



# Shrnutí výzkumu problematiky snižování Hg a oxidů dusíku ve spalinách, vzniklých spálením pevných fosilních paliv

L. Pilař – ČVUT v Praze

Z. Szeliga – VŠB TU v Ostravě, Centrum ENET

K. Borovec – VŠB TU v Ostravě, VEC

Z. Vlček – UJV Řež, a. s.

„Technologie pro elektrárny a teplárny na tuhá paliva“

- Projekt Théta
  - Popis projektu
  - Výsledky jednotlivých balíčků
  - Závěr
- Projekt Epsilon
  - Popis projektu
  - Výsledky výzkumu na pilotní SCR jednotce na ČVUT
  - Závěr
- Nově podávané výzkumné projekty TAČR a EU

**Pokračování dalšího výzkumu navazujícího na ukončený projekt ALFA**  
(TA04020723 - *Vývoj poloprovodního zařízení pro monitoring snižování emisí Hg z velkých a středních energetických zdrojů*)

**Projekt THETA** - TK01020101 - Snižování koncentrací Hg, HCl a HF z velkých průmyslových zdrojů - **06/2018 - 12/2020**

## Obsah projektu

- *Výzkum oxidace Hg na vrstvě katalyzátoru při nižších teplotách – za EO*
- *Výzkum zachytu Hg, HCl a HF na pevných sorbentech – fluidní kotel „Golem“ 500 kW, ČVUT*
- *Výzkum distribuce Hg v absorbéru mokré metody odsíření spalin*
- *Výzkum zachytu Hg na různých typech odlučovačů popílku a distribuce Hg ve fluidním kotli se stacionární fluidní vrstvou*

**Partneři projektu** - ÚJV, ČVUT, VŠB, Envir & Power Ostrava, ORGREZ, ČEZ, Elektrárny Opatovice, United Energy.

# Cíle projektu Theta

**Balíček V1 - Nízkoteplotní oxidace** - cílem bude ověření oxidace Hg na vrstvě katalyzátoru při nižších teplotách jako jedné z potenciálně vhodných metod ke zvýšení oxidované formy Hg ve spalinách.

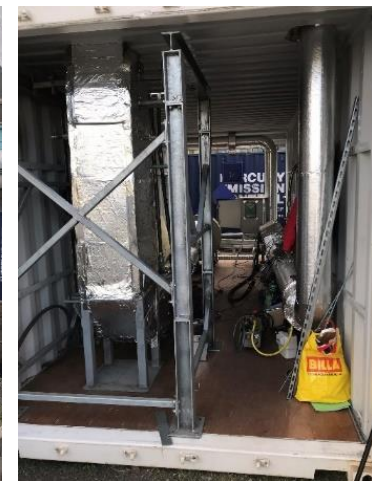
**Balíček V2 – Snížení koncentrace Hg, HCl a HF pomocí pevných sorbentů.** Jedná se o možné opatření vedoucí ke snížení daných polutantů a tím splnění emisních limitů. Problematika emisí HCl a HF je zde prioritně mířena na technologie fluidního spalování, jelikož zde je s ohledem na stávající technologická řešení záchyt HF a HCl minimální.

**Balíček V3 - Výzkum absorbéru mokré metody odsíření spalin.** Cílem bude definovat problematiku redukce oxidované formy Hg na volnou formu, tzv. reemise. Návrh optimalizace procesu vedoucí k zamezení uvedeného jevu a technicko-ekonomické posouzení.

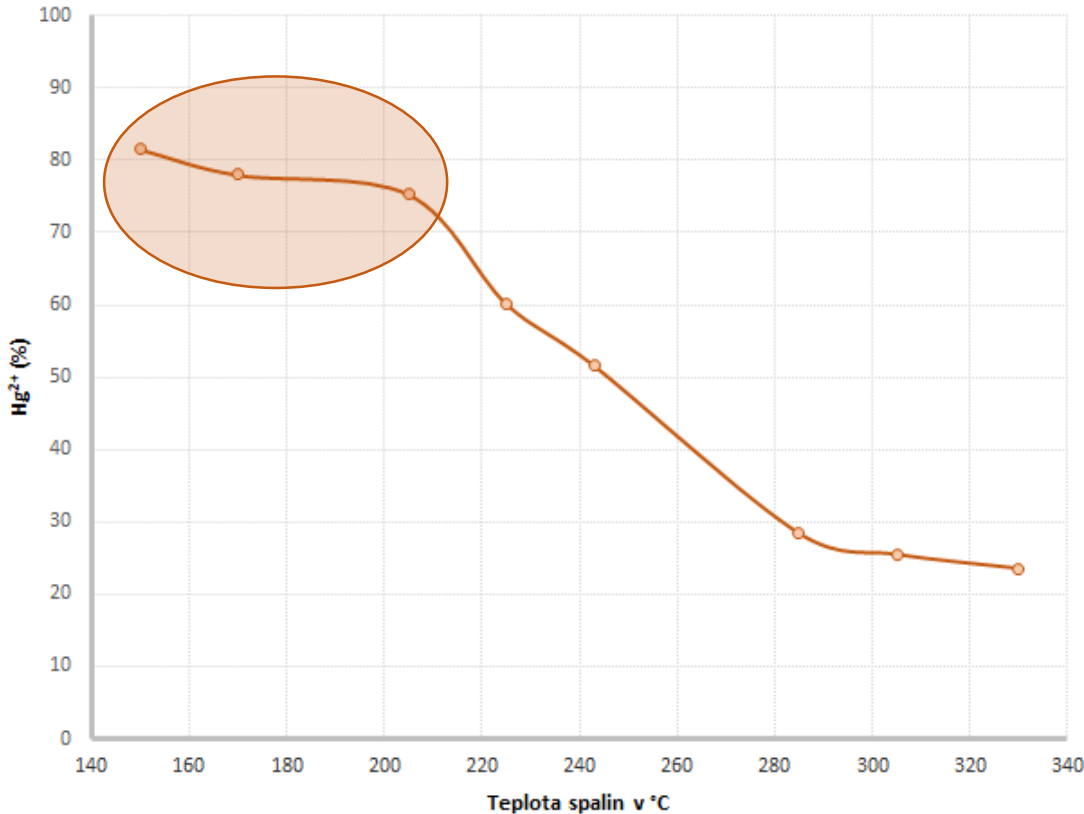
**Balíček V4 - Výzkum distribuce Hg při využití kombinace technologií odprášení spalin a distribuce Hg ve fluidním kotli.** Cílem bude ověření vhodnosti látkového odlučovače pro záchyt Hg a výzkum distribuce Hg ve fluidních ohništích.

