

Distribuce Hg ve spalínách v mokré metodě odsíření spalin vzniklých ze spalování pevných fosilních paliv

The Distribution of Hg in the flue gas in the wet desulphurization method of the flue gas generated from the combustion of solid fossil fuels / Hg-Verteilung in Rauchgasen bei der Nassmethode der Rauchgasentschwefelung aus der Verbrennung fester fossiler Brennstoffe

ING. LUKÁŠ PILAŘ, PH.D.¹, ING. KAREL BOROVEC, PH.D.², ING. ZBYSZEK SZELIGA, PH.D.²,
ING. STANISLAV KAPR³

¹České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Ústav energetiky

²Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

³Sokolovská uhelná, právní nástupce, a.s.

Přijato: 1. 2. 2022, recenzováno: 19. 5. 2022 a 22. 8. 2022

ABSTRAKT

Aplikace právních předpisů EU o BAT pro LCP vede k nutnosti nového pohledu na komplexní řešení problematiky použitých technologií určených pro ekologizaci, čištění spalin a s tím spojených výzkumných a vývojových aktivit, a to především v zemích s velkým podílem využívání pevných fosilních paliv v průmyslových zdrojích. Příkladem těchto zemí jsou v EU např. ČR a Polsko. Tyto nové předpisy platné již od srpna 2021 stanovují, oproti národním, nižší emisní limity SO_2 , NO_x , prachu (TZL), CO a stanovují nově emisní limity pro složky spalin jako jsou HF, HCl a v neposlední řadě Hg. Předkládaný příspěvek seznamuje jednak se základními poznatky o koncentracích Hg v palivech těžných v ČR, s koncentrací HgT ve spalínách vzniklých po spálení hnědých uhlí těžných v ČR, a zejména s výsledky provedených experimentálních testů zabývajících se zachytem Hg dávkováním reagentu na bázi sulfidu sodného.

The application of EU legislation on BAT for LCP leads to the need for a new perspective on a comprehensive solution to the issue of technologies used for greening, flue gas cleaning and related research and development activities, especially in countries with a large share of solid fossil fuel use in industrial sources. Examples of these countries in the EU are, for example, the Czech Republic and Poland. These new regulations, valid from August 2021, set lower emission limits for SO_2 , NO_x , dust (TZL), CO, in comparison with the national ones and set new emission limits for flue gas components such as HF, HCl and, last but not least, Hg. On one hand, the presented paper introduces basic knowledge about the concentrations of Hg in fuels mined in the Czech Republic, with the concentration of HgT in the flue gas produced after burning brown coal mined in the Czech Republic, and especially with the results of the experimental tests carried out dealing with the capture of Hg by dosing a reagent based on sodium sulphide.

Die Anwendung der EU-Rechtsvorschriften über BVT für Grossfeuerungsanlagen führt notwendigerweise dazu, dass eine neue Perspektive für die umfassende Lösung der Fragen der angewandten Technologien für die Ökologisierung, die Rauchgasreinigung und die damit verbundenen Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten erforderlich ist, insbesondere in Ländern mit einem großen Anteil der Nutzung fester fossiler Brennstoffe in industriellen Quellen. Beispiele für solche Länder in der EU sind die Tschechische Republik und Polen. Diese neuen Verordnungen, die ab August 2021 in Kraft sind, setzen niedrigere Emissionsgrenzwerte für SO_2 , NO_x , Staub (Feinstaubpartikel) und CO fest und legen neue Emissionsgrenzwerte für Rauchgasbestandteile wie HF, HCl und nicht zuletzt Hg fest. Im vorliegenden Beitrag werden die grundlegenden Kenntnisse über die Hg-Konzentrationen in den in der Tschechischen Republik geförderten Brennstoffen, die HgT-Konzentrationen in den Rauchgasen, die nach der Verbrennung der in der Tschechischen Republik geförderten Braunkohle entstehen, und insbesondere die Ergebnisse der experimentellen Versuche zur Hg-Abscheidung durch Dosierung eines Reagens auf Natriumsulfidbasis vorgestellt.

Klíčová slova: Hg (rtuť) - spaliny - reagent - odsíření - emise

Keywords: Hg (mercury) - flue gases - reagent - desulfurization - air pollution

1 | ÚVOD

Snaha o globální ochranu životního prostředí je zaměřena především na oblast emisí do ovzduší, respektive následně vody a půdy. Důvodem je skutečnost, že emise škodlivin vypouštěné do ovzduší ovlivňují životní prostředí bez ohledu na regionální hranice a typ prostředí. Proto tak i EU svoji snahu o ochranu životního prostředí primárně zaměřuje na omezení/snížení emisí vypouštěných do ovzduší formou legislativních návrhů/stanovením maximálních limitů. [1]

Rtuť je těžko odbouratelná a z organismu se nevyklučuje vůbec, popřípadě velmi pozvolna. Může tedy docházet k chronické otravě organismu. Dlouhodobá expozice emisí rtuti může vést k řadě zdravotních potíží, jako je poškození mozku, plic a imunitního systému. Lidé jsou vystaveni příjmu rtuti zejména ve formě sekundární, hlavně z potravin jako jsou ryby a mořské plody. Rtuť je zde obsažena ve formě methylrtuti. [2]

