
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 29
(kwiecień–czerwiec)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok X

Warszawa–Opole 2017

EWA GŁODEK-BUCYK*
FRANCISZEK SŁADECZEK**
WOJCIECH KALINOWSKI***

Biowęgiel jako sorbent do redukcji rtęci z gazów odlotowych

Słowa kluczowe: biowęgiel, sorbent, redukcja emisji Hg.

W pracy przedstawiono wyniki badań nad efektywnością redukcji rtęci przy wykorzystaniu biowęgla z biomasy, uzyskanego w wyniku niskotemperaturowej pirolizy. Badania przeprowadzono na gazach odlotowych instalacji wypalania klinkieru pracującej w technologii metody suchej. Zastosowanie metody iniekcji pyłu biowęgla do tych gazów ($T = 140^{\circ}\text{C}$, $\text{CO}_2 = 12\%$, $\text{SO}_2 = 0\%$, $\text{H}_2\text{O} = 4\%$) w ilości 8,6–9,6 g/m³n skutkuje zmniejszeniem koncentracji rtęci o ok. 40%.

1. Wprowadzenie

Rtęć oraz większość jej związków chemicznych uważa się za toksyczne substancje stanowiące zagrożenie dla różnorodności biologicznej, ekosystemów i zdrowia ludzi, dlatego też Unia Europejska systematycznie zaostrza wymagania ograniczające emisję rtęci do atmosfery. Przykładem takich działań jest dyrektywa w sprawie emisji przemysłowych, tzw. Dyrektywa IED [1], czy też konkluzje BAT dla przemysłu cementowego, wapienniczego i tlenku magnezu [2]. Obecnie w państwach Unii Europejskiej za najwyższą przemysłową emisję rtęci do powietrza odpowiada energetyka (53,9%) [1]. Emisja rtęci z zakładów przemysłu cementowego i wapienniczego w 2014 r. wynosiła 11,3% emisji całkowitej w EU-27 [1].

Rtęć (HgT) występuje w trzech formach chemicznych: gazowej elementarnej (Hg^0 , HgE), gazowej dwuwartościowej (Hg^{2+} , HgI) oraz związanej z pyłem

* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, e.glodek@icimb.pl

** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, f.sladeczek@icimb.pl

*** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, w.kalinowski@icimb.pl

(Hg_p). Podczas procesu wypalania klinkieru w wysokiej temperaturze rtęć uwalniana jest do formy elementarnej Hg^0 . W wyniku chłodzenia spalin oraz reakcji z innymi składnikami spalin rtęć elementarna przechodzi do formy utlenionej Hg^{2+} . Z punktu widzenia skuteczności redukcji rtęci istotna jest postać, w której rtęć występuje. Udziały wzajemne rtęci elementarnej (metalicznej) Hg^0 i rtęci utlenionej (jonowej) Hg^+ lub Hg^{2+} (jako $HgCl_2$, HgO and HgS) w gazach odlotowych (specjacja rtęci) mają decydujące znaczenie dla obniżenia emisji rtęci do atmosfery. Utleniona forma rtęci wykazuje znaczną podatność na adsorbowanie się na powierzchni pyłów oraz charakteryzuje się dobrą rozpuszczalnością w roztworach wodnych. Natomiast pary rtęci metalicznej Hg^0 praktycznie w całości emitowane są wraz z gazami odlotowymi do atmosfery, co związane jest z niską temperaturą topnienia tego pierwiastka, wysokim równowagowym ciśnieniem par gazu i małą rozpuszczalnością w wodzie [4].

Specjacja rtęci w gazach odlotowych instalacji wypalania klinkieru uzależniona jest od zawartości innych pierwiastków w paliwie i surowcu (przede wszystkim siarki i chloru) oraz od parametrów procesu spalania (profil temperatury, technologia wypalania, tryb pracy instalacji: z włączonym lub wyłączonym młynem surowca). Wraz z podwyższaniem się temperatury przed układem odpylania obserwuje się zwiększenie koncentracji rtęci w gazach. Wzrost temperatury z 128–135 °C do 150–160 °C przy pracującym młynie surowca powoduje dwukrotne zwiększenie koncentracji rtęci w kominie [5]. Przy włączonym młynie surowca udziały poszczególnych form rtęci kształtują się następująco: Hg^0 – 26%, Hg^{2+} – 74%, natomiast przy wyłączonym młynie surowca Hg^0 – 44%, Hg^{2+} – 56% [5].

