

**Enviro & Power
Ostrava**



Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i.

**ÚJV Řež, a. s.
Divize ENERGOPROJEKT PRAHA**

Monitoring a snižování emisí rtuti z velkých a středních energetických zdrojů

Lukáš Pilař, Zdenek Vlček

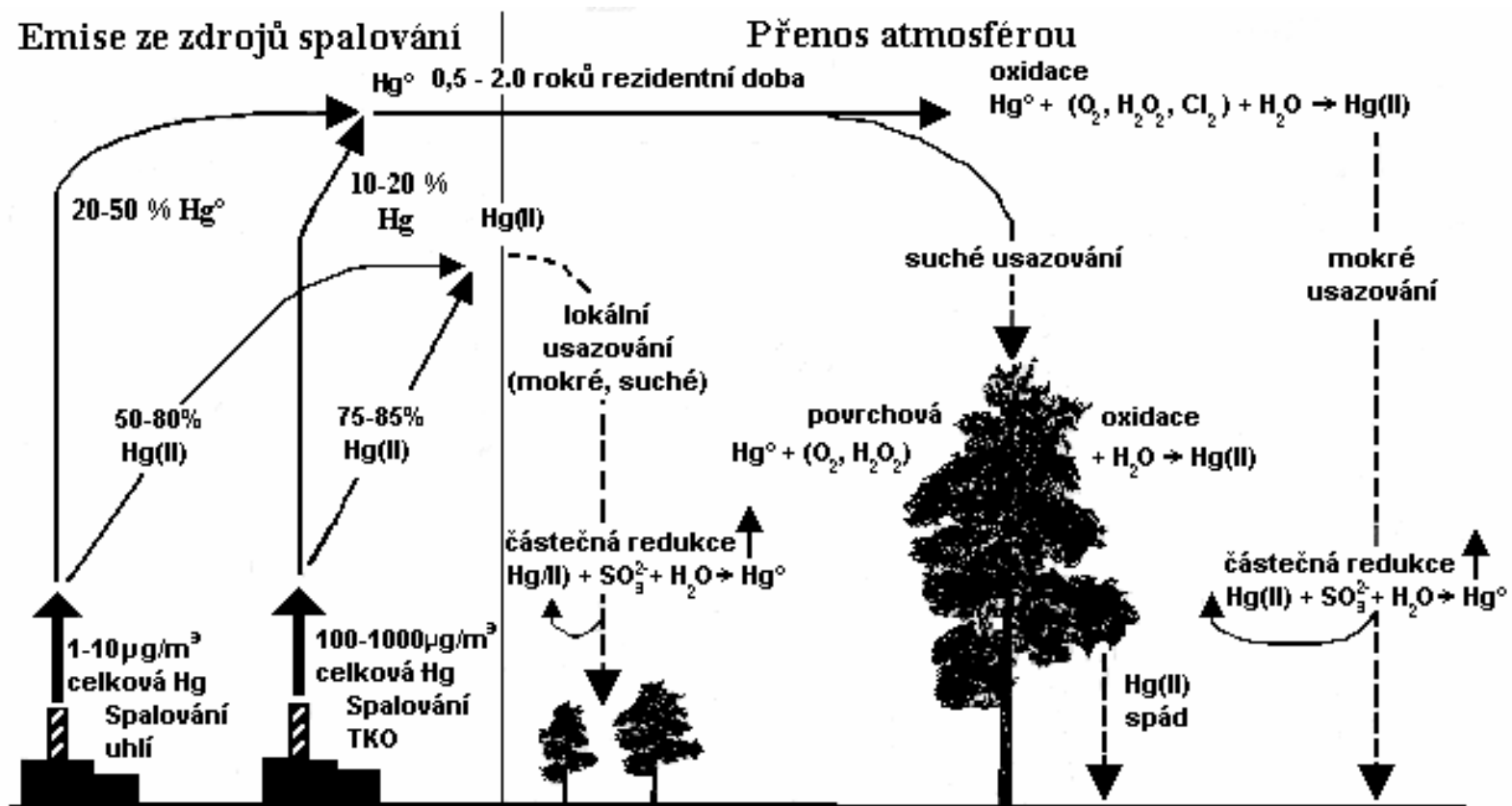
„Konference MEDLOV 2018“

▪ Emisní limity na koncentrace Hg – 17.8.2017 věstník EU

Spalovací zařízení o jmenovitém tepelném příkonu (MW _t)	emise Hg (µg/Nm ³)		hodnocené období	monitoring
	nový zdroj	stávající zdroj		
uhlí: černé uhlí				
< 300	1 - 3	1 - 9	průměr vzorků získaných během jednoho roku	4 krát ročně
> 300	1 - 2	1 - 4 ⁽¹⁾	roční průměr	Kontinuální měření
uhlí: hnědé uhlí				
< 300	1 - 5	2 - 10	průměr vzorků získaných během jednoho roku	4 krát ročně
> 300	1 - 4	1 - 7 ⁽¹⁾	roční průměr	Kontinuální měření

	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	...	
IED		→								
PNP (tepl.)		→					→			
LCP BREF			→					→		

