

Stav výzkumu v oblasti spalování pevných alternativních paliv a záchytu kovů a jiných polutantů obsažených ve spalinách

L. Pilař – ČVUT v Praze

- Shrnutí výsledků výzkumu snížení emisí Hg ve spalinách
- Stav výzkumu záchytu CO₂ ze spalin
- Nové projekty VaV v rámci programů TAČR

Výzkum reagentu

Projekt Théta

Název: Výzkum distribuce Hg v mokré metodě odsíření spalin

Obsah projektu: Hlavním cílem projektu je výzkum a optimalizace hlavních parametrů ovlivňující distribuci a záchyt Hg a dalších kovů v absorbéru mokré metody odsíření. Projekt zahrnuje i výzkum vhodných průmyslově dostupných reagentů včetně stanovení jejich optimálního dávkovaného množství vhodných pro záchyt Hg^T a dalších kovů.

Partneři projektu:

- VŠB – TU Ostrava
- ČVUT
- Plzeňská teplárenská, a.s.
- Sokolovská uhelná, právní nástupce, a.s.
- Elektrárny Opatovice, a.s.
- ACS International s.r.o.

Termín realizace: 01/2022 – 12/2024

Výzkum reagentu

Projekt Théta

Název: Výzkum distribuce Hg v mokré metodě odsíření spalin

Stav projektu a plán na rok 2024:

- Vyhodnocování provozních parametrů na dvou odsiřovacích jednotkách z hlediska emisí Hg obsažených ve spalinách – CO, pH a ORP
- Testy – **3 druhy reagentů**
- Uhlí – Důl Jiří – obsah Hg **0,25 – 0,35 mg/kg_{suš}**
- Přesun na vybraný spalovací zdroj – Elektrárna Opatovice – provedení několika testů
- Přesun na zdroj v Plzeňské teplárenské, provoz energetika – provedení několika testů
- Technicko ekonomické vyhodnocení – cena **14 – 16 kč/l**

Pilotní jednotka

- Modelující podmínky v mokré metodě odsíření spalin.
- Průtok spalin cca **100 m³/h**.
- Možnost kontinuálního provozu, odvodnění sádrovcové suspenze.



Výzkum reagentu

Reagenty = precipitantu – reakce s Hg a vytvoření stabilních sloučenin jako HgS.

Typy testovaných reagentů:

- **Na₂S**
 - Anorganický precipitant
 - Nízká molekulární hmotnost
 - Průmyslově aplikovaná chemikálie a dostupná
- **Organický precipitantu A a B**
 - Organická chemická sloučenina (organo-sulfid)
 - Vysoký molekulární hmotnost