W celu utrzymania emisji rtęci w gazach odlotowych z instalacji wypalania klinkieru na rekomendowanym poziomie, zgodnym z zaleceniami konkluzji BAT, należy stosować metody pierwotne redukcji (tj. stosować surowce i paliwa o niskiej zawartości metali; stosować system zapewnienia jakości w zakresie wykorzystywanych surowców odpadowych; wykorzystywać układy odpylania o dużej sprawności). W przypadku niewystarczającej skuteczności tych metod konieczne jest zastosowanie dodatkowych technologii ograniczających emisję rtęci do atmosfery. Obecnie podstawowymi stosowanymi metodami są adsorpcja rtęci oraz utlenianie rtęci metalicznej. W procesie adsorpcji wykorzystuje się różne sorbenty, w tym najczęściej węgiel aktywny (WA) [6–7], pył koksowy [8], popiół [9–10] i metale szlachetne [11]. Selektywna katalityczna redukcja (SCR) [8] i katalizatory na bazie węgla oraz tlenków metali [4], jak również utleniacze, np. H_2O_2 [13], są wykorzystywane w procesie utleniania rtęci metalicznej.

Wśród sorbentów najbardziej efektywnym jest węgiel aktywny. Produkcja węgla aktywnego oparta jest na różnorodnych materiałach pochodzenia organicznego, takich jak drewno, węgiel kopalny, lignina, pestki owoców, skorupy orzechów

oraz materiały pochodzenia syntetycznego. Skuteczność usuwania rtęci przy wykorzystaniu sorbentów zależy od:

- parametrów oczyszczanego gazu (specjacji rtęci w spalinach, temperatury spalin, składu spalin);
- sposobu prowadzenia procesu oczyszczania gazów (wielkości dawki sorbentu mierzonej stosunkiem C:Hg, stopnia wymieszania sorbentu w spalinach, czasu kontaktu sorbentu ze spalinami oraz skuteczności urządzeń odpylających, w których ze spalin wydzielany jest sorbent);
- parametrów stosowanego sorbentu (porowatość, powierzchnia wewnętrzna).

Mechanizm wiązania rtęci na powierzchni węgla aktywnego bazuje nie tylko na interakcji pomiędzy rtęcią a węglem, ale również na konkurencyjnych reakcjach składników gazu z ciałem stałym. W wielu badaniach [14–18] stwierdzono wpływ składu gazu na modyfikację grup funkcyjnych obecnych na powierzchni węgla aktywnego. Tlen w gazach odlotowych wpływa na wzrost adsorpcji rtęci elementarnej na węglu aktywnym [14–15], podczas gdy gazy reaktywne, takie jak SO_x i NO_x , mogą modyfikować powierzchnię węgla i faworyzować lub hamować adsorpcję rtęci [15–18]. Para wodna i CO_2 [16] może również odgrywać dużą rolę w mechanizmie adsorpcji rtęci na powierzchni WA.