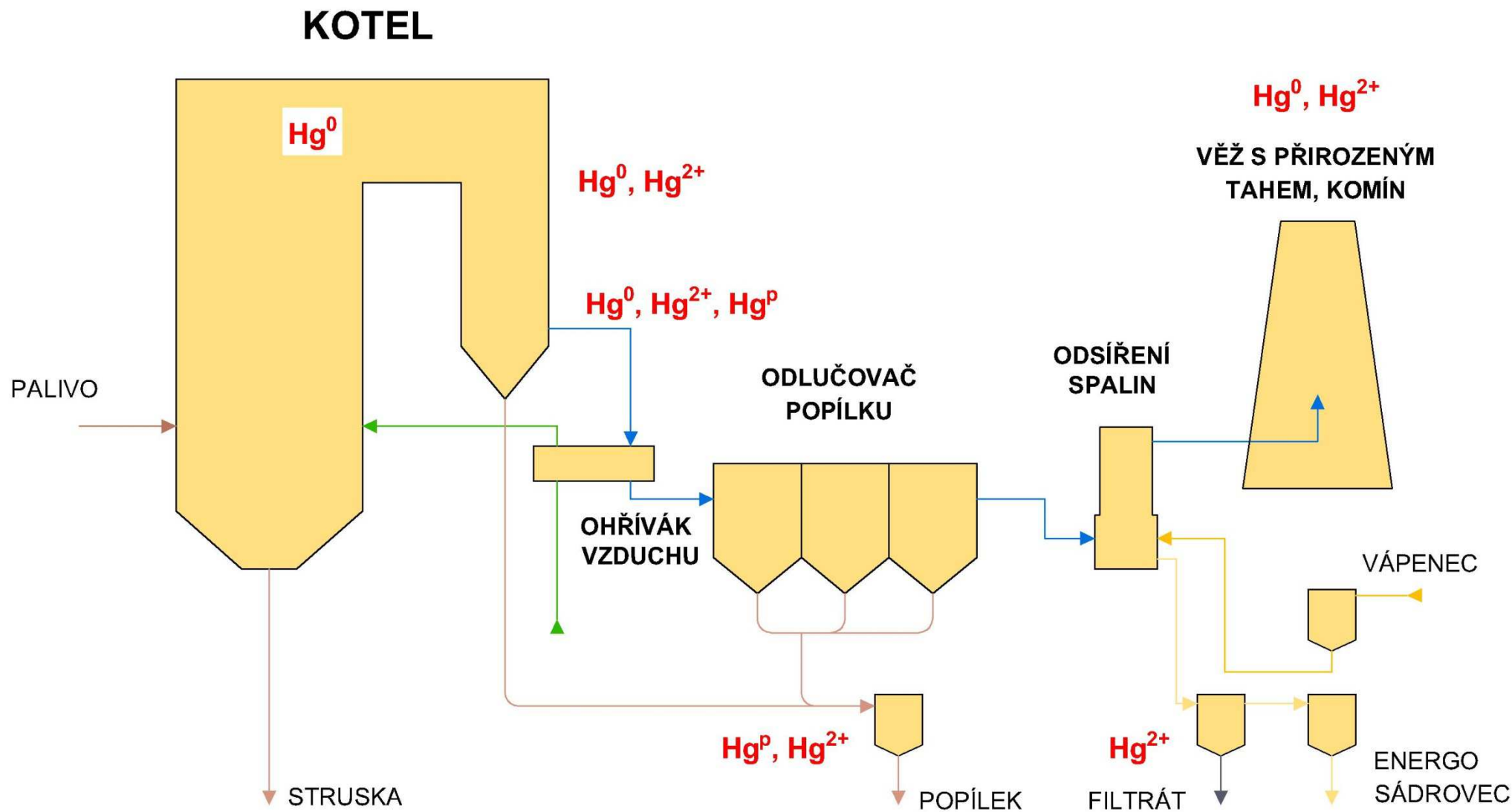
- Nejen emisní limity na koncentrace Hg
- Environmentální problém – toxicita Hg, silný neurotoxin = bioakumulace
- Problém methyl-rtuť (MeHg) – do lidského těla formou potravy



NÁZEV PROJEKTU:	Vývoj poloprovozního zařízení pro monitoring snižování emisí Hg z velkých a středních energetických zdrojů
ČÍSLO PROJEKTU:	TA04020723
ŘEŠITEL:	ÚJV Řež, a. s.
SPOLUŘEŠITELÉ:	Envir & Power Ostrava a. s. Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava
ŘEŠITELSKÝ TÝM:	7 klíčových osob řešitelského týmu
ZAHÁJENÍ PROJEKTU:	01.07.2014
UKONČENÍ PROJEKTU:	31.12.2017
CELKOVÉ NÁKLADY:	22 732 794 Kč

- Identifikace problému dosažení předpokládaných emisních limitů Hg na jednotlivých energetických zdrojích spalujících fosilní paliva v ČR, návrh technického a ekonomického řešení dosažení předpokládaného budoucího emisního limitu rtuti vzniklé ze spalování fosilních paliv.
- Měření na stávajících zdrojích s ohledem na určení koncentrace **Hg⁰** (plynná rtuť atomární), **Hg²⁺** (plynná rtuť oxidovaná) a **Hg^P** (vázaná rtuť plynná s částicemi tuhými jako je popílek, případně spalitelná část hořlaviny v popílku) ve spalinách.
- Realizace poloprovozního zařízení, kde bude zkoumán vliv reálně dostupných metod, především SCR (Selektivní katalytická redukce), na spalinách reálného zdroje, ověření vhodnosti různých druhů katalyzátorů na oxidaci Hg.
- Výsledkem řešení projektu bude technická dokumentace úprav stávajících zařízení či předběžná dokumentace nových zařízení určených pro eliminaci emisí rtuti.

Distribuce Hg



- **Analýza palivové základny** – koncentrace Hg a Cl – hnědé a černé uhlí
- **Stanovení metodiky** provedení měření a metod analýzy koncentrace rtuti ve spalinách
- **Měření na vybraných energetických zařízeních** s cílem určení distribuce jednotlivých forem rtuti. Jedná se o stanovení plynné formy rtuti Hg^0 , oxidované formy rtuti Hg^{2+} a formy rtuti vázané na tuhých částicích, popílku Hg^p .
- **Technologie transformace forem rtuti a samotného zachytu rtuti** aplikovatelné pro podmínky energetických zdrojů v České republice.
- **Poloprovozní jednotka**, provedení měřících testů, ověření vhodnosti metody snížení koncentrace Hg

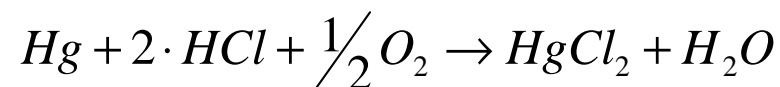
▪ Hnědé uhlí

- Severočeská uhelná pánev – důl Nástup Tušimice a důl Bílina
 - Důl Nástup Tušimice (DNT) – vzorek Průmyslová směs PS2
 - Důl Bílina (DB) - vzorek Hruboprach HP1, Průmyslová směs PS1 a PS2
- Mostecká uhelná pánev
 - Důl Vršany - vzorek – průmyslová směs PS3
- Sokolovská uhelná pánev
 - Důl Jiří – vzorek DT - NS II