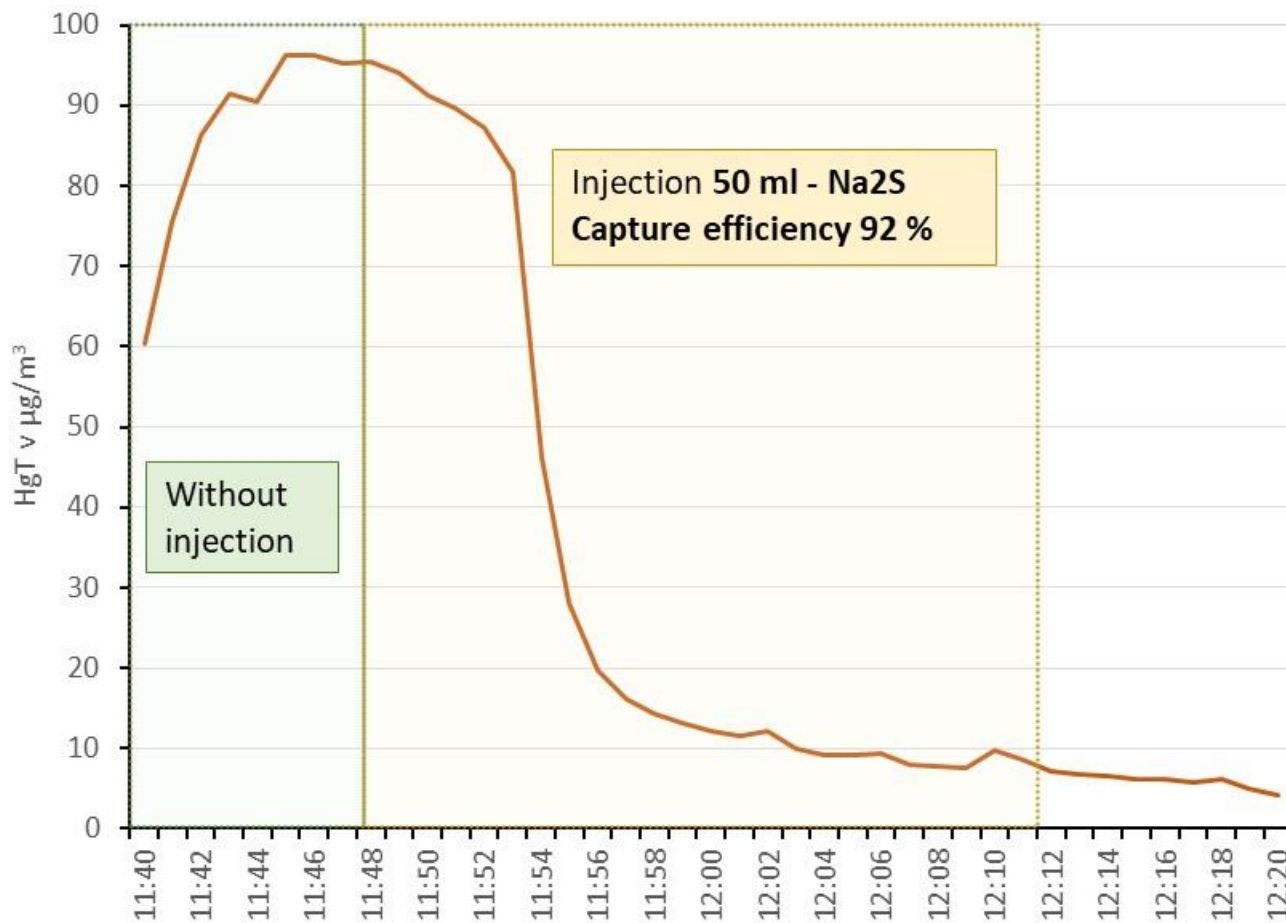


Výsledky provedených testů

Číslo testu	reagent	Množství reagentu ml/l	Hg ^T před dávkováním μg/m ³	Hg ^T během dávkování μg/m ³	Účinnost záchytu
No. 1	Na ₂ S	50	6,4	1,8	71,9
No. 2	Organic prec. A	50	11,4	2,6	77,2
No. 3	Organic prec. B	50	31,0	3,3	89,4
No. 4	Na ₂ S	50	95,5	7,6	92,0
No. 5	Organic prec. A	50	26,5	4,7	82,3
No. 6	Organic prec. B	50	59,4	3,1	94,8
No. 7	Na ₂ S	10, 10, 20	5,6	3,1	44,6
No. 8	Organic prec. A	10, 10, 21	5,5	1,9	65,5
No. 9	Organic prec. B	10, 10, 22	5,3	1,2	77,4
No. 10	Na ₂ S	50	82,1	9,4	88,6
No. 11	Na ₂ S	50	48,5	10,5	78,4
No. 12	Organic prec. A	50	79,7	9,3	88,3