## Obsah balíčku

- Přesun jednotky z místa v zadním tahu kotle za EO.
- V uvedeném místě jsou dostatečné teploty pro výzkum nízkoteplotní oxidace, tedy **150 – 170°C**.
- Provedeny experimenty – měření oxidované formy Hg před a za katalyzátorem (reaktorem) pomocí metody Ontario Hydro. Měření HCl a HF – FT-IR analyzátor.
- Typ katalytické vrstvy – „plate“ – Ti/V.



# Výsledky balíčku č. 1



## Závěr

- Zvýšení oxidované formy Hg až na **80 %** ze vstupního obsahu **20 – 30 %**.
- Pod 200°C již minimální změna podílu oxidované formy Hg = z důvodu nízkého obsahu HCl ve spalinách nelze již více zoxidovat.
- Je **prokázána vhodnost umístění katalytické vrstvy do místa nižších teplot, za odlučovačem popílku z hlediska zvýšení podílu oxidované formy Hg.**

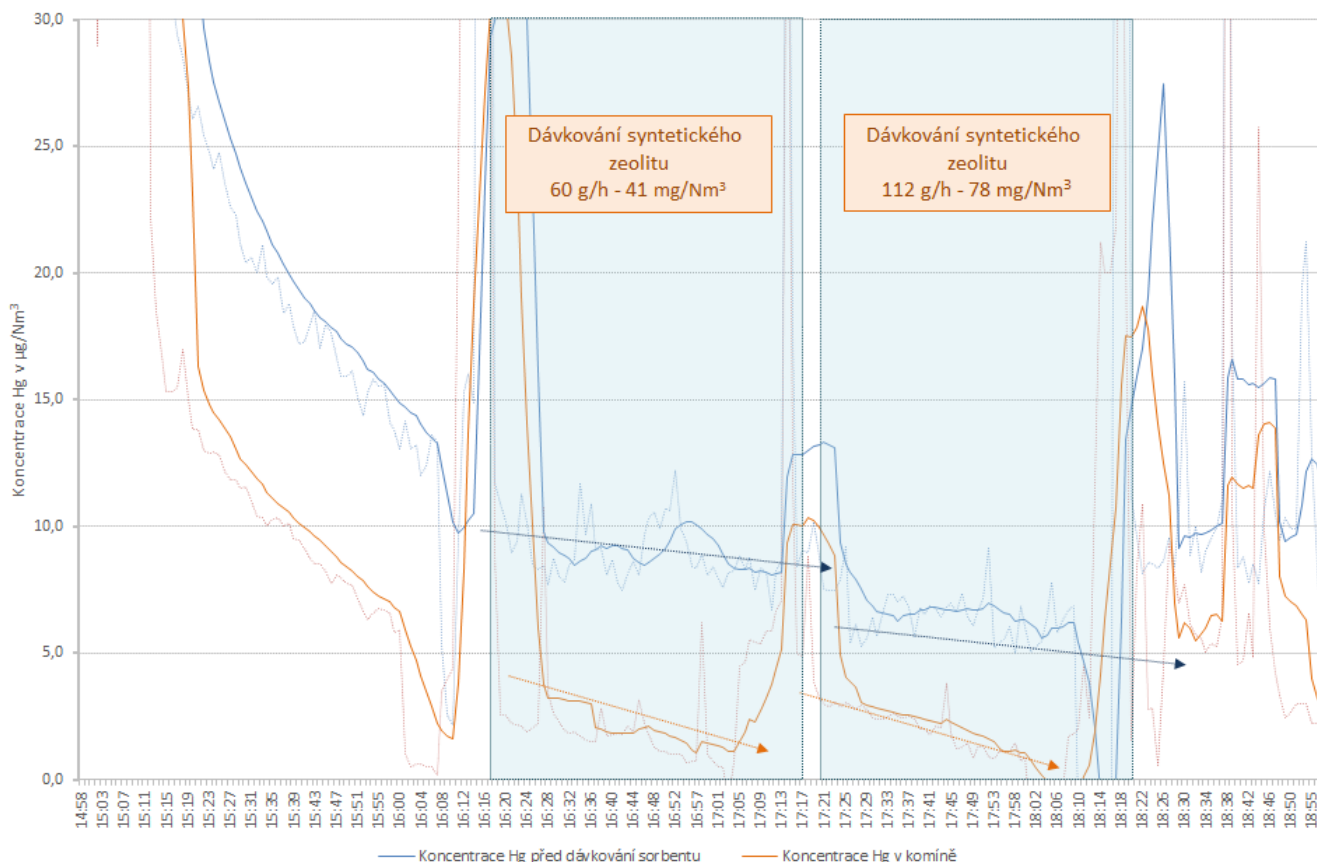
Výzkum sorbentů je prováděn na experimentálním fluidním kotli se stacionární bublinkovou vrstvou o výkonu 500 kW.

Testy zahrnovali následující sorbenty:

- **Zeolity** – z důvodu vlastností daných sorbentů bylo po několika pokusech přerušeno jejich dávkování. Velice problematické pneumatické dávkování
- **Syntetické zeolity** – ve spolupráci s CVŘ
- **Sorbenty** – ve spolupráci se společností Lhoist – Sorbacal® Micro
- **Aluminosilikáty s halogenidy** – ve spolupráci se společností Absory s. r. o.



Sorbent syntetický zeolit - test na 500 kW kotli – dávkování do kouřovodu  
– palivo **Bílina hp1**, teplota spalin **70 – 80°C**.