▪ Uhlí z dolu Mibrag – Německo

▪ Černé uhlí – mix OKD a Polsko

- Při stanovení koncentrace Hg bylo nutné stanovit i koncentraci Cl



Koncentrace Hg v palivu



Hnědé uhlí

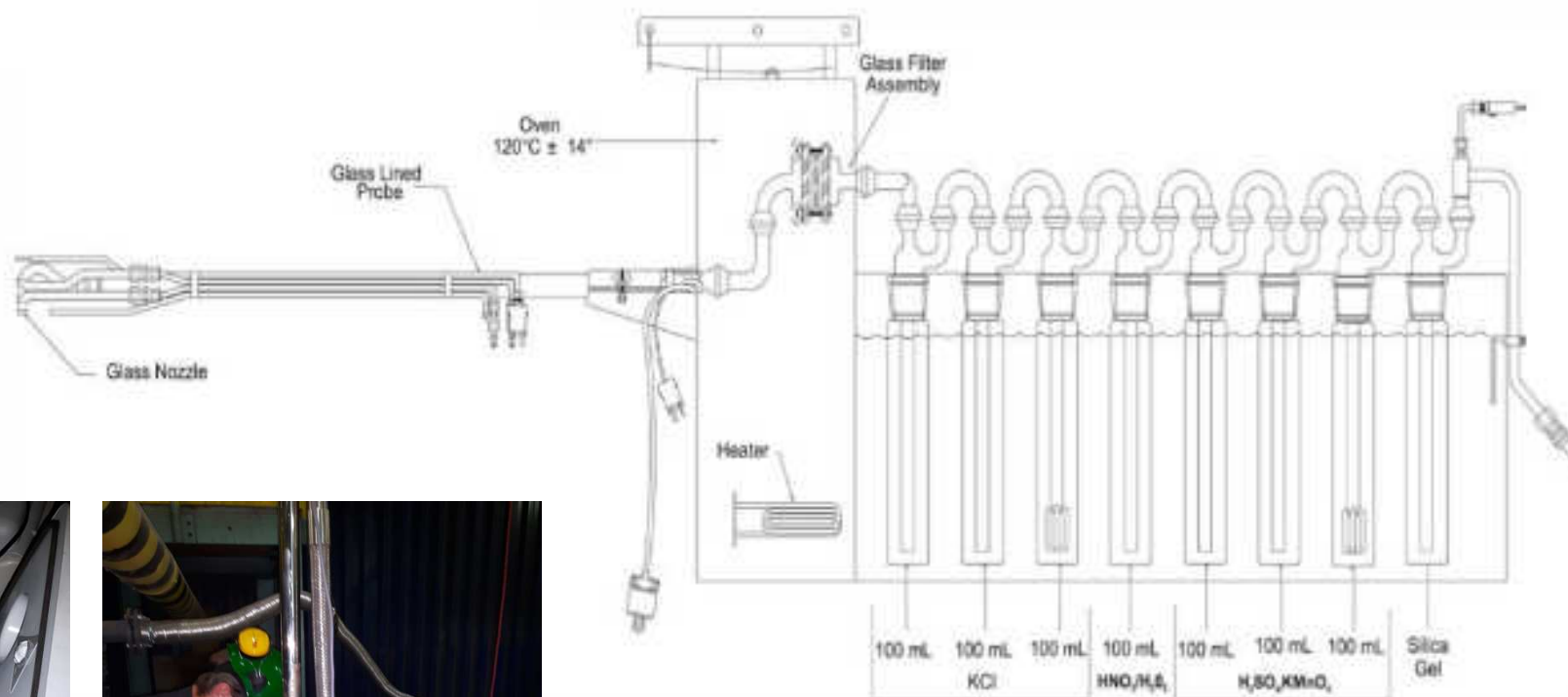
Lom	Hg mg/kg _{suš}	Cl % _{suš}
Důl Bílina	0,220	0,0074
Důl Nástup Tušimice	0,203	0,0088
Důl Jiří	0,482	0,0095
Důl Vršany	0,262	0,0061
Důl Mibrag	0,290	0,0162

Černé uhlí - mix

Označení vzorku	2014	2015	
	Hg mg/kg _{suš}	Hg mg/kg _{suš}	Cl % _{suš}
Vzorek	0,094	0,245	0,22
Vzorek	0,069	1,19	0,17
Vzorek	0,088	0,112	0,19
Vzorek	0,183	-	-
Průměr	0,109	0,516	0,19

- Pro určení jednotlivých forem rtuti ve spalinách je možné využít jen metodu tzv. „Ontario Hydro“
- Jedná se jedinou standardizovanou metodu pro určení jednotlivých podílů
- Metoda je založena na izokinetickém odběru a na filtraci prachu
- Přesnost metody do **2 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$**
- Plynný proud spalin zbavený prachových částic je veden do série osmi promývaček postupně plněných:
 - Vodný roztok chloridu draselného (3 promývačky) - **KCl**
 - Směsi kyseliny dusičné a peroxidu vodíku (1 promývačka) – **$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$**
 - Roztokem manganistanu draselného v kyselině sírové (3 promývačky) – **$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$**
 - Silikagelem (1 promývačka)
- Rtuť nalezena v rozložených podílech:
 - Filtru – koncentrace **Hg^{P}**
 - V promývačkách s roztokem KCl – **Hg^{2+}**
 - Suma rtuti z promývaček $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ a $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ – **Hg^0**

Měření koncentrace Hg – odběrová metoda

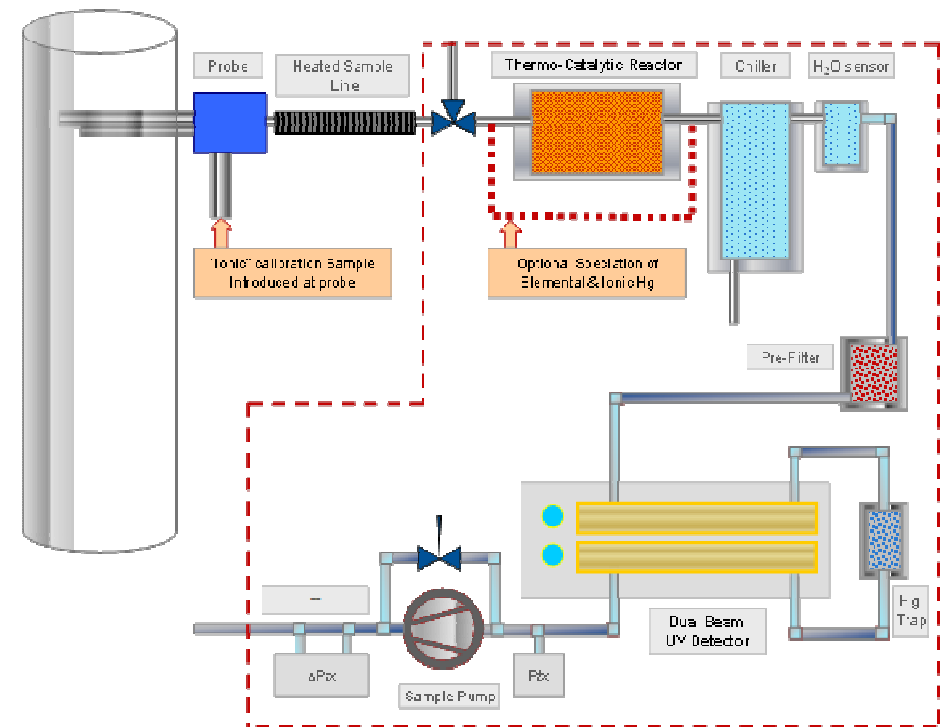


Princip analyzátorů

- měření je provedeno na základě atomové fluorescenční spektroskopie a tepelné konverzi iontových sloučenin rtuti do atomové rtuti.
- Analyzátor využívající princip tepelného reaktoru s katalyzátorem v suchém stavu, s následnou atomovou absorpční spektrometrií studených par CV AAS absorpcí ultrafialového záření.