Test č. 1

- Reagent na bázi roztoků sulfidu sodného Na_2S – 50 ml

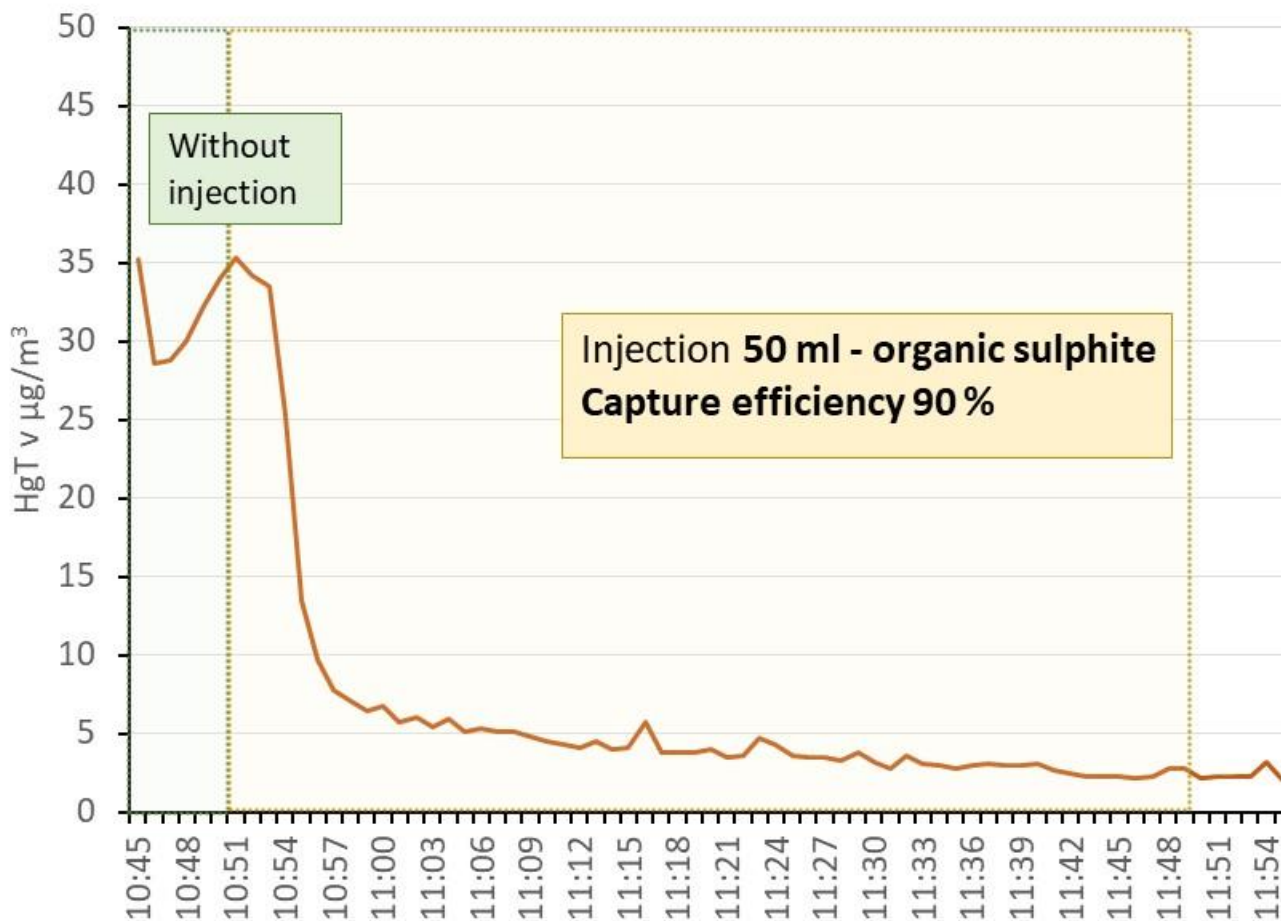


Výsledek

- Dosažena účinnost záchytu více jak **90 %**
- **Potvrzení výsledků – reálné testy – 3 provozy**

Test č. 2

- Reagent na bázi roztoků sulfidu – A – 50 ml



Výsledek

- Dosažena účinnost záchytu více jak **90 %**
- **Potvrzení výsledků – reálné testy – 2 provozy**

Výzkum reagentu

Závěry

- Testované reagenty jednoznačně ukazují možné využít na reálné absorbery mokré metody odsíření spalin v rámci DeHg.
- V rámci testů bylo dávkováno jedno množství a následně i postupné „krokové“ dávkování – dosaženo více jak **80 %** účinnost – nutnost provedení kontinuálního dávkování – 10/2024
- Potenciální komplikace daných technologií
 - Zvýšení **Hg** na sádrovci – budoucí limity.
 - Zvýšení množství **Na** v sádrovci – problém z hlediska následného využití.
 - Pro vyvrácení daných „komplikací“ bude v rámci reálných provozů nutné provedení dlouhodobých testů – **min několik měsíců**.

Výzkum reagentu





Další projekty

Projekt Théta

Název: Nízkoemisní technologie energetického využití biomasy a alternativních paliv

Partneři projektu:

- ČVUT v Praze – hlavní příjemce
- VUT v Brně, Fakulta strojního inženýrství
- VŠCHT v Praze, Fakulta technologie ochrany prostředí
- Výzkumný ústav organických syntéz a.s.

Termín realizace: 10/2020 – 12/2025

Projekt Théta

Název: Nízkoemisní technologie energetického využití biomasy a alternativních paliv

Obsah projektu:

Projekt je zaměřen na výzkum metod eliminace vzniku a snižování vybraných polutantů (TZL <PM₁₀, TK, As a CO₂) ze spalin při spalování biomasy/alternativních paliv, např. z bioodpadů.

Dále je projekt zaměřen na výzkum chemismu sorpce CO₂ a separace daných polutantů a CO₂ ze spalin, a na výzkum vzniku emisí TZL <PM₁₀ s vazbou na jejich funkci jako nosiče těžkých kovů.