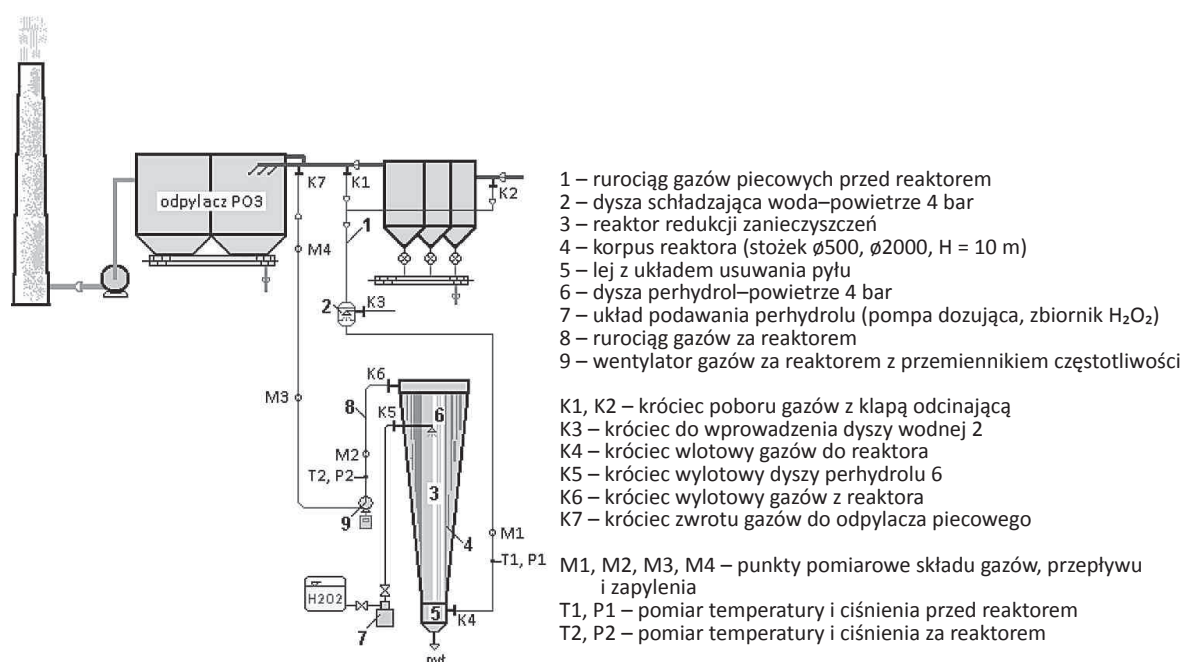
W celu polepszenia parametrów sorbentu stosuje się aktywację karbonizatu. Aby polepszyć właściwości węgla aktywnego, można poddać go impregnacji wybranymi substancjami chemicznymi, która nadaje substancji dodatkowych właściwości w zakresie adsorpcji chemicznej (tzw. chemisorpcji). Powierzchnię węgla aktywnego modyfikuje się związkami siarki (S), chloru (Cl), jodu (I), bromu (Br). Jony halogenków w sposób znaczący poprawiają skuteczność wiązania rtęci elementarnej [7]. Przy takim samym ładunku molowym jonów halogenków sprawność usuwania rtęci wzrasta w następującej kolejności: WA < WA impregnowany Cl < WA impregnowany Br < WA impregnowany I [7]. Skuteczność redukcji Hg przy wykorzystaniu halogenku amonu jest wyższa w porównaniu do halogenku potasu, co jest wynikiem lepszego dostępu Hg do aktywnych miejsc znajdujących się w porach [7]. Impregnacja WA chlorkami w porównaniu do termicznie aktywowanych WA zwiększa możliwość redukcji Hg o 300 razy (w temperaturze 150–260°C) [19].

W ostatnich latach, ze względu na obniżenie kosztów oczyszczania gazów, wzrasta zainteresowanie węglem aktywnym otrzymywanym z materiałów odpadowych. Takim przykładem jest zastosowanie pyłu koksowego (pył ten jest wydzielany w procesach odpylania traktu gazowego instalacji suchego chłodzenia koksu) jako sorbentu. Skuteczność redukcji rtęci podczas testów na instalacji doświadczalnej w skali ćwierć technicznej wyniosła 80–85% [8]. Natomiast dla węgla aktywnego w skali przemysłowej wyniosła ponad 90% [20]. Zastosowanie pyłu

koksowego przyczynia się do znacznego obniżenia kosztów procesu oczyszczania w porównaniu z zastosowaniem komercyjnych sorbentów pylistych. Koszt usunięcia 1 kg rtęci wynosi ok. 3 tys. USD [8] w porównaniu z 40–90 tys. USD przy zastosowaniu do tego celu komercyjnego pylistego węgla aktywnego.

