

التوجيهات بشأن أفضل التقنيات المتاحة وأفضل الممارسات البيئية

التقنيات الناشئة

التقنيات الناشئة

حدد الخبراء التقنيون الذين وضعوا التوجيهات بشأن أفضل التقنيات المتاحة وأفضل الممارسات البيئية تقنيات عديدة أظهرت بالفعل فعالية واعدة لضبط الزئبق، على الرغم من احتمال كونها لا تزال في مرحلة البداية أو التجربة. وهذه التقنيات الناشئة إما مخصصة لضبط انبعاثات الزئبق أو مصممة لضبط انبعاثات الملوثات المتعددة. وترد أدناه معلومات عن بعض هذه التقنيات. ويعترف بأن هذه التقنيات قد لا تكون متوفرة حتى الآن على نطاق واسع، وستحتاج بعض الأطراف إلى بناء القدرات والتدريب لتمكينها من إبقاء هذه التقنيات قيد الاستعراض، وتقييم مدى ملاءمتها.

- التقنيات الناشئة منشآت الطاقة العاملة بحرق الفحم والمراجل الصناعية العاملة بحرق الفحم :

يوجد الكثير من التقنيات الناشئة لضبط انبعاثات الزئبق في منشآت الطاقة العاملة بحرق الفحم. ورغم أن بعض هذه التقنيات قد تكون ما زالت في مرحلة البداية أو التجربة فقد أظهرت بالفعل فعالية واعدة لضبط الزئبق وانخفاضاً في التكلفة. والتقنيات الناشئة إما مخصصة لضبط انبعاثات الزئبق أو مصممة لضبط انبعاثات الملوثات المتعددة. وترد أدناه معلومات عن بعض هذه التقنيات.

1-1 المواد الماصة غير الكربونية

الأكسيدات المعدنية، مثل ثنائي أكسيد التيتانيوم، هي مواد ماصة غير كربونية لزئبق غاز المدخنة. وأظهرت الدراسات التي أجريت في المختبرات وعلى صعيد التجربة في الولايات المتحدة (سورباوونغ وآخرون، 2009) كفاءة عالية في التقاط الزئبق تصل إلى 94 في المائة باستعمال ثنائي أكسيد التيتانيوم مع التشعيع فوق البنفسجي. وتستعمل أيضاً المواد الماصة التي تستند إلى النحاس من أجل ضبط انبعاثات الزئبق في غاز المداخن العاملة بحرق الفحم. وتبين أن أكسيدات النحاس المشربة على المواد الماصة المحايدة لأكسيد الألومونيوم ($CuO_x-Al_2O_3$) تُعزِّز الأكسدة الحفازة للزئبق الأولي في وجود كلوريد الهيدروجين، وكان معدل امتزاز الزئبق أكثر من 75 في المائة من المرحلة الأولى من عملية إزالة الزئبق (دو وآخرون، 2015). ويمكن أيضاً خلط المواد الماصة غير الكربونية بالكربون المنشط لتعزيز الأداء. وخليط أكسيد النحاس-أكسيد الألومونيوم والكربون المنشط يمكن أن يزيل أكثر من 90 في المائة من الزئبق النقي بتكلفة أقل في التطبيقات الصناعية (دو وآخرون، 2015).

2-1 البلازما غير الحرارية

يتيح استعمال البلازما غير الحرارية تكنولوجيا واعدة لأكسدة الزئبق النقي. وقد تم الإقرار بالبلازما غير الحرارية باعتبارها عملية ممكنة لإزالة أكسيد النيتروجين وثنائي أكسيد الكبريت والزئبق النقي في آن واحد. والأنواع النشطة كيميائياً مثل الأوكسجين والهيدروكسيل والهيدروبيروكسيل والأوزون، التي تتشكل من تفريغ شحنة هالة نبضية، تحفز على أكسدة الزئبق النقي. ويمكن أن يدعم كلوريد الهيدروجين أكسدة الزئبق بسبب ذرات الكلور الناتجة في عملية البلازما (كو وآخرون، 2008). ومعدل أكسدة الزئبق النقي بنظام تفريغ شحنات حاجز العزل الكهربائي (DBD) يبلغ في المتوسط حوالي 59 في المائة (جيا وآخرون، 2013). وأظهرت دراسة أخرى أن معدلات أكسدة أكسيد النيتروجين وثنائي أكسيد الكبريت والزئبق النقي بنظام تفريغ شحنة الهالة النبضية (BCD) بلغت 40 و98 و55 في المائة على التوالي (زو وآخرون، 2009).