Další projekty

Projekt Théta

Název: Nízkoemisní technologie energetického využití biomasy a alternativních paliv

Cíle projektu:

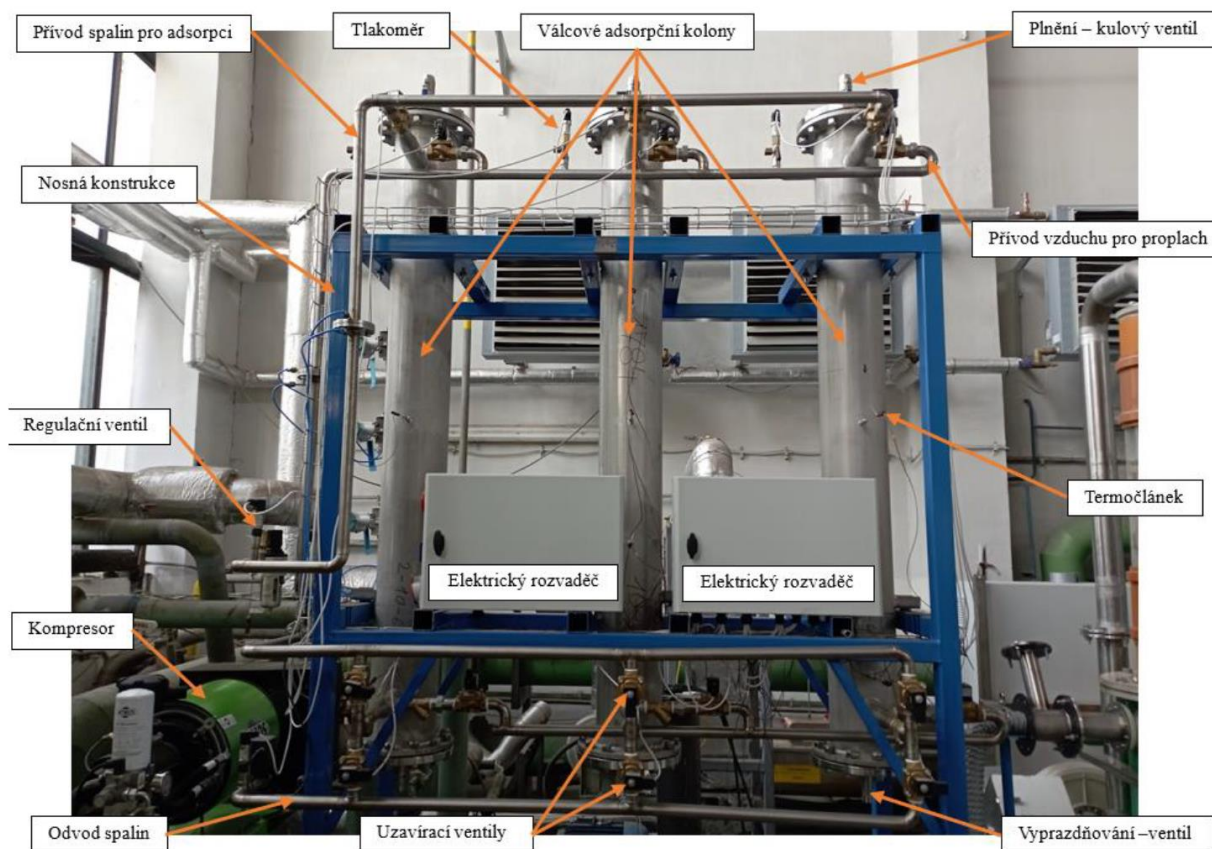
- Realizovat pilot-scale demonstrativní jednotku pro biopaliva a alternativní paliva
- výzkum vhodných (levných) alternativních adsorbentů.