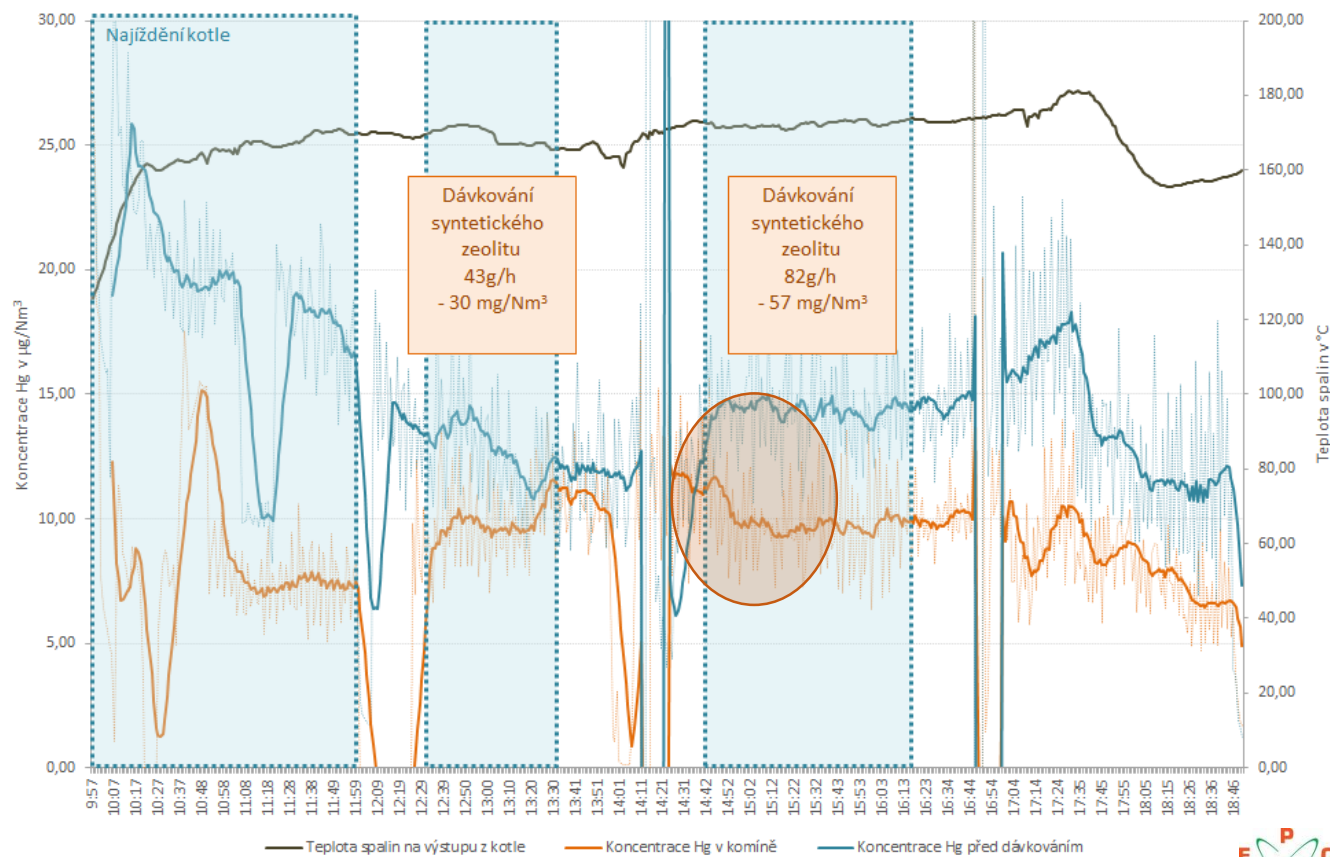


## Výsledky:

- Snížení koncentrace Hg při dávkování syntetického zeolitu.
- Účinnost záchytu až **80 %**.
- Teplota spalin **70 °C**.



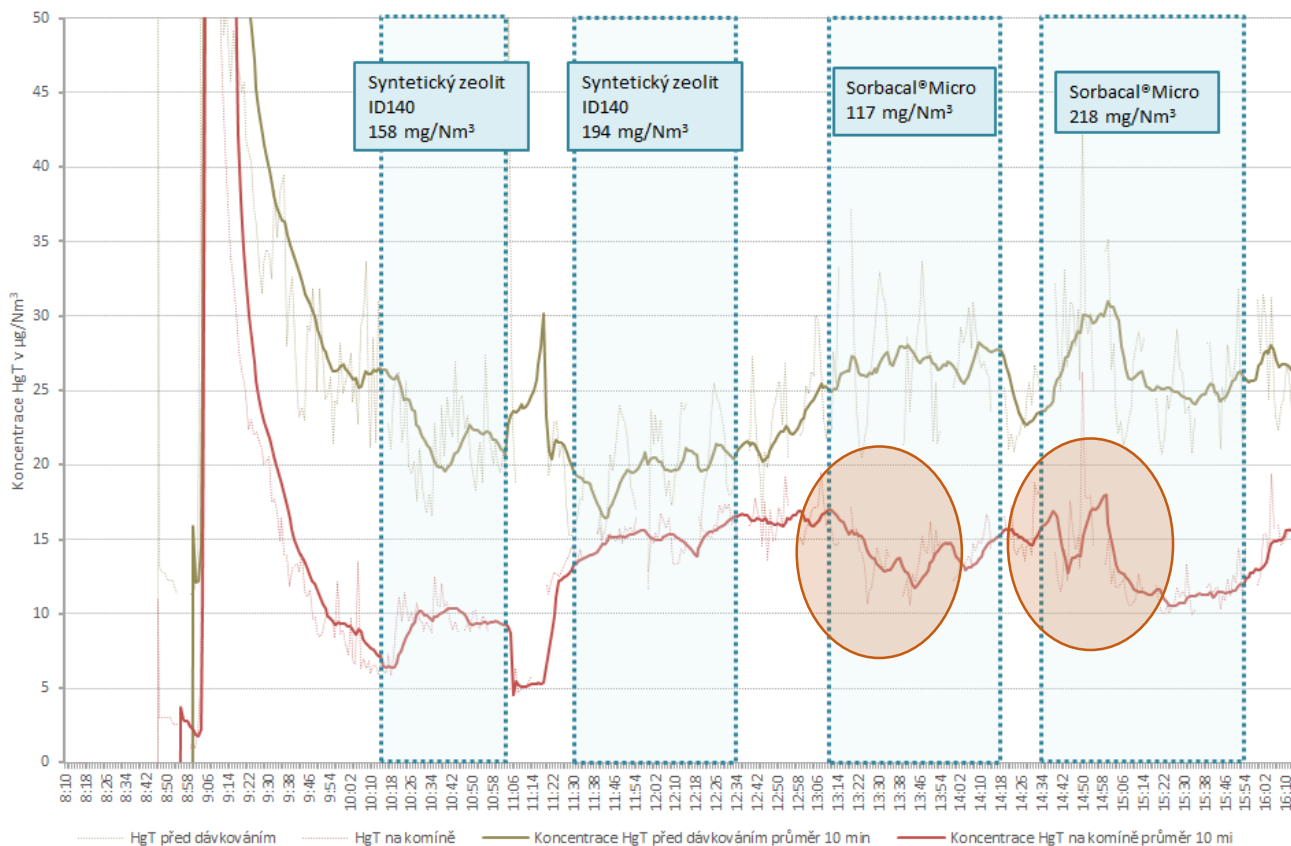
Sorbent syntetický zeolit - test na 500 kW kotli – dávkování do kouřovodu  
– palivo **Bílina hp1**, teplota spalin < **170 °C**



## Výsledky:

- Snížení koncentrace Hg při dávkování syntetického zeolitu – **max 20 %**.
- Prokázání vysoké závislosti adsorpce Hg na teplotě spalin.