Problematika koncentrace SO₂

- Přesnost měření - **1 % rozsahu**
- Rozšířená nejistota měření - **2,8 µg/Nm³**
- Detekční limit - **<1 µg/Nm³**



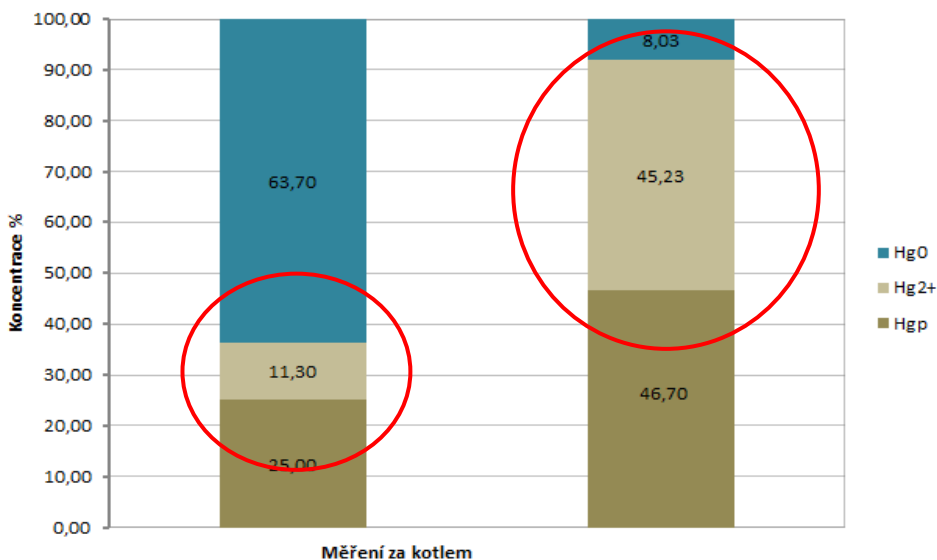
- Metoda OH a i kontinuální měření = samá hodnota Hg

Koncentrace Hg ve spalinách ve stávajících zdrojích



■ Výsledky měření

- Koncentrace jednotlivých forem Hg, podíly, i celková Hg se diametrálně liší při spalování černého uhlí a hnědého uhlí
- CI koncentrace ve spalinách (hnědé uhlí): **2 – 4 ppm** – za kotlem
- CI koncentrace ve spalinách (černé uhlí): **50 – 80 ppm** – za kotlem



Hnědé uhlí
konc. CI 2 – 4 ppm

Mix černého uhlí
konc. CI 50 - 80 ppm

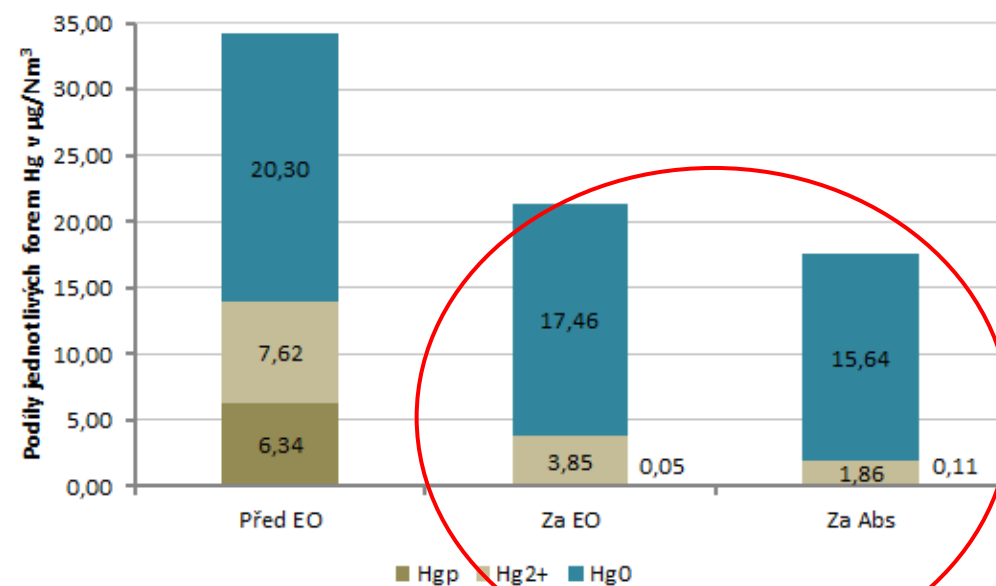
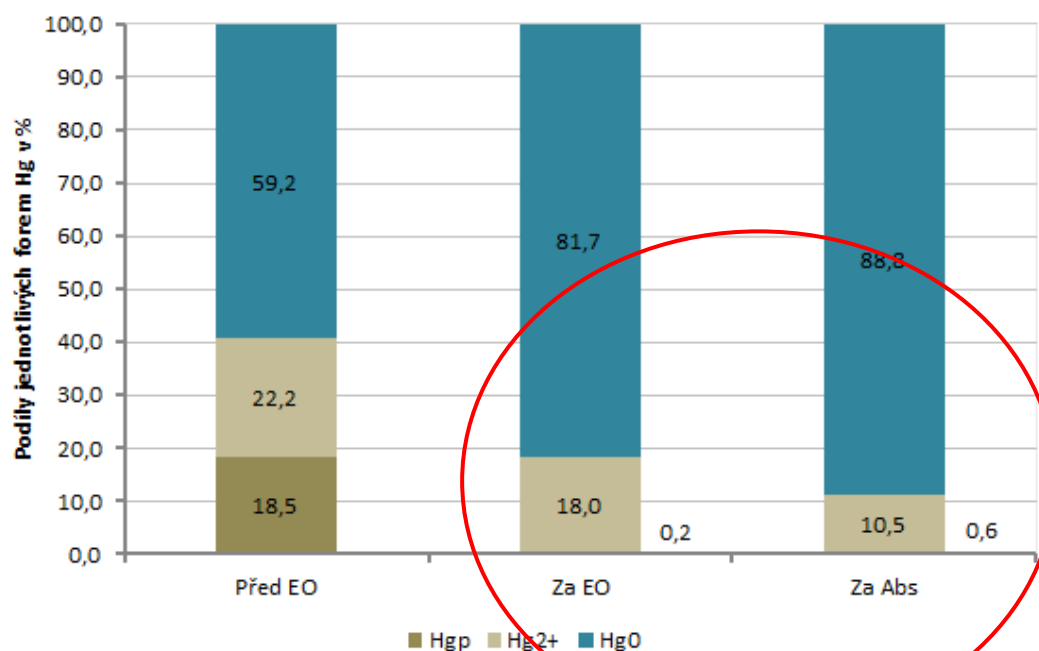
Palivo	DeSO _x technologie	Hg μg/Nm ³	Emisní limit μg/Nm ³
Hnědé uhlí	Mokrý metoda	15,0 – 24,0	7,0
Hnědé uhlí	Polosuchá metoda	18,0 – 26,0	7,0
Hnědé uhlí	Suchá aditivní metoda – fluidní kotel	0,2 – 15,0*	7,0
Černé uhlí	Mokrý metoda	5,44 – 5,94	4,0