3-1 فحم الكوك المعالج بالسيريوم

فحم الكوك هو مادة ماصة متجددة لضبط ملوثات متعددة (أكسيد النيتروجين وثنائي أكسيد الكبريت والزئبق النقي). وفحم الكوك المنشط الذي لم يستعمل من قبل يمكن أن يزيل 30-40 في المائة من الزئبق النقي، وإذا تم تحميل الكوك المنشط بنسبة 5 في المائة من ثنائي أكسيد السيريوم فإن أداءه يمكن أن يحقق كفاءة مستقرة في إزالة الزئبق تزيد عن 60 في المائة (هوا وآخرون، 2010).

4-1 الوحدة المركبة البوليمرية الماصة

تستعمل هذه التقنية تركيباً من مواد ماصة وبوليمرية (SPC) تركيب في وحدات وتوضع في مخرج نظام ضبط تلوث الهواء القائم. والوسائط المركبة البوليمرية الماصة يمكن أن تمتص كلا الزئبق النقي والمؤكسد. ويمكن تكديس هذه الوحدات، ولكل وحدة إمكانية محدّدة لالتقاط الزئبق. ولذلك يتوقف مقدار إزالة الزئبق على عدد الوحدات المستعملة.

ويمكن تطبيق التقنية المركبة البوليمرية الماصة بالاشتراك مع نُظم ضبط تلوث الهواء الأخرى. ودرجة الحرارة المثلى لامتناع الزئبق في هذه التقنية هي 85 درجة مئوية وعندما تكون درجة حرارة غاز المدخنة أعلى من ذلك فيمكن تركيب مبرّد بخاري عند منبع الوحدات.

وتتمتع سلسلة من الوحدات المركبة البوليمرية الماصة بقدرة على تقليل انبعاثات الزئبق بنسبة 90 في المائة أو أكثر. ومن سمات التقنية المركبة البوليمرية الماصة أن الزئبق المتجمع يتم فصله عن بقايا احتراق الفحم مثل ماء جهاز التنظيف والجبس والرماد المتطاير. وفي الوقت الحاضر يجري تركيب التقنية المركبة البوليمرية الماصة على منشآت طاقة تعمل بحرق الفحم وتبلغ قدرتها قرابة 1000 ميغاواط (الفريق العامل المعني بالزئبق الصفري، 2015).

- العمليات الناشئة والعمليات الأخرى: عمليات الصهر والتحميص المستخدمة في إنتاج المعادن غير الحديدية (الرصاص والزنك والنحاس والذهب المنتج صناعياً على النحو المحدد في المرفق دال من الاتفاقية) ينظر هذا القسم في عمليات إزالة الزئبق الناشئة أو التي لا تطبق على نطاق واسع.

1-2 أجهزة الشطف باستخدام السليوم

جهاز الشطف باستخدام السليوم (undström 1975; Reimers et al. 1976; Coleman 1978; Habashi 1978) هو جهاز شطف رطب يستخدم التفاعل بين الزئبق والسليوم الصلب غير المتبلور في حمض الكبريتيك. ويستخدم أساساً لإزالة التركيزات المرتفعة من بخار الزئبق. ويحافظ على تركيز الحمض ضمن نطاق يتراوح بين 20 و 40 في المائة. ويجب الإبقاء على تركيز الحمض ضمن هذه الحدود لأن التركيزات الحمضية المنخفضة تؤدي إلى تكوين السليوم والكبريت لمركبات معقدة وشديدة القابلية للذوبان، الأمر الذي يجعل الحمض غير فعال في التفاعل مع الزئبق الموجود في الغاز. أما في التركيزات الأعلى من الحمض، فتؤدي قوة أكسدة الحمض إلى تشكيل ثنائي أكسيد السليوم أو السليوت.