2. Opis stanowiska badawczego

Badania redukcji emisji rtęci przy zastosowaniu biowęgla jako sorbentu przeprowadzono na instalacji doświadczalnej w skali ćwierć techniki, która została zaprojektowana dla gazów odlotowych z układu wypalania klinkieru w technologii – długi piec metody suchej. Na rycinie 1 pokazano schemat stanowiska badawczego, a na rycinie 2 fotografię instalacji badawczej.



Ź r ó d ł o: Ryc. 1–4 – opracowanie własne.

Ryc. 1. Schemat instalacji doświadczalnej redukcji zanieczyszczeń gazowych w cementowni

Głównym elementem instalacji jest pionowy reaktor w kształcie stożka. Pobór części gazów odlotowych (ok. $5000 \text{ m}^3/\text{h}$) następuje z rurociągu usytuowanego między baterią cyklonów a odpylaczem tkaninowym. Sorbent wprowadzany jest do reaktora w dolnej jego części przez układ dozowania, który składa się z leja zasypowego oraz dozownika ślimakowego z regulacją obrotów. Redukcja zanieczyszczeń następuje podczas przepływu gazów z dołu do góry pionowego reaktora. Gazy wyprowadzane są z reaktora przez wentylator wyciągowy i wprowadzane do układu odpylania instalacji wypalania klinkieru.

W instalacji doświadczalnej wykonywane są następujące pomiary:



Ryc. 2. Widok stanowiska doświadczalnego

- parametrów gazów na wejściu i wyjściu z reaktora: strumień gazów, temperatura, stopień zapylenia, analiza gazów (w szczególności NO_x , SO_x , Hg, H_2O). Ciągły pomiar składu gazów wykonano analizatorami Horiba PG – 250 (NDIR dla CO , CO_2 , i SO_2 ; CLD dla NO/NO_x oraz celą paramagnetyczną dla O_2);

- koncentracji rtęci w gazach: do ciągłego pomiaru emisji rtęci zastosowano najnowocześniejsze urządzenie pomiarowe Tekran 3300 firmy Tekran Instruments Corporation. Analizator umożliwia kompleksowe określenie stężenia rtęci w fazie gazowej. Pozwala na ciągłą analizę rtęci połączoną z jej specjacją – równoczesną analizę rtęci elementarnej i jonowej. Analizator wykorzystuje zasadę fluorescencji absorpcyjnej metodą zimnych par przy długości fali 257 nm (metoda CVAFS). Pomiar wykonano na wyjściu gazów z reaktora. Niepewność pomiaru przy niskich stężeniach rtęci $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{n}$ wynosi 6,1 %;

- nadawy sorbentu: strumień masowy sorbentu określono poprzez pomiar czasu opróżnienia lejka zsypowego, w którym znajdowała się znana masa pyłu;

- strumienia roztworu nadtlenu wodoru: pomiar wykonano przy wykorzystaniu wbudowanego w instalację rotametu metalowego, przeznaczonego do stosowania dla cieczy agresywnych chemicznie. Zakres pomiarowy: max. $50 \text{ l/h H}_2\text{O}_2$, dokładność: $\pm 3\%$.

3. Badania redukcji emisji rtęci

Do redukcji emisji rtęci zastosowano metodę iniekcji pylistych węgla aktywnego. Jako sorbent wykorzystano biokarbonizat uzyskany w wyniku procesu pirolizy osadów ściekowych, którą przeprowadzono w temperaturze poniżej 500°C . Karbonizat nie został poddany ani aktywacji fizycznej, ani chemicznej. W celu uzyskania właściwej granulacji produkt zmielono (tab. 1). Badania przeprowadzono na doświadczalnej instalacji o przepustowości gazów wynoszącej $5000 \text{ m}^3/\text{n}$. Nadawa sorbentu wynosiła $43\text{--}48 \text{ kg/h}$, tj. $8,6\text{--}9,6 \text{ g}/\text{m}^3\text{n}$.