Doba řešení projektu: 01/2020 – 12/2025

Další projekty

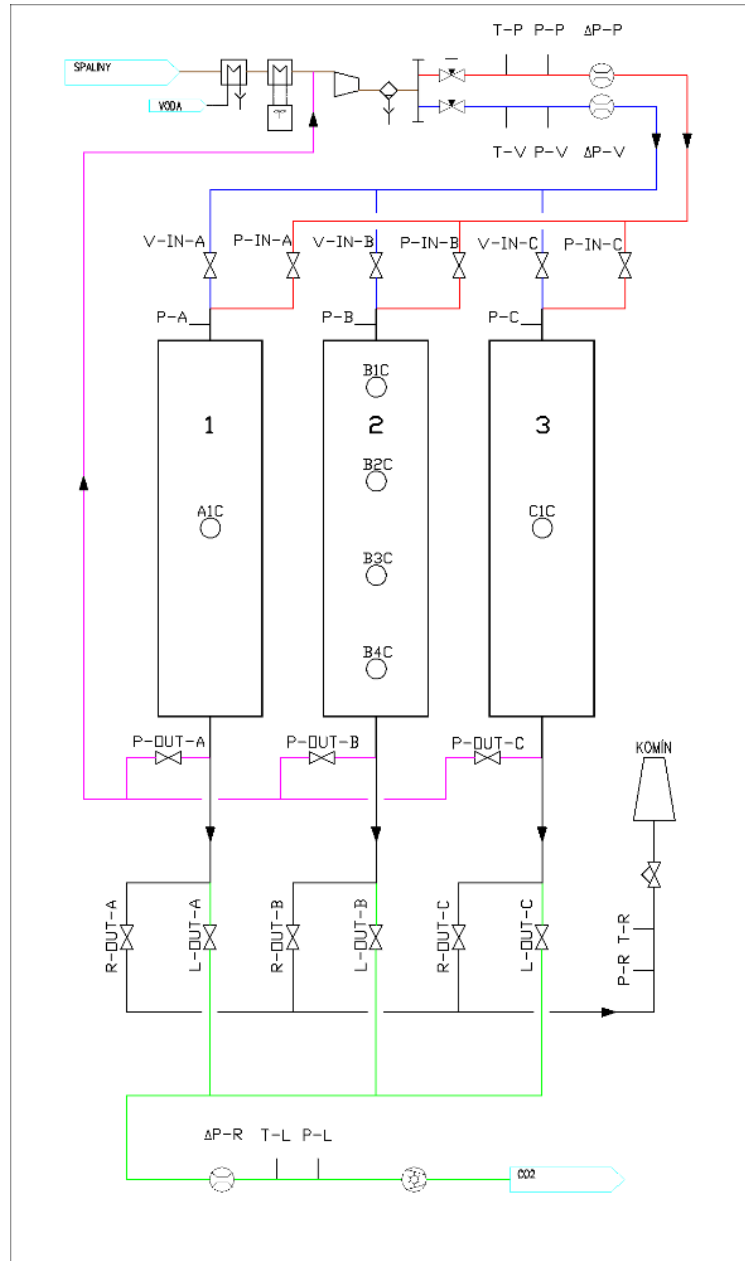
Adsorpční jednotka záchytu CO₂ – VPSA

- Napojení za LF a SCR – „tail end“ – Ti/V
- 5 – 50 m³/h, 5 bar přetlak, teplota spalin 5°C



Další projekty

Adsorpční jednotka záchytu CO_2 – VPSA



Projekt Théta

Název: Nízkoemisní technologie energetického využití biomasy a alternativních paliv

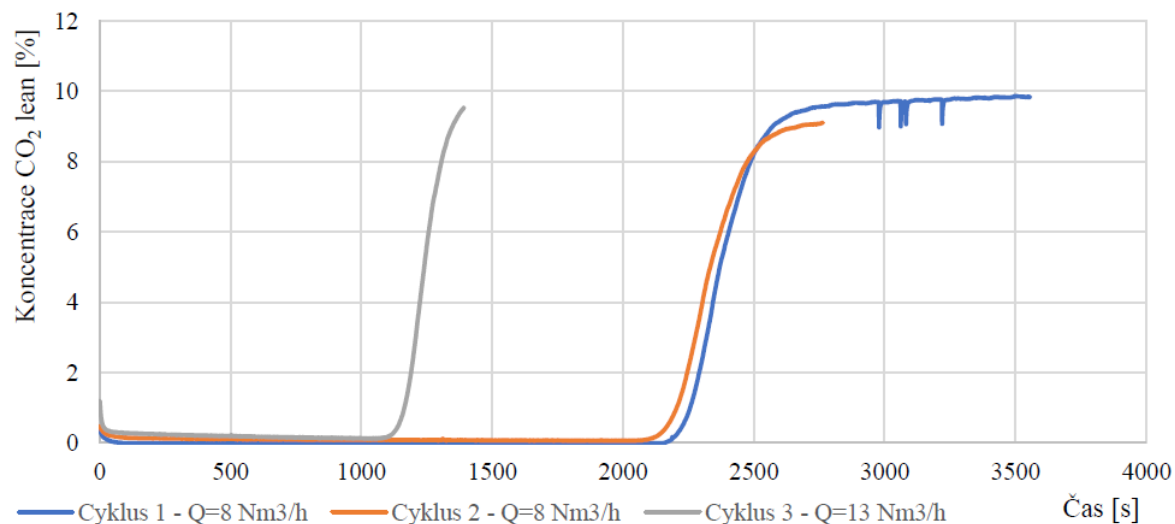
Stav řešení projektu:

- Pilotní jednotka pro záchyt CO₂ – **v provozu**
- Otestována adsorpce – **Zeolit 13X** – průmyslově aplikovaný sorbent
- Testy na dřevních peletách
- Provedení stanovení sorpční kapacity v laboratoři se sorbenty na bázi syntetického zeolitu, kaolínu a metakaolínů.
- Pokus o granulaci experimentálních adsorbentů