وإذا كان الغاز الذي يخضع للمعالجة يحتوي على ما يكفي من السليوم، قد لا تلمز إضافة السليوم إلى محلول الشطف. وتتراوح نسبة كفاءة جهاز شطف السليوم في إزالة الزئبق بين 90 و 95 في المائة، الأمر الذي تنتج عنه تركيزات زئبق تبلغ حوالي 0,2 ميليغرام/متر مكعب. أما في حالة التركيزات المنخفضة للزئبق الوارد، فقد تكون كفاءة الإزالة أقل من 90 في المائة.

2-2 الإزالة بالتفاعل مع حمض الكبريتيك

1-2-2 الوصف

جرى تطوير عدد من التقنيات لضبط انبعاثات الزئبق الناجمة عن الصهر والتحميص، وذلك على أساس التفاعل مع حمض الكبريتيك. وتجري عملية بولكم (Bolkem process) في منشأة الحمض، حيث تتحقق الإزالة من حمض الكبريتيك بنسبة 99 في المائة. ويأتي الحمض من قسم الامتصاص في منشأة تصنيع الحمض ويؤكسد الزئبق في درجة حرارة الوسط المحيط. ويحتوي الحمض الناتج على الزئبق، ويجري تخفيفه إلى 80 في المائة، ويترسب الزئبق ككبريتيد مع الثيوكبريتات. وبعد ترشيح كبريتيد الزئبق، يعاد الحمض إلى مرحلة الامتصاص. ولذلك لا يتم استهلاك الحمض في العملية.

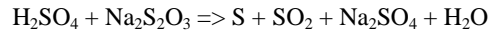
ويمكن إزالة الزئبق أيضاً قبل خطوة الغسل في مصنع الحمض.⁽¹⁾ ويجري غسل الغاز الذي تبلغ درجة حرارته حوالي 350 درجة مئوية عكس اتجاه التيار بواسطة حمض كبريتيك الذي يبلغ تركيزه 90 في المائة في درجة حرارة 190 درجة مئوية، وذلك داخل برج معبأ. ويتكون الحمض في الموقع نفسه من ثلاثي أكسيد الكبريت (SO₃) الموجود في الغاز. وتقوم العملية على تحويل الزئبق النقي في الغاز إلى كبريتات. ويعاد تدوير الحمض حتى يصبح المحلول مشبعاً بكبريتات الزئبق الأحادي التكافؤ HgSO₄ ويبدأ الترسيب. وبعد ذلك يجري فصل بلورات كبريتات الزئبق الأحادي HgSO₄ في جهاز تخزين. وبالإضافة إلى إزالة الزئبق، ستم إزالة الملوثات الأخرى الموجودة في الغاز في جهاز الشطف. ويمكن استرداد الزئبق عن طريق خلط المواد الصلبة مع أكسيد الكالسيوم، ثم التسخين لتقطير الزئبق من الخليط، لكي يتم بعد ذلك التعامل معه وفقاً للاتفاقية.

وفي طريقة بديلة، يمكن ترسيب الزئبق وإزالة حمأة الزئبق من الحمض المبرد ثم تمريرها بعملية ترشيح وغسل. ثم يعاد تدوير جزء من الحمض للاستخدام في خطوة الشطف. وفي طريقة معدلة من هذه العملية، يزال الزئبق من الغازات عن طريق الغسل بمحلول من أيونات السليوم، وينتج من ذلك معدن السليوم إلى جانب سلفيد الزئبق (ثنائي التكافؤ).