T a b e l a 1

Skład granulometryczny sorbentu

Wymiar oczka sita [mm]	Udział klasy ziarnowej [%]	Całkowity procent materiału pozostającego na sicie [%]
0,200	22,0	22,0
0,090	31,3	53,3
0,045	17,6	70,9
< 0,045	29,1	100,0

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Czas kontaktu sorbentu i czynnika utleniającego z gazami wynosił ok. 9 s. W trakcie badań prowadzono pomiary ciągle podstawowych parametrów gazu przed i za reaktorem (temperatura, skład gazu). Dodatkowo w sposób ciągły wykonywano pomiar koncentracji rtęci w gazach za reaktorem. Parametry gazu przed reaktorem podano w tabeli 2. Wilgotność gazów wynosiła ok. 3–4%, natomiast zapylenie ok. 20 g/m³n.

T a b e l a 2

Parametry gazu

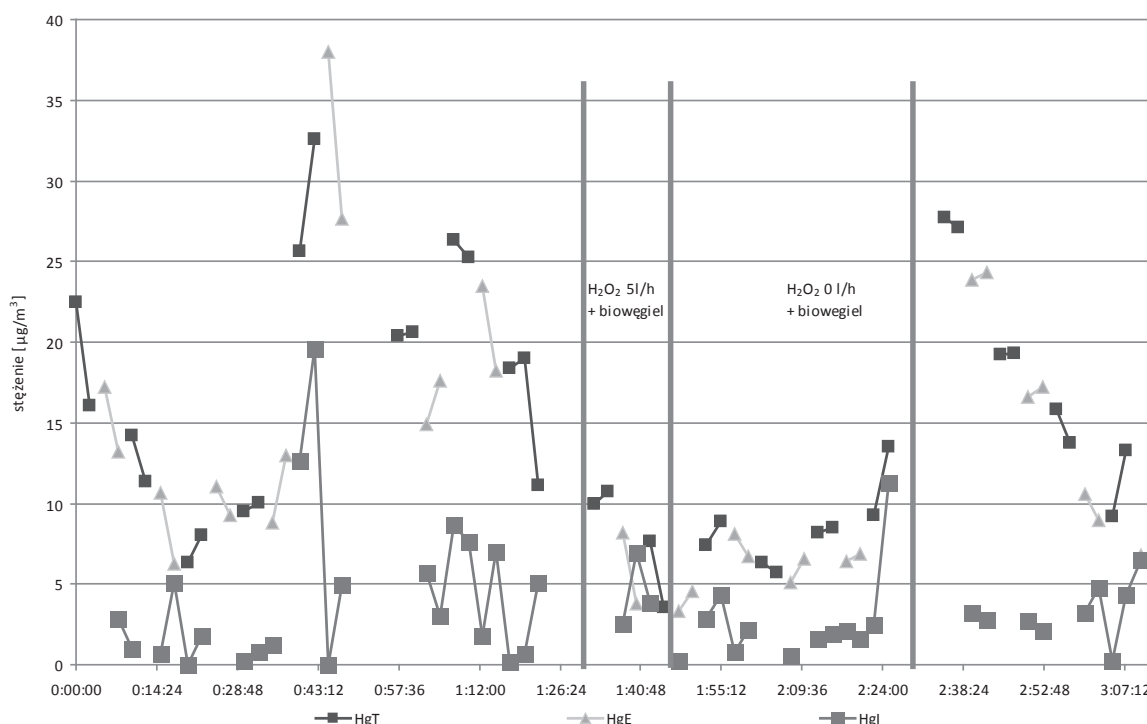
	Przed reaktorem						Za reaktorem
	NO ₂ *[mg/m ³ _u]	CO *[mg/m ³ _u]	SO ₂ *[mg/m ³ _u]	CO ₂ [vol%]	O ₂ [vol%]	T [°C]	T [°C]
Średnia	564,42	338,30	0,00	12,88	12,07	137,70	115,30
Min.	464,74	151,30	0,00	11,96	11,66	135,60	113,40
Max.	658,70	895,89	0,00	13,62	12,73	139,80	117,40

* – 10% O₂, gaz suchy.