* Reálná měření teamu VŠB – koncentrace Hg mezi 0,2 – 5,0 μg/Nm³

Koncentrace Hg ve spalinách stávajících zdrojích



- Speciace Hg – Hg^0 atomární, Hg^{2+} oxidovaná a Hg^p vázaná na popílek – zdroj spalující hnědé uhlí – práškové ohniště + EO + mokrá metoda DeSO_x

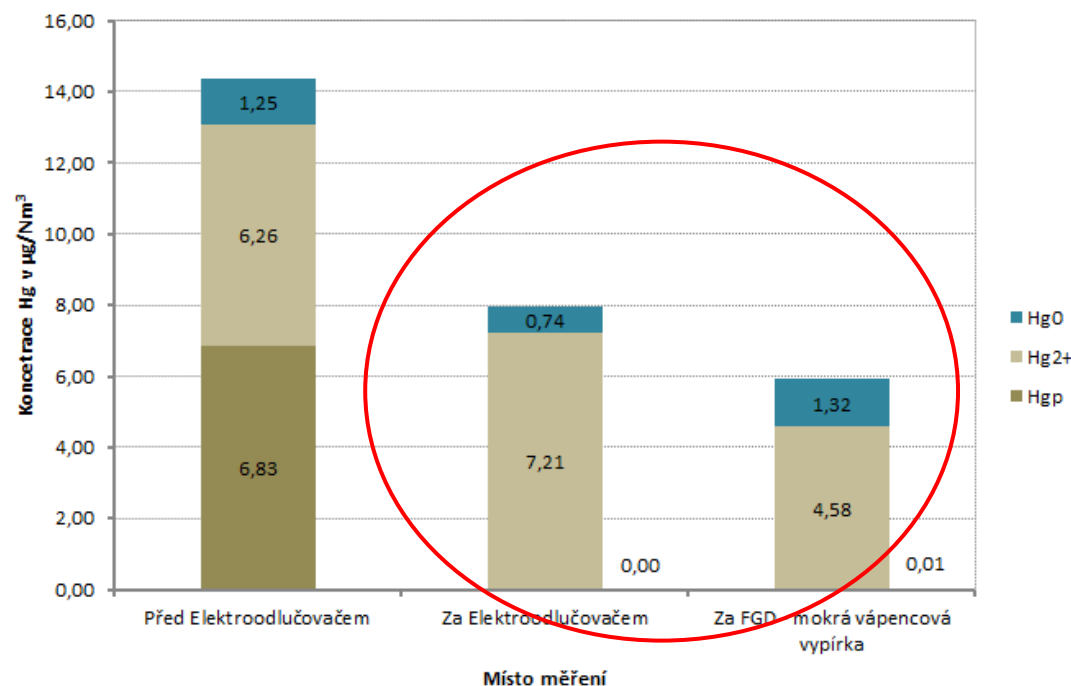
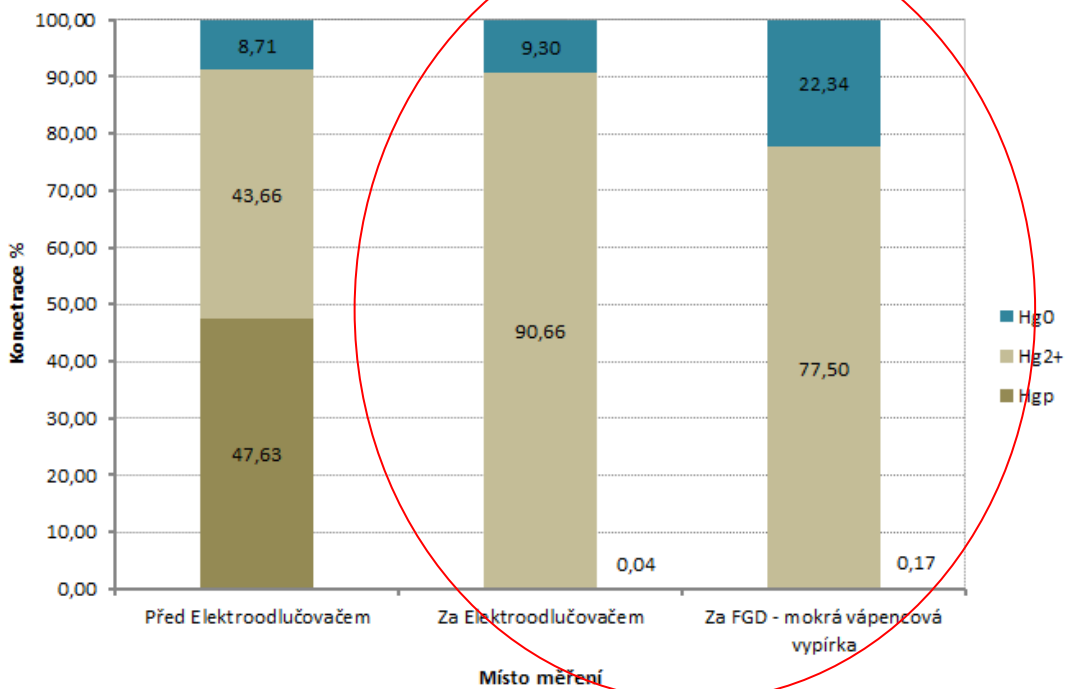


- Změna podílů Hg^{2+} a Hg^0 v úrovni přesnosti měření, více podílu Hg^0 potenciální tzv. re-emise Hg