ويجري وصف عملية ثيوكبريتات أيضاً في شولزه (Schulze 2009). وفي هذه العملية تعتمد كفاءة امتصاص الزئبق على قوة الحمض ودرجة حرارته. وتزداد كفاءة الامتصاص كلما انخفضت درجة الحمض وازداد تركيزه. ولتجنب تراكم الزئبق في الحمض الناتج من الضروري أن يتم امتصاص بخار الزئبق في وحدة برج تجفيف ذات مرحلتين، تعمل مع تراكيز مختلفة للحمض، حيث يكون تركيز الحمض في برج التجفيف الثاني أعلى من تركيزه في وحدة الامتصاص التالية في العملية.

ويجب تنظيف حمض أبراج التجفيف المحتوي على الزئبق قبل تصريفه إلى دورة الامتصاص. ولذلك يتم جمع تيارات الحمض ومعالجتها في وحدات تفاعل مع ثيوكبريتات الصوديوم ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

وتجرى عملية تجريد بواسطة الهواء للكمية الكلية من حمض برجي التجفيف، وذلك في برج تجريد من أجل إزالة ثنائي أكسيد الكبريت الذائب. ويجري تصريف الحمض الذي تم تجريده إلى حوض تفاعل يضاف إليه محلول مؤلف من 40 في المائة من ثيوكبريتات الصوديوم ووسط مساعد للترشيح. ويتشكل الكبريت وفقاً للتفاعل التالي:



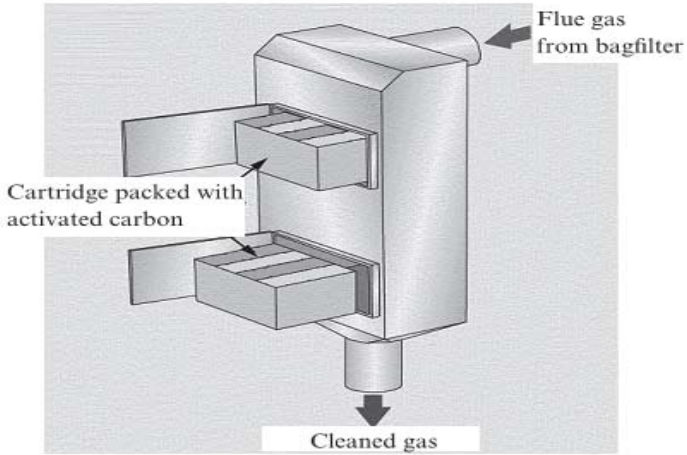
ويتفاعل الكبريت مع الزئبق في الحمض ليشكل كبريتيد الزئبق (ثنائي التكافؤ) الذي يترسب. وتكون درجة الحرارة في هذه المرحلة 50 درجة مئوية في حين يبلغ تركيز الحمض نحو 80 في المائة من الوزن. ويفيض الحمض الذي تمت معالجته إلى أحواض تخمير حيث يكتمل التفاعل.

وقد أدرجت هذه العمليات في هذا القسم. ولكن لا توجد معلومات واضحة عن عدد منشآت الصهر والتحميص التي تستخدمها.