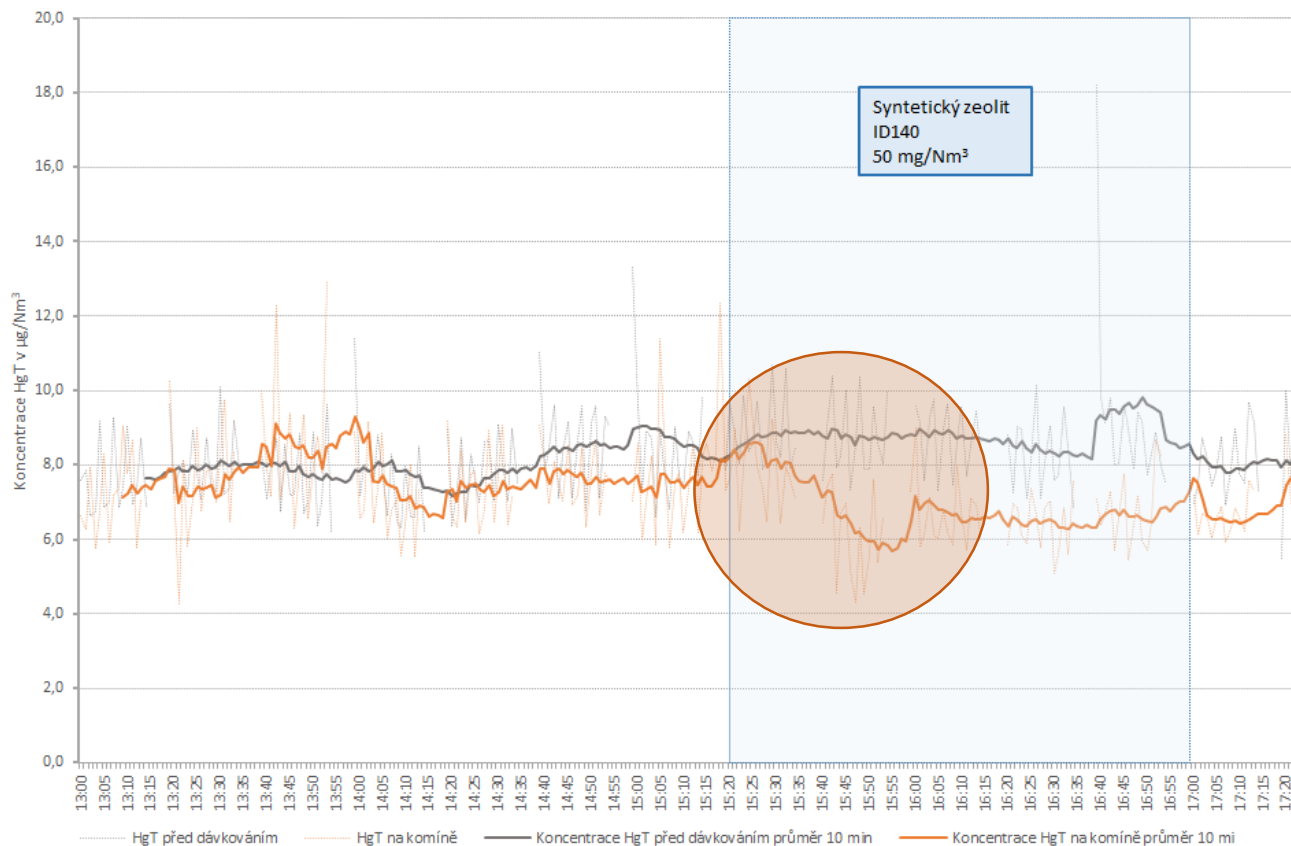
Syntetický zeolit, Sorbocal®Micro - test na 500 kW kotli – dávkování do kouřovodu – palivo **Sokolov**, teplota spalin < **170 °C**



## Výsledky:

- **Syntetický zeolit** – problémy s dávkováním, zalepování ejektoru.
- **Sorbocal®Micro** – pozitivní reakce, snížení Hg o více jak **20 %**.

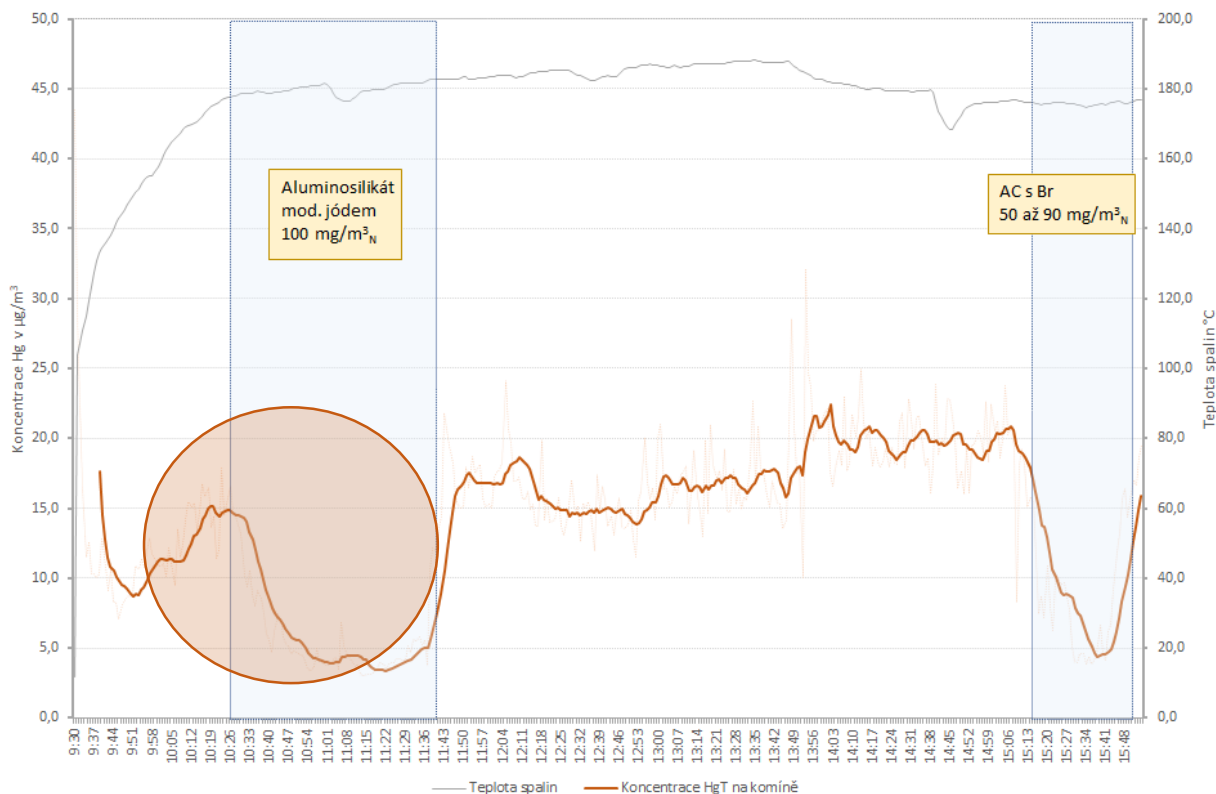
Syntetický zeolit - test na 500 kW kotli – dávkování do kouřovodu  
– palivo **Sokolov**, teplota spalin < **170 °C**



## Výsledky:

- Syntetický zeolit – problémy s dávkováním, ale po úpravách ejektoru a poměru vzduchů pozitivní reakce na snížení koncentrace Hg **více jak 20 %**.