Koncentrace Hg ve spalinách stávajících zdrojích



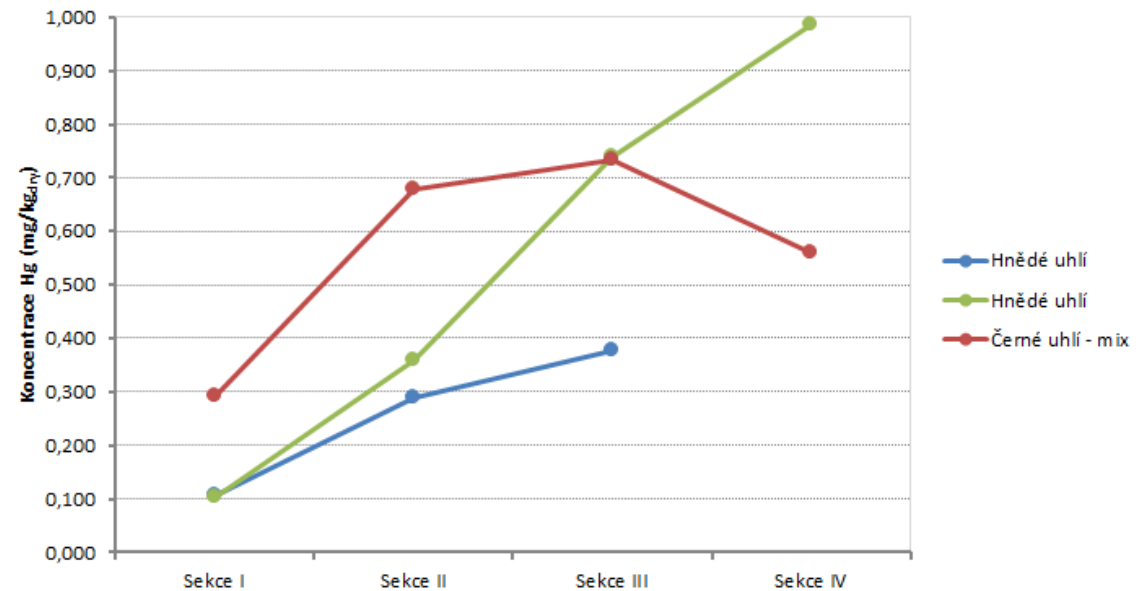
- Speciace Hg – Hg⁰ atomární, Hg²⁺ oxidovaná a Hg^p vázaná na popílek – zdroj spalující mix černé uhlí – práškové ohniště + EO + mokrá metoda DeSO_x



- Změna podílů Hg²⁺ a Hg⁰ v úrovni přesnosti měření, více podílu Hg⁰ potenciální tzv. re-emise Hg

- **Popílký** – záchyt v závislosti na měrném povrchu, nedopal

Sekce EO	Jednotka	Hnědá uhlí	Černá uhlí
I.sekce	mg/kg _{suš}	0,06 – 0,10	0,20 – 0,30
II.sekce	mg/kg _{suš}	0,20 – 0,38	0,56 – 0,68
III.sekce	mg/kg _{suš}	0,35 – 0,46	0,50 – 0,80
IV.sekce	mg/kg _{suš}	0,36 – 0,48	0,45 – 0,85



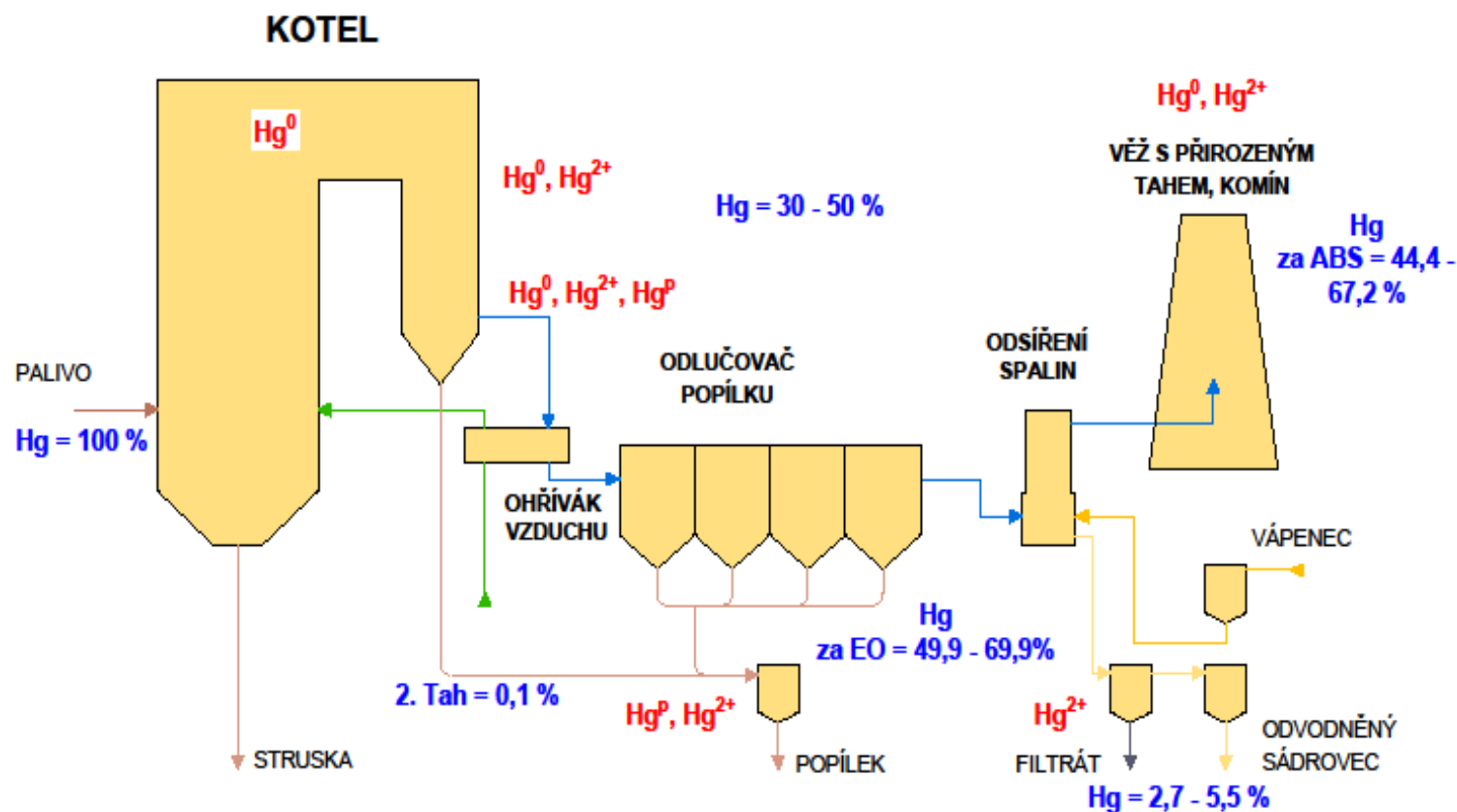
- **Produkty po odsíření spalin**

- Při spalování hnědého uhlí byla změřena koncentrace Hg v sádrovcové suspenzi v rozmezí od **0,2 do 4,0 mg/kg_{suš}**, Koncentrace v odvodněném sádrovci se následně pohybovala do maximální hodnoty **0,400 mg/kg_{suš}**
- Při spalování černého uhlí byla změřena koncentrace Hg v sádrovcové suspenzi ve výši **0,1 až 0,3 mg/kg_{suš}**. V odvodněném sádrovci byla změřena koncentrace pod **0,1 mg/kg_{suš}**

Koncentrace Hg ve spalinách ve stávajících zdrojích - bilance



- Výsledky měření – hnědé uhlí – EO – mokrá metoda DeSO_x



- Celkový záchyt na stávajících zdrojích spalující hnědá uhlí a využívající Elektroodlučovač a mokrou metodu odsíření spalin je maximálně ve výši 50% celkového rtuti obsažené v palivu.