Výsledky – Provedeno několik testů se zeolitem 13X – vstup

Vstupní hodnoty měření

Cyklus		1	2	3
Přebytek kyslíku ve spalinách	O_2 [%]	7,223	7,903	7,412
Přebytek vzduchu	α [-]	1,524	1,603	1,545
Koncentrace CO_2 ve spalinách	φ_{CO_2} [%]	12,207	11,516	11,987
Průtok spalin	Q_V [Nm ³ /h]	8	8	13,5
Průměrný adsorpční tlak v koloně	p_{ads} [bar]	3,937	3,918	3,873
Parciální tlak CO_2	p_{CO_2} [bar]	0,481	0,451	0,464
Průměrná teplota v adsorbéru	t_{ads} [°C]	28,78	28,29	27,62

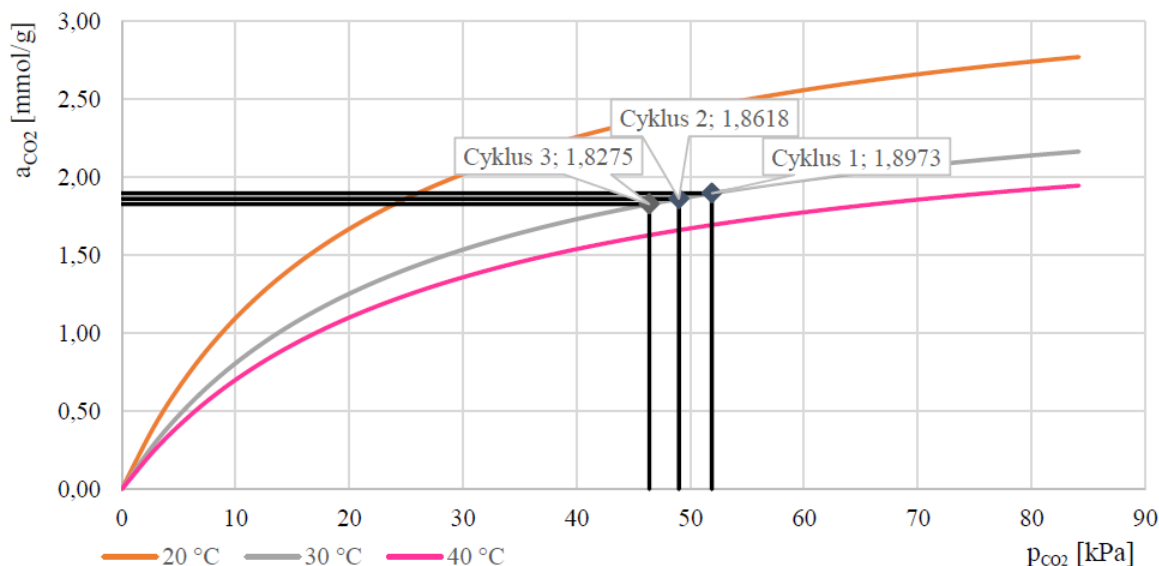


Výsledky – Provedeno několik testů se zeolitem 13X – výstup

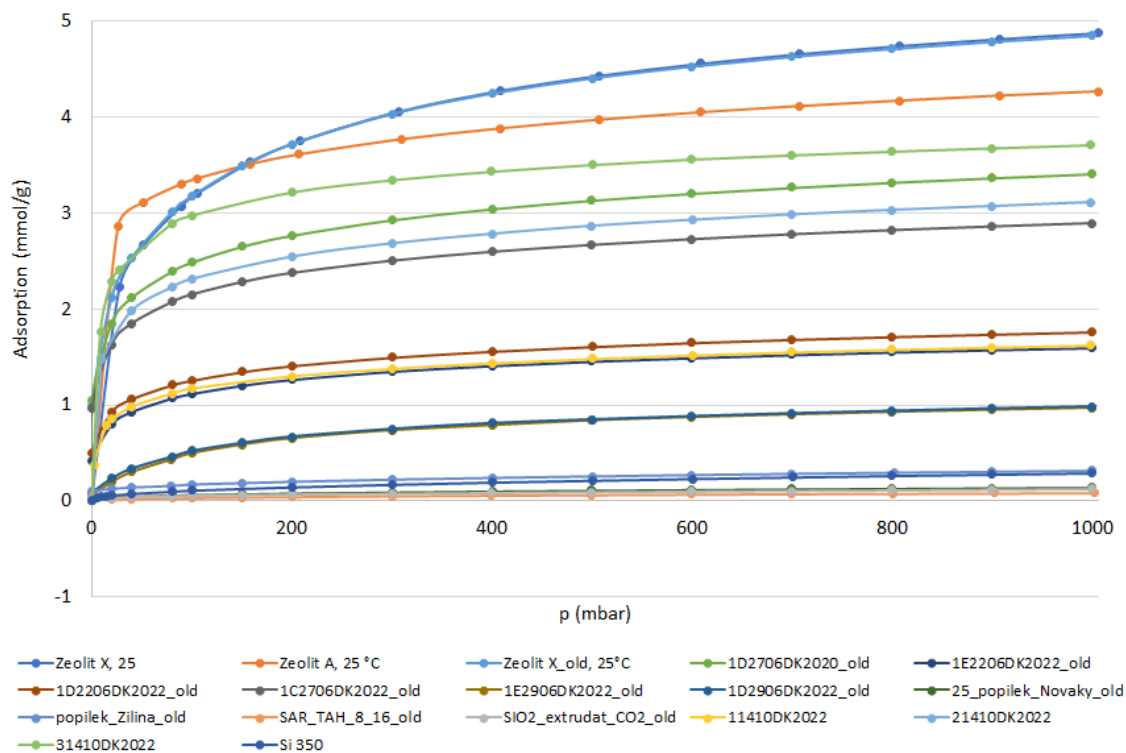
- Maximální obsah CO₂ ve výstupním plynu byl **46 %**