Aluminosilikát - test na 500 kW kotli – sorbent kouřovodu  
– palivo **Sokolov**, teplota spalin < **170 °C**



## Výsledky:

- Snížení Hg až o **80 %**.
- **Rychlá změna koncentrace Hg na dávkování sorbentu.**
- Srovnatelná dávka sorbentu jako u modifikovaného aktivního uhlí – modifikace Br.

V rámci prací v balíčku proběhlo několik měření a zejména se provedl velký počet analýz vzorků jednotlivých proudů v absorbérech mokré metody. Důvodem celého výzkumu bylo pochopení distribuce Hg v mokré metodě absorbéru spalin a potenciálně identifikovat vlivy na emisi Hg.

## Měření zahrnovalo:

- Kontinuální měření Hg ve spalinách před absorbérem a za absorbérem.
- Měření koncentrace Hg ve spalinách pomocí odběrové metody.
- Odebrány vzorky suspenze, filtrátu, suspenze z hydrocyklonu, odvodněného sádrovce z vakuového pásu.
- Měření parametrů suspenze – Oxidačně redukčního potenciálu, pH a teplota.

## Analýzy odebraných vzorků – ukázkové výsledky:

Elektrárna	Vzorek	Filtrát			Pevná fáze		
		Mn	Fe	Hg	Fe	Mn	Hg
		mg/l	mg/l	mg/l	% hm.	% hm.	mg/kg <sub>dry</sub>
Zdroj č.1	Procesní voda	0,359	1,010	0,000020			
	Voda průsaková	0,094	0,532	0,000057			
	Sádrovcová suspenze - ABS	817	0,070	0,000056	2,56	0,08	<b>9,59</b>
	Sádrovcová suspenze - horní tok HC	932	0,127	0,000088	3,65	0,09	<b>14,40</b>
	Sádrovcová suspenze - Spodní tok HC	765	0,152	0,000050	2,27	0,07	<b>8,52</b>
	Sádrovcová suspenze - odpadní voda HC	753	0,040	0,000067	2,65	0,07	<b>9,74</b>
	Filtrát	568	0,001	0,000116	2,93	0,13	<b>21,10</b>
	Sádrovec				0,25	0,05	<b>0,78</b>
Zdroj č.2	Procesní voda	1,14	1,66	0,000038			
	Sádrovcová suspenze - ABS	590	0,121	0,002238	4,53	0,09	<b>8,98</b>
	Sádrovcová suspenze - Spodní tok HC	605	0,619	0,001436	0,22	0,03	<b>0,29</b>
	Sádrovcová suspenze - horní tok HC	605	0,096	0,001911	3,57	0,08	<b>21,10</b>
	Sádrovec				0,25	0,01	<b>9,59</b>

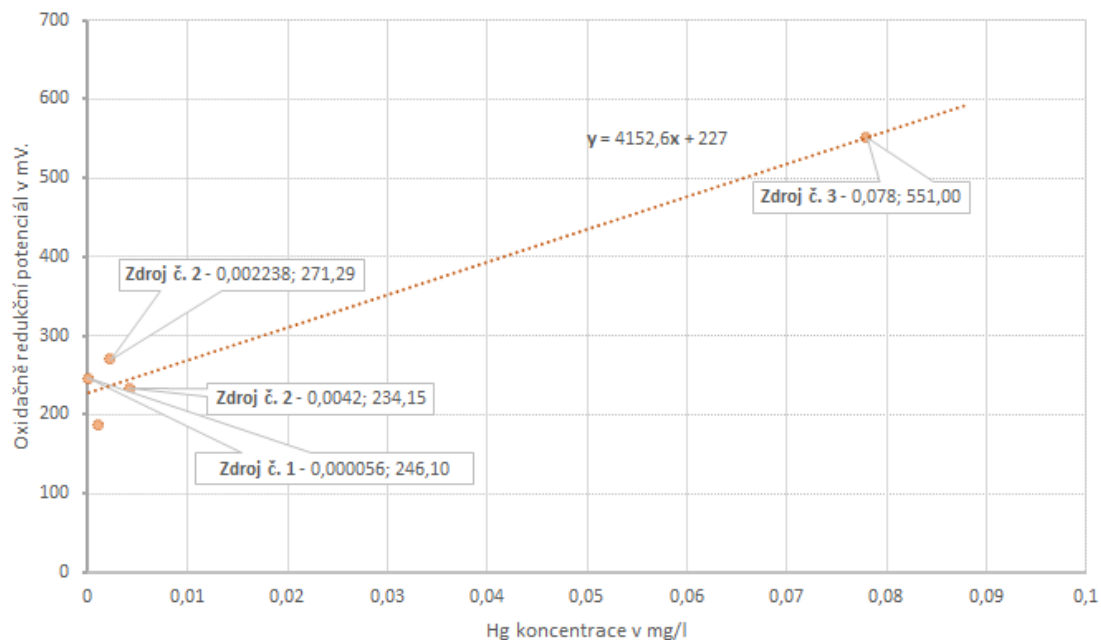
## Oxidačně redukční potenciál a pH:

Čas	pH	red-ox	teplota
	-	mV	°C
10:00	5,05	225,3	60,1
10:10	4,99	238,4	61,1
10:20	4,92	244,0	61,2
12:30	5,17	243,3	59,2
12:40	5,06	255,5	61,0
12:50	5,04	255,4	61,0
14:30	5,10	251,5	59,8
14:40	5,14	250,6	61,0
14:50	5,11	250,9	61,1

Optimální hodnota oxidačně redukčního potenciálu je v rozmezí 150 až 300 mV.

Závislost oxidačně redukčního potenciálu na obsahu Hg ve filtrátu.

Čas	pH	red-ox	teplota
	-	mV	°C
13:00	5,31	255,0	61,6
13:10	5,12	266,3	62,3
13:20	5,09	272,5	62,6
14:30	5,19	266,8	59,0
14:40	5,17	273,2	61,0
14:50	5,18	276,8	61,1
16:00	5,23	272,4	62,1
16:10	5,18	279,3	62,8
16:20	5,14	279,3	62,7



## Z hlediska dalších rozborů je zásadní:

- Z výsledků minulých a nových analýz je patrná vysoká koncentrace Fe a Mn, jedná se o zásadní prvky ovlivňující reemisi Hg a předně sorbenty dávající se do absorbéru k vázaní Hg.
- Vysoké hodnoty dalších prvků mající vliv na emise Hg, jako: Sn, Cu, Mn, Ni a Co.