Technologie transformace a záchytu Hg



Technologie dle BAT	Primární určení	Poznámka
Látkový odlučovač	Technologie určené primárně pro snížení koncentrací TZL	Primární snížení jen formy Hg ^p vázané na popílek
Elektrostatický odlučovač popílku (ESP)	Technologie určená primárně pro snížení koncentrace TZL	Primární snížení jen formy Hg ^p vázané na popílek
SCR – selektivní katalytická redukce	Primárně určený pro snížení koncentrace emisí NO _x	Je nutné uvedenou technologii kombinovat s mokrou metodou odsíření spalin
Sorbent - Bromidy	Určení pro oxidaci Hg na oxidovanou formu	Dávkování do ohniště nebo před odlučovač popílku. Je nutné kombinaci s mokřým odsířením spalin.
Sorbent - aktivní uhlí	Záchyt Hg na povrchu sorbentu	Dávkování před odlučovač popílku v kombinaci s odsířením spalin pomocí polosuché metody
Další metody	Záchyt oxidované Hg v absorbérů, záchyt na membráně	Nalco, Net, Gore membrány a jiné..

Další sorbenty – zeolit, halloysit – možný způsob – **vyzkoušet, podobné sorpční kapacity jako AC**



Project Hg - TAČR



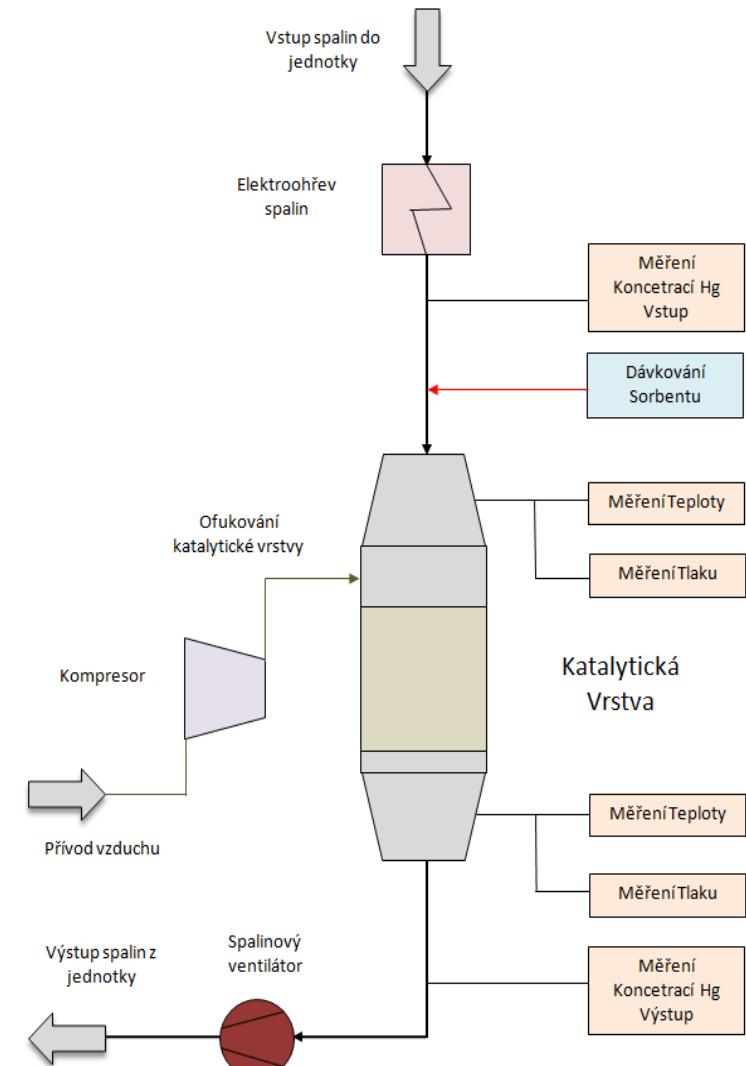
Korozní problémy, provozní problémy



Problematické pro velké spalovací zdroje, modifikace vstřikovacích kopí – snížení spotřeby sorbentu

■ Hlavní parametry poloprovozní jednotky

Parametr	Jednotka	Hodnota
Množství vstupních spalin	Nm ³ /h	400
Teplota spalin na vstupu do jednotky	°C	300 - 350
Rozměr katalyzátoru		
Délka	mm	320
Šířka	mm	320
Výška	mm	700
Rychlost spalin procházející jednotkou	m/s	4,5
Rozměr bloku		
Délka	mm	1 400
Šířka	mm	1 400
Výška	mm	2 600
Hmotnost bloku	kg	570
Výkon jednotky (spalinový ventilátor)	kW	5
Výkon elektroohřevu spalin	kW	12