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Zastosowanie biowęgla jako sorbentu w procesie oczyszczania gazu powoduje zmniejszenie koncentracji rtęci w gazach. Poziom redukcji jest trudny do określenia ze względu na brak możliwości ciągłego pomiaru koncentracji rtęci w gazach przed i za reaktorem. Dodatkowo stężenie rtęci w gazach jest bardzo zmienne. Z tego też powodu nie można jednoznacznie określić zależności stopnia redukcji od strumienia sorbentu wprowadzanego do reaktora. Podczas pomiarów zaobserwowano, że poziom rtęci całkowitej na wejściu kształtował się w zakresie 10–28 µg/m³n. Przyjmując koncentrację rtęci całkowitej na wejściu

do reaktora na poziomie $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$, stopień redukcji rtęci w gazach, przy wykorzystaniu biowęgla, można oszacować na poziomie ok. 40% (ryc. 3).

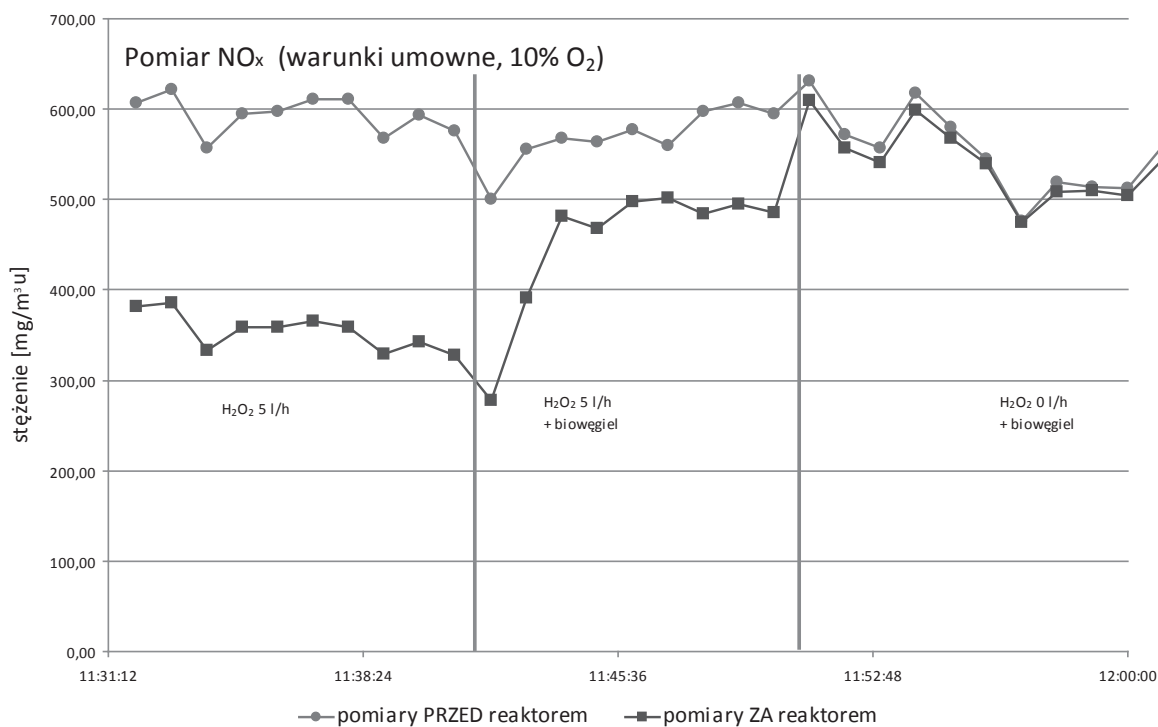


Ryc. 3. Wyniki pomiarów skuteczności redukcji rtęci

Stosunkowo niska skuteczność redukcji rtęci przy wykorzystaniu biowęgla związana jest prawdopodobnie z parametrami stosowanego sorbentu. Zdolność adsorpcyjna uzależniona jest przede wszystkim od porowatości materiałów węglowych. Biowęgiel charakteryzuje się zdecydowanie mniejszą porowatością i powierzchnią właściwą w porównaniu z węglem aktywnym.