## Z hlediska měření Hg ve spalinách je zásadní:

- Celkový pokles  $\text{Hg}^T$  maximálně o **20 %**.
- Nárůst volné formy Hg o cca **18 až 19 %** = re-emise Hg?

## Z hlediska samotné technologie jsou zásadní:

- Složení procesních vod.
- Recirkulace odpadních vod v absorbéru – horní odtah z hydrocyklonu a filtrát se vrací do absorbéru = zakoncentrovávají Hg a dalších kovů.



# Výsledky balíčku č. 3

Další výzkum bude proveden na pilotní jednotce v rámci nově podaného výzkumného projektu.

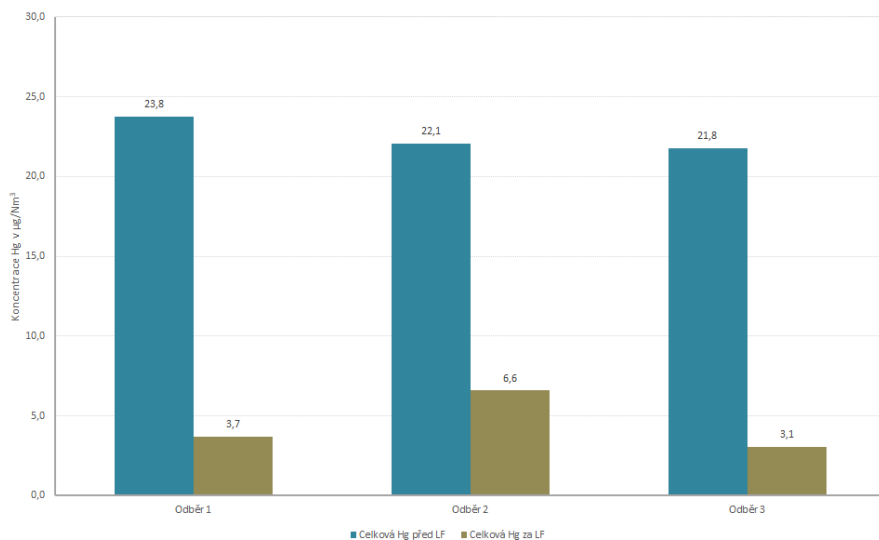


## Balíček č. 4 - Výzkum záchytu Hg na různých typech odlučovačů

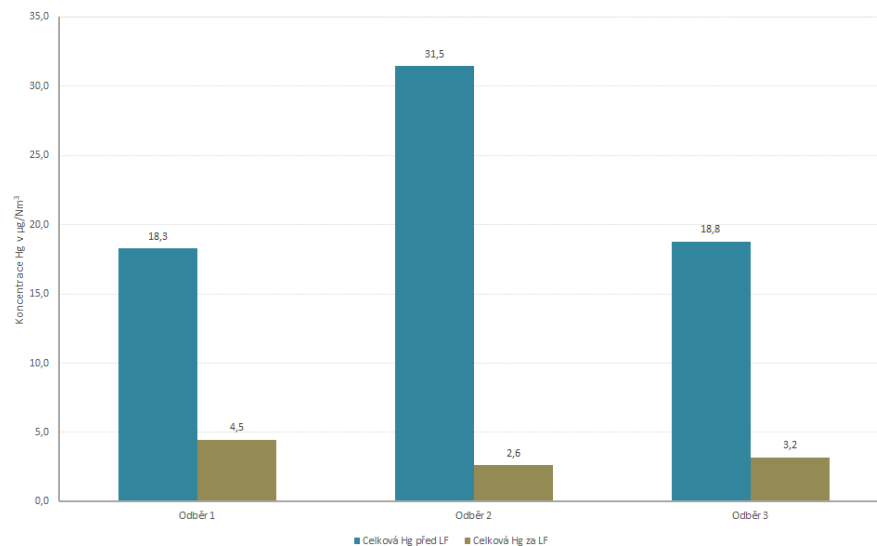
- Výzkum proveden na zdrojích spalující uhlí z dolu Nástup Tušimice a z dolu Vršany.
- Potvrzení vyššího záchytu Hg pomocí látkového odlučovače popílku – splnění cíle projektu.
- Na LF bylo v průběhu testu dosaženo celkově až **80 %** záchytu Hg oproti maximálnímu záchytu (dle teploty spalin) na EO (ve výši 40 – 50 %).
- Měření koncentrace Hg provedeno pomocí odběrové metody „**Ontario Hydro method**“.
- Analyzovány odebrané popílků – směsné vzorky.

## Balíček č. 4 - Výzkum záchytu Hg na různých typech odlučovačů

Záchyt Hg - Palivo důl Vršany



Záchyt Hg - Palivo Důl Nástup Tušimice



Koncentrace Hg v palivu – Vršany = **0,27 mg/kg<sub>suš</sub>**, DNT = **0,24 mg/kg<sub>suš</sub>**.

Zvýšení záchytu potvrzeno na odebraných vzorcích popílku **0,3 – 0,7 mg/kg<sub>suš</sub>**.

# Závěr



- Všechny cíle projektu Theta byly splněny.
- Ukázalo se nutnost provedení podrobnějšího výzkumu absorbéru mokré metody odsíření spalin – pokračování v nově podaném výzkumném projektu programu THETA.

Termín výsledku soutěže 09/2021, zahájení projektu 01/2022.

- Hlavními využitelnými výsledky jsou výsledky testů pevných sorbentů určených k zachytu Hg. Pro průmyslovou aplikaci lze využít směs hydroxidu vápenatého s aktivním uhlím a směs aluminosilikátu s halogenidy.