Vyhodnocení experimentálních dat

Cyklus		1	2	3
Odečítaná izoterma	t [°C]	30	30	30
Parciální tlak CO ₂	p_{CO_2} [bar]	0,481	0,451	0,464
Rovnovážná adsorpční kapacita	a_e [mg/g]	83,52	81,96	80,44
Max. hmotnost zachyceného CO ₂	$m_{CO_2}^{max}$ [kg]	3,34	3,28	3,22
Zachycený objem CO ₂	$Q_{CO_2}^{měř}$ [Nm ³]	0,712	0,616	0,563
Hmotnost CO ₂ zachycená do průrazu	$m_{CO_2}^{průraz}$ [kg]	1,141	1,021	0,93
Skutečná hmotnost zachyceného CO ₂	$m_{CO_2}^{měř}$ [kg]	1,389	1,202	1,098



Výsledky – adsorpční kapacity v laboratoři – alternativní sorbenty



Vzorek	n_{CO_2} (g/g)
Zeolit X	0,215
Zeolit A	0,188
Zeolit_X_o	0,213
1D2206DK2020_o	0,078
1E2206DK2022_o	0,070
1C2706DK2022_o	0,127
1D2706DK2022_o	0,150
1D2906DK2022_o	0,043
1E2906DK2022_o	0,043
25_popilek_Novaky_o	0,006
_popilek_Zilina_o	0,014
SAR_TASH_o	0,004
SiO2_extrudat_o	0,005
11410DK2022	0,071
21410DK2023	0,137
31410DK2024	0,163
Si 350°C	0,013

Závěr

- Jednotka VPSA byla zprovozněna, provedeny první testy.
- Referenční sorbent byl otestován Zeolit 13 X – průmyslově ověřený sorbent
- Výsledky testů ukazují **38 – 46 %** čistotu CO₂.
- Klíčovými parametry je tlak adsorpce, čím vyšší tím vyšší záchyt, ale tím vyšší spotřeba energie a následně desorpce, nutný nízký tlak.
- Je nutné minimalizovat přisávání vzduchu a optimalizovat proces desorpce.

Další projekty

Projekt Théta

Název:

Výzkum aditivních metod pro omezení koroze a depositů ve fluidních kotlích na biomasu

Charakteristika projektu:

- Charakteristika hlinitokřemičitanových aditiv
- Experimentální analýza aditivace hlinitokřemičitanových sorbentů do fluidní vrstvy
- Záchyt HCl z aditivace fluidní vrstvy
- Analýza výsledků a technicko-ekonomické posouzení aplikace metody

Doba řešení projektu: 02/2023 – 12/2025

Další projekty

Projekt Théta

Cíle projektu:

- Technologie pro aditivaci fluidní vrstvy hlinitokřemičitany – Ztech-Ověřená technologie – plánovaný termín dosažení výsledku – 12/2024
- Technologie pro snižování vysokých koncentrací HCl – Ztech-Ověřená technologie – plánovaný termín dosažení výsledku – 12/2025
- Přihláška patentu chránící vytvořené know-how technologie – O-Ostatní výsledek – plánovaný termín dosažení výsledku – 12/2025