Przy iniekcji biowęgla nie zaobserwowano znaczącej zmiany specjacji rtęci. W gazach, zarówno przed, jak i po podaniu sorbentu, podstawową formą rtęci jest rtęć elementarna.

Podczas testu stwierdzono brak wpływu biowęgla na ograniczenie emisji NO_x (ryc. 4). Dodatkowo przeprowadzono eksperyment polegający na równoczesnym podawaniu dwóch czynników stosowanych w procesie redukcji rtęci, tj. biowęgla oraz nadtlenu wodoru o stężeniu 60%. Nadtlenek wodoru jest skutecznym utleniaczem wpływającym na redukcję zarówno rtęci, jak i NO_x w gazach odlotowych [13], jednak zaobserwowano znaczne zmniejszenie efektywności redukcji NO_x w porównaniu do próby, gdy podawany był sam utleniacz (ryc. 4). Wyjaśnienie tego zjawiska wymaga dodatkowych badań, ale prawdopodobną przyczyną takiego stanu jest zmniejszenie koncentracji utleniacza w gazach, w wyniku jego częściowej absorpcji przez biowęgiel.


 Ryc. 4. Wyniki pomiarów skuteczności redukcji NO_x

4. Wnioski

W pracy wykonano wstępne badania efektywności redukcji rtęci przy wykorzystaniu biowęgla uzyskanego w wyniku niskotemperaturowej pirolizy biomasy. Badania przeprowadzono na gazach odlotowych instalacji wypalania klinkieru pracującej w technologii metody suchej. Stężenie rtęci w badanych gazach było na niskim poziomie 10–28 μg/m³n, udział pary wodnej wynosił 3–4%, a temperatura gazów ok. 140°C. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że:

- zastosowanie metody iniekcji pyłu biowęgla do gazów spalinowych w ilości 8,6–9,6 g/m³n skutkuje zmniejszeniem koncentracji rtęci w gazach o ok. 40%;
- stosunkowo niska skuteczność redukcji rtęci przy wykorzystaniu biowęgla związana jest z parametrami stosowanego sorbentu. Stosowany biowęgiel charakteryzował się mniejszą porowatością i powierzchnią właściwą w porównaniu z węglem aktywnym;
- stosowany biowęgiel nie wpływa na ograniczenie emisji NO_x^{*}.

* Praca została sfinansowana ze środków na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych.