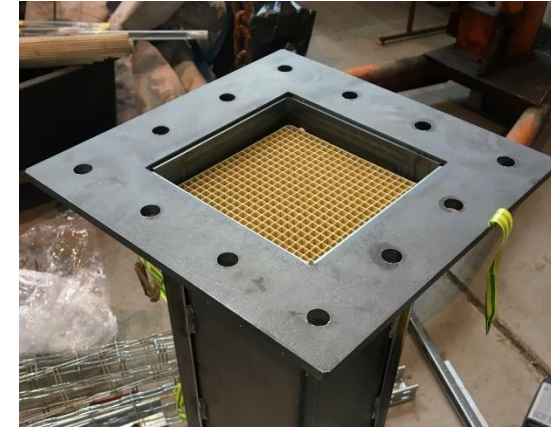
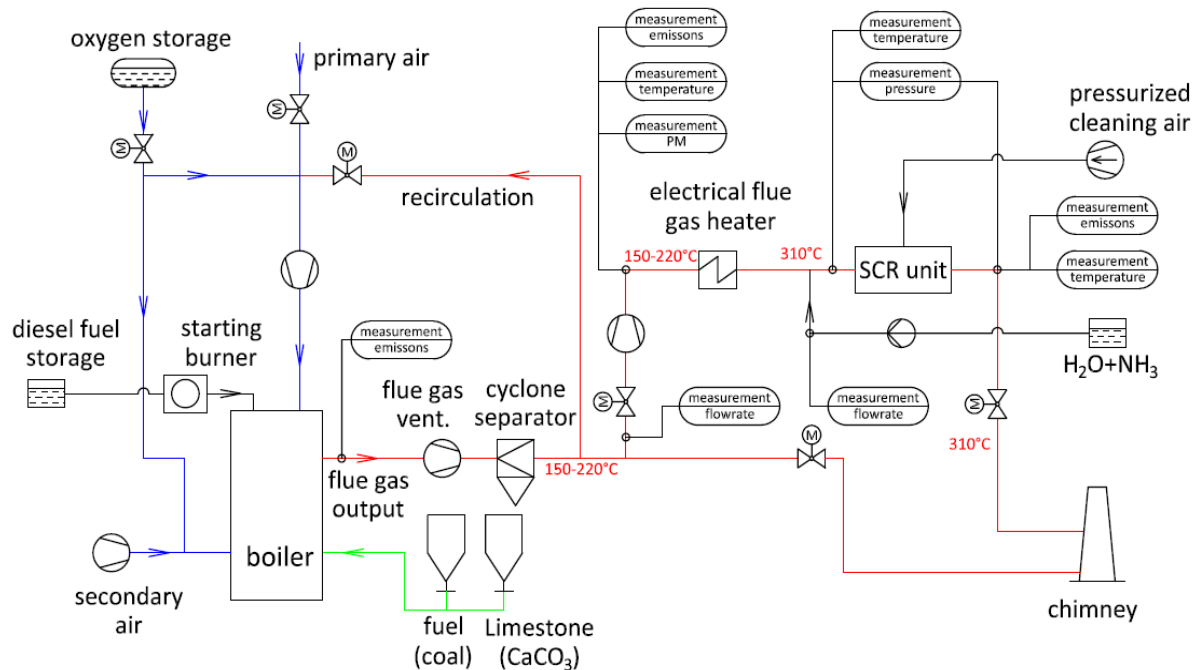
## Obsah projektu:

- Identifikovat vhodné materiály pro výrobu denitrifikačního katalyzátoru s ohledem na podmínky oxyfuel spalování, jakožto jedné z technologií zachytu CO<sub>2</sub> ze spalování fosilních paliv.
- Navrhnout a realizovat pilotní jednotku SCR pro denitrifikaci spalin z oxyfuel spalování pro referenční uhlí.
- Experimentálně ověřit účinnost redukce NO<sub>x</sub> a amoniakový skluz při různých provozních podmínkách, zejména stechiometrii aditiva, provozní teplotě jednotky a různém složení spalin z oxyfuel spalování.
- Na základě výsledků experimentů provedených na pilotní jednotce navrhnout integraci SCR pro referenční oxyfuel uhelný blok.

**Partneři projektu - ÚJV, ČVUT, Envir & Power Ostrava**

## Pilotní jednotka SCR:

- průtok spalin  $100 \text{ m}^3/\text{h}$
- konfigurace „tail end“
- materiál – na bázi Ti/V

