw i odpadów, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2009.
- [2] Kuropka J.: Technologie oczyszczania gazów z dwutlenku siarki i tlenków azot, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2012.
- [3] Grudziński Z.: Fakty: Węgiel - Energetyka w Polsce, Instytut GSMiE PAN - Kraków 2015.

- [4] Szlugaj J., Naworyta W.: Analiza zmian podaży gipsu w Polsce w świetle rozwoju odsiarczania spalin w elektrowniach konwencjonalnych, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management*, vol. 31, no. 2, pp. 93-108.
- [5] United Nations Environmental Programme, Global Mercury Assessment, UNEP Chemicals, Geneva, 2013.
- [6] Wichliński M., Kobyłecki R., Bis Z., The investigation of the mercury contents in Polish coal samples, *Archives of Environmental Protection* vol. 39, no. 2, 2013.
- [7] Galbreath KC, Zygarlicke CJ. Mercury transformation in coal combustion flue gas. *Fuel Processing Technology* 2000; 65-66, pp. 289-310.
- [8] Senior C.L., Sarofim A.F., Zeng T.F., Helble J.J., Mamani-Paco R., Gas-phase transformations of mercury in coal-fired power plants, *Fuel Processing Technology* 63, 2000 pp. 197-213.
- [9] <https://www.pharosproject.net/blog/show/40/mercury-contamination-drywall> {dostęp 28.05.2016 r.}.
- [10] Coal Combustion Residual Beneficial Use Evaluation: Fly Ash Concrete and FGD Gypsum Wallboard, United States Environmental Protection Agency, 2014.
- [11] Sanderson J., Blythe G.M., Richardson M.: Fate of Mercury in Synthetic Gypsum Used for Wallboard Production, National Energy Technology Laboratory, U.S. Department of Energy, 2008.

RESEARCH INTO MERCURY CONTENT IN SELECTED CONSTRUCTION MATERIALS

Summary

The article presents the results of the mercury content of wallboards used in construction. The aim of the study is to draw attention to the problem which is a very high concentration of mercury in the boards, which are commonly used in construction. Wallboard are currently the most popular material for finishing rooms in the so-called. drywall. Gypsum contained in these boards comes mainly from the installation of wet flue-desulphurisation (FGD) and as such is burdened with a load of mercury, which has been removed from the gas stream in FGD. The study used 4 wallboard, different manufacturers, purchased in construction stores in Częstochowa, and two samples of gypsum. The results of the research carried out with mercury content, using a spectrometer Lumex RA-915 + with an attachment pyrolytic-RA-91C. The results obtained show that the average mercury content in the plates is very high, roughly from 227 to 458 ng/g. The mercury content in the building gypsum was roughly from 57 to 305 ng/g. Also have been investigated by subjecting the wallboard to a temperature slice. Clipping plates heated at a constant rate while measuring the amount of mercury released. The results showed that the mercury emissions followed at temperatures of from 150 to 300°C, the emission double maximum were at temperatures 190 and 270°C. That release of mercury temperature indicates that mercury is contained in wallboards mainly as HgS.

Keywords: wallboard, gypsum, construction, installation of wet flue gas desulphurization

DOI:10.7862/rb.2016.300

Przesłano do redakcji: 30.06.2016 r.

Przyjęto do druku: 20.12.2016 r.