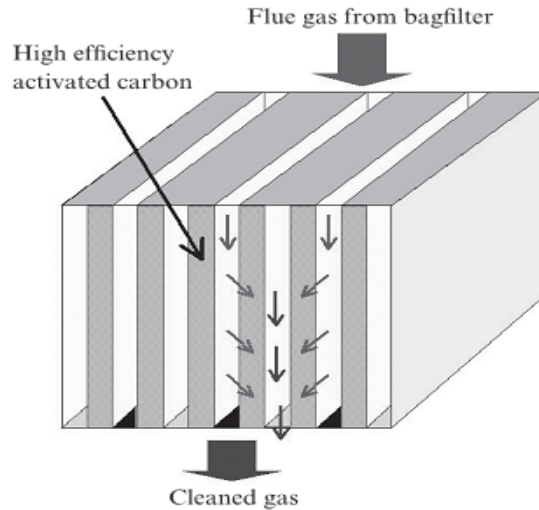
- التقنيات الناشئة: مرافق حرق النفايات

1-3 الكربون المنشط ممتاز الكفاءة

تم تطوير كربون منشط ممتاز عالي الكفاءة وأطلق عليه الاسم التجاري "JFE-Gas-Clean-DX"، حيث يعبأ الكربون المنشط في كنانات ذات طبقة قاعدية ثابتة وهيكل يسمح بالتدفق الجانبي مما يؤمن تلامساً فعالاً بين غاز المداخن والكربون المنشط. ويقدم الشكل 7 مخططاً توضيحياً لشكل الجهاز بينما يبين الشكل 8 كنانة الكربون المنشط. ويتكون الجهاز من كنانة كربون منشط ذات حجم صغير يمكن فصلها وتركيبها بسهولة في علبة الجهاز. ويتحقق التلامس العالي الكفاءة بين غاز المداخن والكربون المنشط من خلال وضع قاعدة ثابتة وهيكل يسمح بالتدفق الجانبي.



الشكل 7 جهاز الامتزاز باستخدام الكربون المنشط



الشكل 8 كنانة معبأة بالكربون المنشط

وكما يظهر من الشكل 8 فإن غاز المداخن يتوزع بشكل منتظم عند مروره عبر الطبقات الرقيقة المتعددة من الكربون المنشط المركبة في كنانة الكربون المنشط. ونتيجةً لذلك ترتفع كفاءة التلامس بين الكربون المنشط والكميات النزرية من المواد الضارة في غاز المداخن ومن الضروري تحقيق خفض كبير في استخدام كمية الكربون المنشط. وهناك ميزة إضافية حيث أن استخدام

طبقات رقيقة من الكربون المنشط يقلل من فقدان الضغط مقارنةً بجهاز الكربون المنشط التقليدي ذي القاعدة المتحركة الذي يصل فقدان الضغط فيه إلى زهاء 2 - 3 كيلوباسكال. ونظراً لأن فقدان الضغط لا يتعدى 0,5 كيلوباسكال لكل كنانة كربون منشط فإنه يمكن الإبقاء على استهلاك الطاقة الكهربائية عند مستوى منخفض. ولمنع انسداد طبقة القاعدة المعبأة بالكربون المنشط بسبب الغبار فإن الطريقة الرئيسية لتطبيق هذا الجهاز هي تركيبه بعد المرشح الكيسي. ولهذا السبب يتعين استخدام كربون منشط يتميز بكفاءة عالية في منع الاشتعال، للسماح بمعالجة حتى درجات حرارة قصوى تبلغ 200م، وهذه هي درجة حرارة المرشحات الكيسية الشائعة.

وأظهرت التجارب في منشأة لحرق النفايات تركيزات زئبق أقل من الحد الأدنى القابل للكشف والبالغ 5 ميكروغرام/م³ في الغاز النظيف عند تركيز في المنفذ قدره 65 ميكروغرام/م³. وأمكن الإبقاء على تركيزات الزئبق أقل من الحد الأدنى القابل للكشف بعد ستة أشهر في منشأة حرق النفايات.

المنافع المشتركة

تشمل المنافع المشتركة خفض كميات المواد الضارة الأخرى مثل الديوكسينات والمعادن الثقيلة الأخرى.

3-2 فحم جوز الهند كبديل للكربون المنشط القائم على الفحم

تم تطوير فحم من ألياف جوز الهند ومن لب جوز الهند ليكون بديلاً عن الكربون المنشط. ويعد قشر جوز الهند من النفايات الناتجة عن عملية معالجة جوز الهند ويوجد على نطاق واسع في المناطق المدارية.

وأظهرت التجارب أن قدرة لب جوز الهند على امتزاز الزئبق النقي أفضل من قدرة ألياف جوز الهند في ظروف التجريبية. وفي هذه التجارب كانت قدرة فحم لب جوز الهند على امتزاز الزئبق النقي (3142 ميكروغرام/غرام) وهذا أعلى بكثير من قدرة الكربون المنشط القائم على الفحم (119 ميكروغرام/غرام)، وقد يشير هذا إلى أن أنواع الفحم المنشط من لب جوز الهند يمكن أن تشكل في المستقبل مصدراً محتملاً للمواد الممتازة، التي ستحل محل المواد الممتازة الحالية مثل الكربون المنشط (Khairiraihanna et al. 2015).