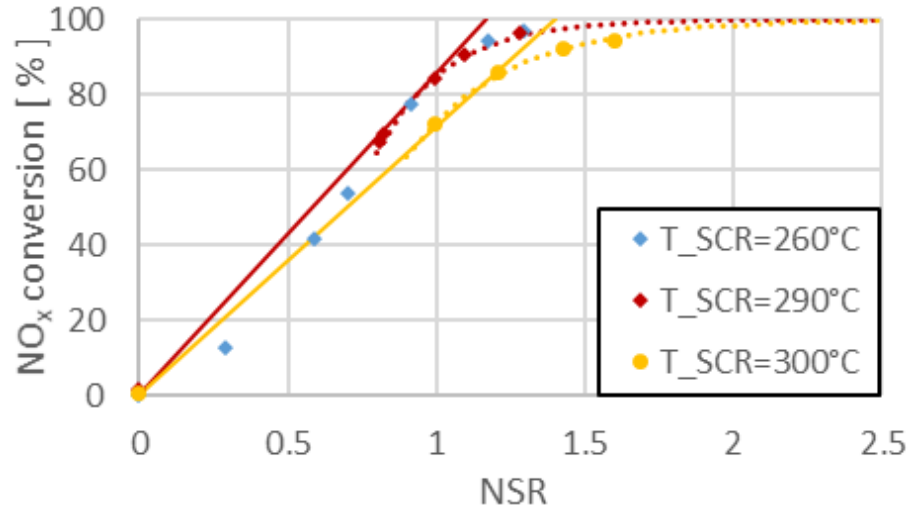


## Obsah testů

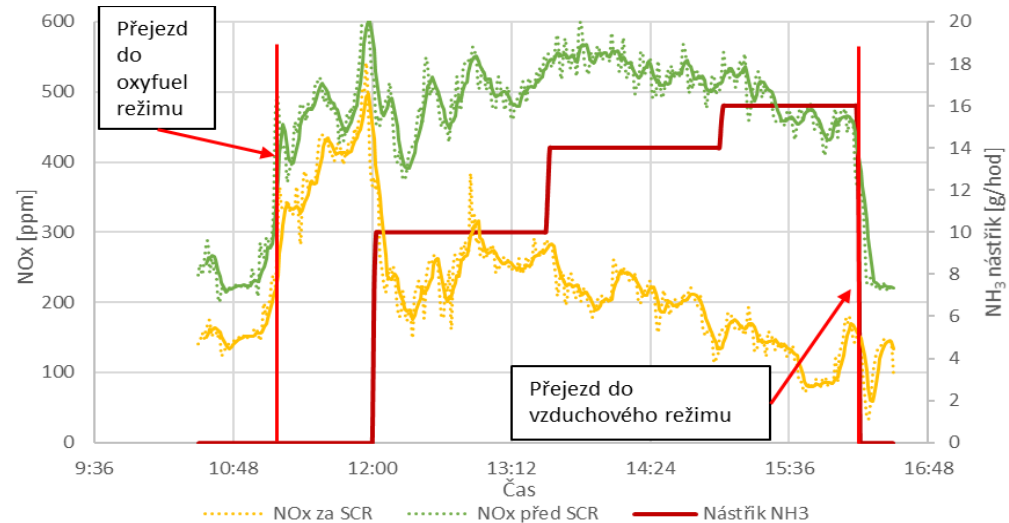
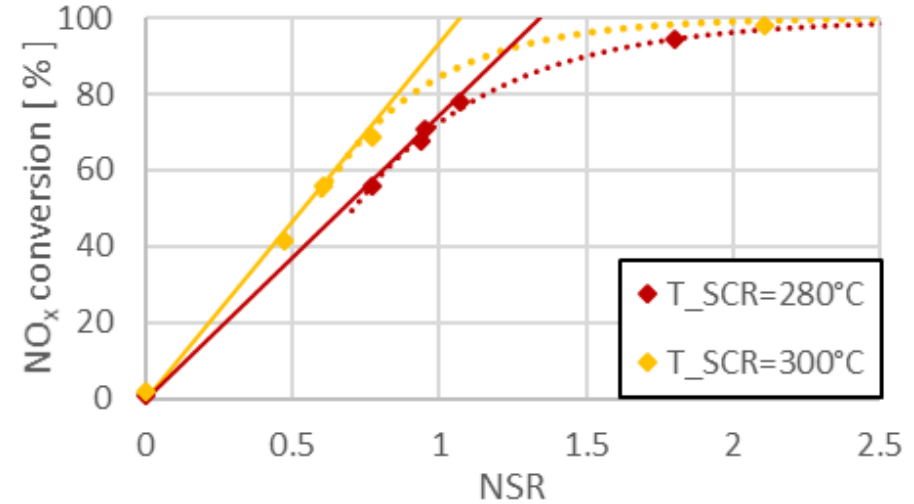
- Testy byly provedeny na palivu Bílina a Sokolov.
- Dávkování  $\text{NH}_3$  - 0 až 16 g/h – plynný amoniak.
- V průběhu testy byla stanovena koncentrace  $\text{NH}_3$  ve spalinách i na popílku (experimentální metoda VŠB).
- Pro porovnání byly testy provedeny v režimu při spalování se vzduchem i v oxyfuel režimu.
- Teploty katalytické vrstvy od 260 do 300 °C – při režimu v oxyfuel nebylo možné dosáhnout vyšší teploty spalin.
- Koncentrace  $\text{CO}_2$  při oxyfuel režimu byla 60 až 70 %, vyšší koncentrace nebylo možné z důvodu přisávání dosáhnout.
- Vyhodnocení bylo provedeno dle tzv. NSR (normalized stoichiometric ratio) poměr. Jedná se o skutečně dávkovaný molární poměr vstříkovaného množství amoniaku ku molárnímu množství oxidů dusíku na vstupu, tedy:

$$NSR = \frac{\dot{n}_{\text{NH}_3}}{\dot{n}_{\text{NO}}}$$

## Výsledky testů – spaliny



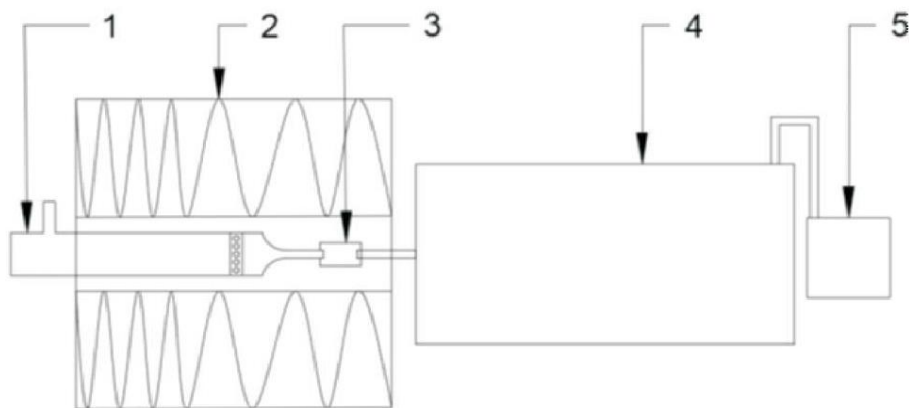
## Oxyfuel





## Výsledky analýz popílku

Pro stanovení koncentrace  $\text{NH}_3$  na popílku bylo využito experimentální mobilní technologie pro kontinuální analýzu amoniaku v popílku, užitný vzor 32 531, vlastněný VŠB TU Ostrava.



(2) termický ohřev, skleněný reaktor (1) s filtrem ze skleněných vláken, ve kterém dochází k termickému uvolňování čpavku ze vzorku popílku, kontinuální stanovení  $\text{NH}_3$  (4), čerpadlo (5)

## Výsledky analýz popílku

Číslo vzorku	Teplota spalin na SCR	Dávkování NH <sub>3</sub>	NOx před SCR	NOx za SCR	NH <sub>3</sub> ve spalinách	NH <sub>3</sub> na popílku
	°C	g/hod	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>	(mg/kg)
Č. 1	296,3	0,0	463,7	506,1	0,0	0,0
Č. 2	298,4	10,0	450,1	162,2	0,0	0,0
Č. 3	298,6	10,0	495,4	146,1	0,0	0,0
Č. 4	298,6	12,0	489,5	92,4	0,0	0,0
Č. 5	298,5	12,0	495,5	73,1	0,0	44,2
Č. 6	298,6	14,0	481,1	47,4	0,0	0,0
Č. 7	298,8	14,0	479,8	38,0	0,0	46,4
Č. 8	298,9	16,0	516,8	28,1	0,0	120,4
Č. 9	299,0	16,0	493,6	31,5	0,0	1302,6

- Z výše uvedených dat je vidět velice důležitá informace a to, že nezreagovaný amoniak se projevil dříve na popílku než ve spalinách.

## Závěr

- Koncentrace NO<sub>x</sub> jsou během spalování pod kyslíkem asi 2krát vyšší, tak jako další emise.
- Vyšší účinnosti přeměny NO<sub>x</sub> bylo dosaženo pro teplotu katalyzátoru 300 °C při spalování v kyslíkové atmosféře, závislost na spalování vzduchu jde opačným trendem.
- K dosažení konverze NO<sub>x</sub> vyšší než 90 % během oxyfuel spalování je třeba použít vyšší NSR (nad 1,25).
- velice důležitá informace je, že nezreagovaný amoniak se projevil dříve na popílkou, a pak následně s časovým zpožděním ve spalinách – použití pro řízení technologie.

## 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  $\text{Hg}^{\text{T}}$  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

## Projekt Horizont Europe

Projekt v přípravě, hlavním tématem je záchyt  $\text{CO}_2$  ze spalin vzniklých po spálení alternativních paliv, směsi alternativních paliv a biomasy.

## Pracovní balíčky

- Spalování a zplyňování alternativních paliv – TAP, kaly z ČOV, biomasa a směsi
- Čistění spalin a syntézního plynu
- Technologie záchytu  $\text{CO}_2$
- Využití  $\text{CO}_2$

**Termín podání: 01/2022**



Děkuji za pozornost