Poloprovozní jednotka



Envir & Power
Ostrava



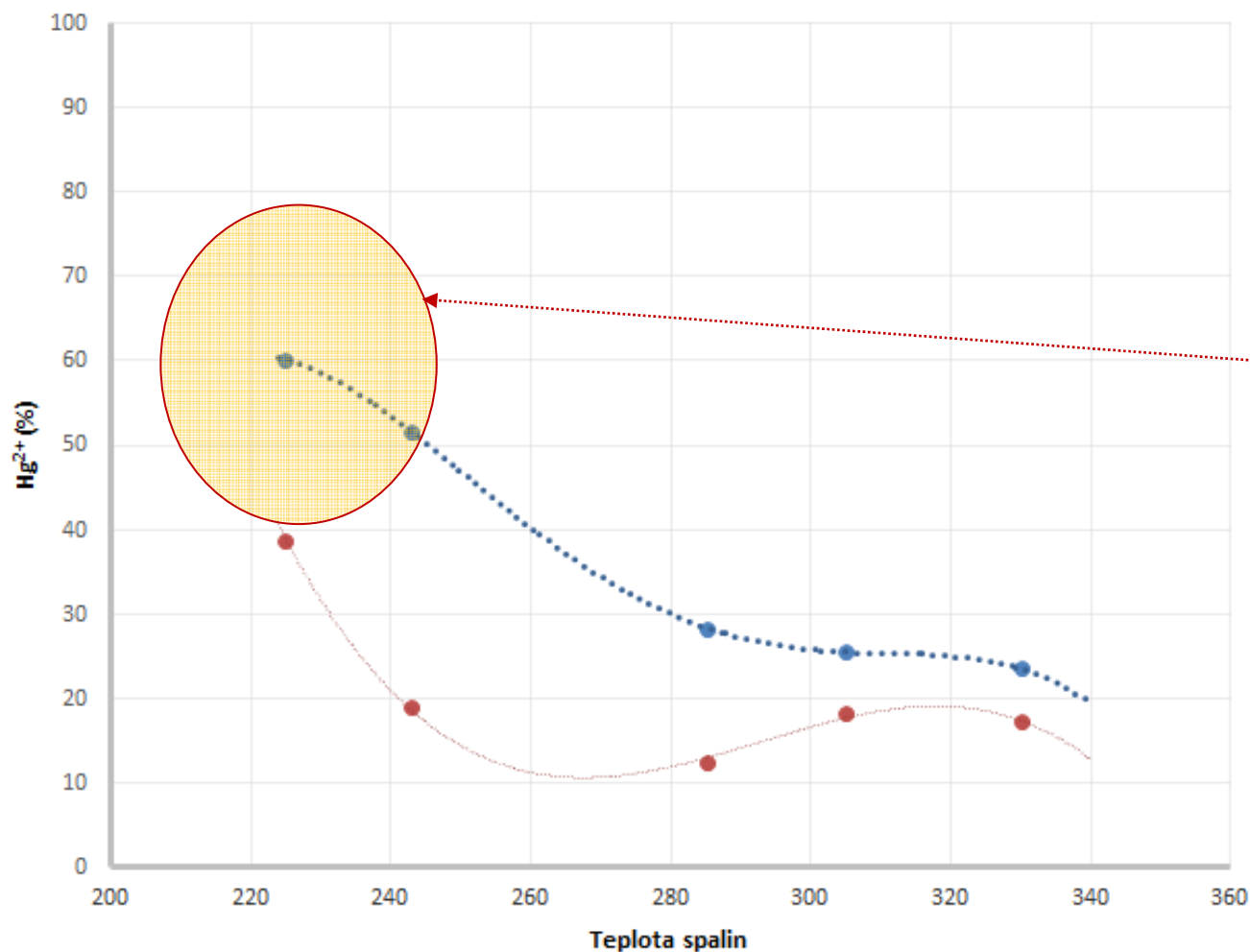
- Poloprovozní jednotka – odběr spalin za ohřívákem vody, teplota spalin $>300^{\circ}\text{C}$



- Provedená série měření – teplota spalin na katalytické vrstvě **285°C, 243°C a 305°C**
- Současné měření koncentrace Hg před a za katalyzátorem – odběrová metoda „Ontario Hydro method“ – zároveň měřeno před i za
- Koncentrace HCl - **2 – 4 ppm**
- Průměrné hodnoty měření (**provedeno celkem 13 testů**):

Měření Průměrné hodnoty	Parametr	Před katalyzátorem	Za katalyzátorem	Teplota spalin °C	Změna podílu %	Koncentrace v µg/Nm ³
		%				
Testy č. 1	Hg ²⁺	18,15	25,45	305	7,30	8,23
	Hg ⁰	81,85	74,55			
Testy č. 2	Hg ²⁺	12,33	28,33	285	16,00	24,33
	Hg ⁰	87,67	71,67			
Testy č. 3	Hg ²⁺	18,87	51,53	243	32,67	28,23
	Hg ⁰	82,20	48,47			
Testy č. 4	Hg ²⁺	38,79	60,12	225	21,34	20,36
	Hg ⁰	61,21	39,88			

■ Vliv teploty na oxidaci Hg



Výrazné zvýšení oxidované formy Hg
(možnost záchytu na popílků, nutnost dalších testů, potenciální cesta)
Nižší teplota spalin = vyšší stupeň oxidace

Hg

● Hg²⁺ za jednotkou ● Hg²⁺ před jednotkou

- Všechny dané cíle výzkumného projektu byly splněné
- Byla prokázána zvýšená oxidace Hg na vrstvě katalyzátoru a předně byla zjištěna závislost oxidace Hg na výši teploty.
- Velká část zdrojů měřena v rámci projektu (všechny zdroje s práškovým spalováním a mokrou metodou odsíření spalin) vysoce převyšují budoucí hodnotu emisního limit
- Co zařízení, to jiný přístup, nutné provedení testů - chování Hg je vysoce individuální
- Nutnost dále pokračovat v řešení problematiky emisí Hg vzniklé po spálení pevných fosilních paliv

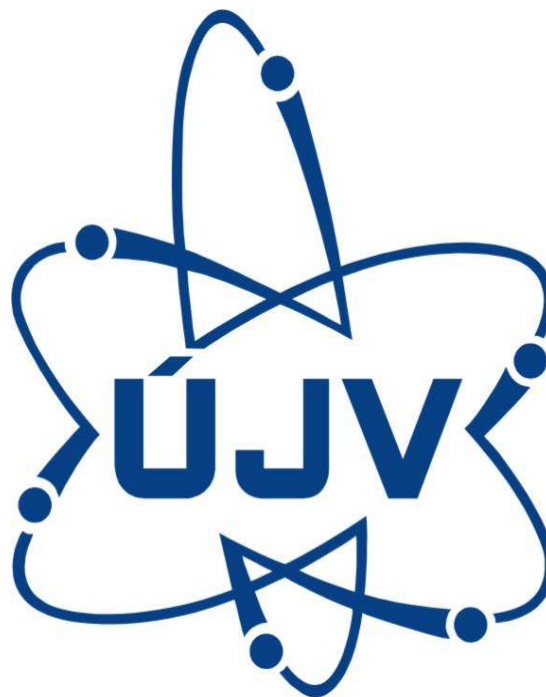
- **Oxidace Hg na vrstvě katalyzátoru při nízkých teplotách spalin** – ukončený projekt ukázal potenciál zvýšení oxidace Hg na vrstvě katalyzátoru při nižších teplotách. Je nutné jednotku přesunout do místa nižších teplot spalin.
- **Výzkum záchytu Hg na pevných sorbentech** – aktivní uhlí, zeolity, modifikované sorbenty (Cl, Br, S)
- **Výzkum záchytu oxidované formy Hg v absorbéru mokré metody odsíření spalin** – stávající ukončený projekt ukázal jeden z velkých problémů a to, „nevyprání“ oxidované forma Hg v odsíření mokré metody. Dle teorie by se měla oxidovaná forma Hg vyprat. Výzkum musí zahrnovat distribuci Hg v absorbéru mokré metody odsíření spalin



Projekt THETA

podaný 01/2018 – při schválení, termín realizace 06/2018 – 12/2020

Děkuji Vám za pozornost



www.ujv.cz

Při zpracování příspěvku byly využity poznatky získané při řešení projektu TAČR číslo
TA04020723