Analýza hlinitokřemičitanu

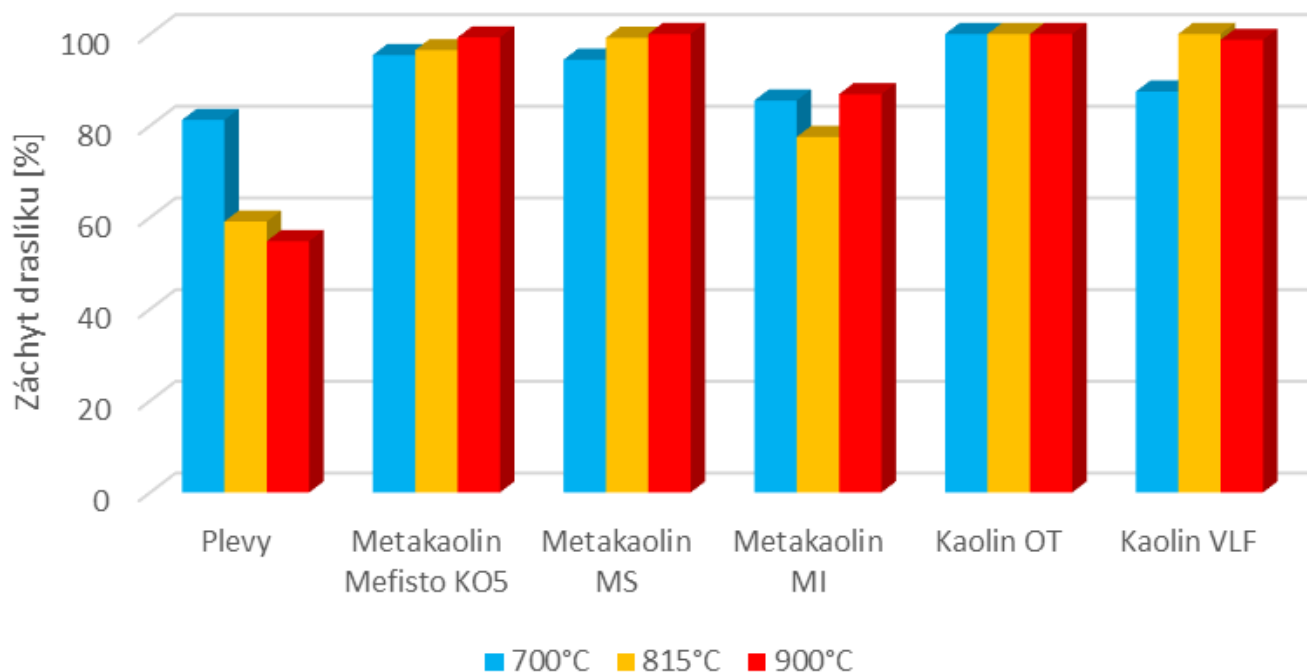
- Kaolíny – Sedlecký kaolín a. s.
- Metakaolíny – Sedlecký kaolín a. s., České lupkové závody a.s.
- Ložový popel – ze spalování hnědého uhlí

Aditivum	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅
Metakaolin mefisto K05	56,51	1,31	37,45	3,32	0,00	0,00	0,19	0,00	1,06	0,01	0,14
Metakaolin MS	58,91	0,32	38,63	1,05	0,01	0,00	0,24	0,00	0,82	0,00	0,00
Metakaolin MI	56,34	0,83	40,24	1,55	0,02	0,00	0,21	0,00	0,73	0,04	0,04
Kaolin OT	56,54	0,66	40,47	1,38	0,00	0,00	0,16	0,00	0,61	0,04	0,13
Kaolin VLF	55,40	0,14	39,52	1,78	0,02	0,00	0,00	0,00	3,15	0,00	0,00
Ložový popel	10,75	0,68	5,49	3,23	0,06	1,05	44,43	0,00	1,60	31,13	1,58

Další projekty

Laboratorní testy žíhání směsi vybraného paliva s aditivem

- Provedeny experimenty – 10:1, 20:1 a 30:1, tedy původní palivo (plevy) : aditivum
- Teplota žíhání byla 700°C, 815°C, 900°C



Nově připravované projekty – výzva THETA 09/2024

- Optimalizace stávající technologií z hlediska zpřísnění emisních limitů – spoluspalování TAP, biomasy – menší výkony – optimalizace distribuce částic v odlučovači popílku – 3D tisk – různé vrstvy, optimalizace mokré metody odsíření spalin – 3D tisk různých variant odlučovačů kapek a vrstev TRAY
- Technologie bezuhlíkového spalování tuhých alternativních paliv v kontextu BAT 2030+ - Cílem je vyvinout a experimentálně ověřit v laboratorních i průmyslových podmínkách technologii, která bude schopna zajistit snížení koncentrací těžkých kovů, polokovů a halogenidů spolu s koncentrací TZL pod 1 ppm. Tato technologie bude také integrovat membránovou separaci CO₂ jako post-combustion CCS/U.

Další projekty

Nově připravované projekty – výzva THETA 09/2024

- Výzkum alternativních sorbentů na bázi modifikovaného Biochar pro záchyt kovů ve zdrojích spalující nebo spoluspalující alternativní paliva, výzkum optimálního návrhu trysky pro malé zdroje



Děkuji za pozornost