Literatura

- [1] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (Dyrektywa 2010/75/UE, tzw. „Dyrektywa IED”).
- [2] Decyzja wykonawcza Komisji z dnia 26 marca 2013 r. ustanawiająca konkluzje dotyczące najlepszych dostępnych technik (BAT), zgodnie z dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE w sprawie emisji przemysłowych, w odniesieniu do produkcji cementu, wapna i tlenku magnezu (dokument nr C(2013) 1728).
- [3] Strona internetowa E-PRTR, <http://prtr.ec.europa.eu/> (12.11.2016).
- [4] Fana L., Linga L., Wang B., Zhang R., *The adsorption of mercury species and catalytic oxidation of Hg⁰ on the metal-loaded activated carbon*, „Applied Catalysis A: General” 2016, Vol. 520, s. 13–23.
- [5] Głodek - Bucyk E., Śląderek F., *Badania obiegu rtęci w układzie pieca do wypalania klinkieru*, praca nr 4B007P16 (2017), niepublikowana.
- [6] Liu J., Cheney M.A., Wu F., Li M., *Effects of chemical functional groups on elemental mercury adsorption on carbonaceous surfaces*, „Journal of Hazardous Materials” 2011, Vol. 186, Issue 1, s. 108–113.
- [7] De M., Azargohar R., Dalai A.K., Shewchuk S.R., *Mercury removal by bio-char based modified activated carbons*, „Fuel” 2013, Vol. 103, s. 570–578.
- [8] Burmistrz P., Czepirski L., Kogut K., Strugała A., *Usuwanie rtęci z gazów spalinowych. Instalacja demonstracyjna oparta na iniekcji sorbentów pylistych*, „Przemysł Chemiczny” 2014, 93/12, home.agh.edu.pl/~czepir/pdf/2014PCH.pdf (12.11.2016).
- [9] Zhao Y.C., Zhang J.Y., Liu J., Diaz-Somoano M., Abad-Valle P., Martinez-Tarazona M.R., Zheng C.G., *Experimental study on fly ash capture mercury in flue gas*, „Science China. Technological Sciences” 2010, Vol. 53, No. 4, s. 976–983.
- [10] Xu W., Wang H., Zhu T., Kuang J., Jing P., *Mercury removal from coal combustion flue gas by modified fly ash*, „Journal of Environmental Sciences” 2013, Vol. 25, Issue 2, s. 393–398.
- [11] Poulston S., Granite E.J., Pennline H.W., Myers C.R., Stanko D.P., Hamilton H., *Metal sorbents for high temperature mercury capture from fuel gas*, „Fuel” 2007, Vol. 86, s. 2201–2203.
- [12] Musmarra D., Karatza D., Lancia A., Prisciandaro M., Mazziotti di Celso G., *A Comparison among Different Sorbents for Mercury Adsorption from Flue Gas*, „Chemical Engineering Transactions” 2015, Vol. 43, s. 2461–2466.
- [13] *Nowatorska technologia maksymalizująca wykorzystanie ciepła z odpadów w procesie produkcji klinkieru*. [Aut.] E. Głodek-Bucyk i in., [Opole] 2016.
- [14] Karatza D., Lancia A., Prisciandaro M., Musmarra D., Mazziotti di Celso G., *Influence of oxygen on adsorption of elemental mercury vapors onto activated carbon*, „Fuel” 2013, Vol. 111, s. 485–491.
- [15] Morris E.A., Kirk D.W., Jia C.Q., *Roles of sulfuric acid in elemental mercury removal by activated carbon and sulfur-impregnated activated carbon*, „Environmental Science and Technology” 2012, Vol. 46, No. 14, s. 7905–7912.

- [16] Diamantopoulou I., Skodras G., Sakellariopoulos G.P., *Sorption of mercury by activated carbon in the presence of flue gas components*, „Fuel Processing Technology” 2010, Vol. 91, s. 158–163.
- [17] Presto A.A., Granite E.J., *Impact of sulfur oxides on mercury capture by activated carbon*, „Environmental Science and Technology” 2007, Vol. 41, s. 6579–6584.
- [18] Uddin Md.A., Yamaha T., Ochiati R., Sasaoka E., Wu S., *Role of SO₂ for elemental mercury removal from coal combustion flue gas by activated carbon*, „Energy and Fuel” 2008, Vol. 22, No. 4, s. 2284–2289.
- [19] Mercury Study Report to Congress, Vol. 8: An Evaluation of Mercury Control Technologies and Costs, Office of Air Quality Planning & Standards and Office of Research and Development December 1997, <http://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/volume8.pdf> (14.11.2016).
- [20] Gostomczyk M.A., Jedrusik M., Świerczok A., Ograniczenie emisji rtęci z procesów spalania węgla, http://www.pzits.not.pl/docs/ksiazki/Pol_2010/Gostomczyk%20%20135-144.pdf (14.11.2016).

EWA GŁODEK-BUCYK
FRANCISZEK ŚLADECZEK
WOJCIECH KALINOWSKI

BIOCHAR AS SORBENT FOR REDUCING MERCURY FROM THE WASTE GASES

Keywords: biochar, sorbent, reduction of Hg emission.

The paper presents results of mercury reduction studies using biomass derived from low temperature pyrolysis of biomass. The research was carried out on waste gases from clinker burning plant using dry method technology. The application of the method of injection of biochar dust to these gases ($T = 140^{\circ}\text{C}$, $\text{CO}_2 = 12\%$, $\text{SO}_2 = 0\%$, $\text{H}_2\text{O} = 4\%$) in the amount of 8,6–9,6 g/m^3 results in a reduction of mercury concentration by about 40%.