المنافع المشتركة

يمكن أن يوفر استخدام نفايات من قبيل قشر جوز الهند فوائد اقتصادية إضافية إلى تقليله من مشاكل التخلص من النفايات نتيجةً لتقليل كميات المواد المضافة. بيد أنه يتعين أيضاً التخلص من فحم جوز الهند الملوث بالزئبق بطريقة ملائمة.

References

Coal

- Du W, Yin L B, Zhuo Y Q, Xu Q S, Zhang L, Chen C H (2015) Performance of CuOx-neutral Al₂O₃ sorbents on mercury removal from simulated coal combustion flue gas. *Fuel Processing Technology*, 131: 403–408
- Hua X Y, Zhou J S, Li Q K, Luo Z Y, Cen K F (2010) Gas-Phase Elemental Mercury Removal by CeO₂ Impregnated Activated Coke. *Energy Fuels*, 24 (10): 5426–5431
- Jia B J, Chen Y, Feng Q Z, Liu L Y (2013) Research progress of plasma technology in treating NO, SO₂ and Hg₀ from flue gas. *Applied Mechanics and Materials*, 295-298: 1293–1298
- Ko K B, Byun Y, Cho M, Hamilton I P, Shin D N, Koh D J, and Kim K T (2008) Pulsed Corona Discharge for Oxidation of Gaseous Elemental Mercury. Chemistry Faculty Publications. Paper 2. http://scholars.wlu.ca/chem_faculty/2.
- Suriawong A, Smallwood M, Li Y, Zhuang Y, Biswas P (2009) Mercury capture by nano-structured titanium dioxide sorbent during coal combustion: lab-scale to pilot scale studies. *Aerosol and Air Quality Research*, 9:394–403
- Xu F, Luo Z, Cao W, Wang P, Wei B, Gao X, Fang M, Cen K (2009) Simultaneous oxidation of NO, SO₂ and Hg₀ from flue gas by pulsed corona discharge, *Journal of Environmental Sciences*, 21: 328~332.
- ZMWG (2015) ZMWG Comments on Guidance on BAT/BEP for Coal-fired power plants and Coal-fired industrial boilers 1 August 2015; http://mercuryconvention.org/Portals/11/documents/BAT-BEP%20draft%20guidance/Submissions/ZMWG_3.pdf

Smelting and roasting processes used in the production of non-ferrous metals (lead, zinc, copper and industrial gold as specified in Annex D to the Convention)

- Coleman, R.T.J. (1978). Emerging Technology in the Primary Copper Industry. Prepared for the U.S. EPA; data2.collectionscanada.ca/pdf/pdf001/p000001003.pdf; accessed on 7 April 2014, Habashi, F. (1978). Metallurgical plants: how mercury pollution is abated. *Environmental Science & Technology* 12, pp. 1372–1376.
- Habashi, F. (1978). Metallurgical plants: how mercury pollution is abated. *Environmental Science & Technology* 12, pp. 1372–1376.
- Reimers, J. H., et al. (1976). A review of Process Technology in Gases in the Nonferrous Metallurgical Industry for the Air Pollution Control Directorate, nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=91018I2W.txt; accessed on 7 April 2014, Jan H. Reimers and Associates Limited, Metallurgical Consulting Engineers, Oakville, Ontario, Canada.
- Schulze, A. (2009). Hugo Petersen – Competence in gas cleaning systems downstream nonferrous metalurgical plants. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy – Sulphur and Sulphuric Acid Conference 2009, pp. 59–76.
- Sundström, O. (1975). Mercury in Sulfuric Acid: Bolden Process Can Control Hg Levels during or after Manufacture. *Sulfur No. 116*, The British Sulfur Corp., January–February 1975; pp. 37–43.
-
-