V EU bylo vydáno prováděcí rozhodnutí Komise (EU) 2017/1442, kterým se stanoví závěry o nejlepších

dostupných technikách, a které zpřísňuje emisní limity pro SO_2 , NO_x , TZL a dalších látek. Nově stanovuje limit i pro koncentraci rtuti, HCl a HF, specificky nejen pro nová, ale i stávající zařízení. [3]

Pro seznámení s danou problematikou Hg je nutné zdůraznit, že v palivu je Hg vázaná ve formě anorganických sloučenin zejména na minerály tvořené sulfidy (pyrity a markazity). Obsah rtuti v uhlí je většinou v rozmezí 0,05 až 0,5 mg/kg_{pal}. [4]

Veškerá rtuť obsažená v palivu se při spalování (teplota varu Hg je 357 °C) uvolní a je ve spalinách při vysokých teplotách ve formě plynné, atomární, označené Hg^0 . Dále při ochlazování spalin průchodem kolem teplosměnných ploch dochází při teplotách mezi 650-380 °C k částečné oxidaci volné rtuti na oxidovanou formu Hg^{2+} . Oxidace Hg je ve velké míře dána vlivem reakce s HCl, obsaženým ve spalinách, na chlorid rtuťnatý HgCl_2 . Další vznikající oxidované sloučeniny jsou HgO a HgSO_4 . [5]

V průběhu dalšího ochlazování, počínaje ohříváním vzduchu, dochází k částečnému vázání rtuti s pevnými částicemi (sorpce). Oblast mezi 380-180 °C je tedy charakterizována vznikem tzv. formy rtuti Hg^p , tj. sorpcí Hg na povrchu částic popílku. Následně je uvedena forma Hg^p do značné míry zachycena v odlučovači popílku. V popílku je zastoupená rtuť oxidovaná ve formě vyluhovatelného HgCl_2 či HgS a také rtuť volná, pravděpodobně sorbována na povrchu popílku. Následně z odlučovače popílku vystupují jen formy rtuti plynné, tedy atomární a oxidované. V menší míře je ale i rtuť sorbována na popílek v závislosti na účinnosti zachytu popílku v odlučovači popílku. Oxidovaná forma rtuti, která je dobře rozpustná, je z velké části odloučena v mokrému odsíření spalin či zachycena na filtrační vrstvě v látkovém odlučovači. [6-10]

Chování a případný zachyt (úprava) sloučenin rtuti je především definován jejich rozpustností ve vodě. Některé sloučeniny jsou ve vodě dobře rozpustné a proto mohou být zachyceny již používanými metodami čištění spalin, zejména metodou mokrého odsíření spalin. Naopak Hg^0 je prakticky nerozpustná ve vodě a odchází se spalinami v plynné formě do ovzduší. Další možnosti jsou pak sloučeniny vázané na pevné částičky popela, jak již bylo zmíněno výše. Poměr těkavé Hg^0 k Hg^{2+} závisí především na složení paliva, spalovacím procesu a teplotě spalin. [10]

Předpokládá se, že ve spalinách uvolněných do životního prostředí se vyskytuje jen plynná atomární rtuť, která má dobu setrvání v atmosféře od 0,5 až do 1 roku. [11].

2 | POPIS SPALOVACÍHO ZDROJE

Výzkum zachytu Hg v mokré metodě odsíření pomocí dávkování reagentu na bázi sulfidu sodného

byl proveden na reálném zdroji ve Vřesové, Sokolovské uhelné, právní nástupce, a.s. ve dvou fázích. A to nejdříve na pilotní jednotce modelující podmínky v mokré metodě odsíření spalin, umístěné za elektrostatickým odlučovačem popílku, a následně na reálném absorbéru mokré metody odsíření spalin. Na zdroji ve Vřesové je kromě PPC – paroplynové elektrárny spalující zemní plyn o celkovém elektrickém výkonu 370 MWe a celkovém tepelném příkonu 840 MWt, instalováno pět granulačních kotlů K1 až K5, o tepelném výkonu 5 x 220 MWt a tepelném příkonu 5 x 250 MWt, spalujících práškové hnědé uhlí. Kotle K1 až K5 jsou osazeny samostatnými třisekčními elektroodlučovači popílku. Spaliny z kotlů jsou vedeny do společné technologie odsíření spalin, pracující na principu mokré metody. Mokrá metoda odsíření spalin zahrnuje absorbér, tvořený válcovým tělesem a komínovou částí, tzv. mokrým komínem. Dále je metoda odsíření spalin tvořena vápenným a sádrovcovým hospodářstvím a systémem procesní vody.

3 | MĚŘICÍ METODY

Cílem předkládaného článku je seznámit s výsledky výzkumu intenzifikace zachytu Hg pomocí kapalného reagentu na bázi sulfidu sodného dávkovaného do absorbéru mokré metody odsíření spalin. Ověření vhodnosti daného reagentu bylo docíleno jednak pomocí stanovení koncentrace Hg^T ve spalinách, ale také pomocí analýz odebraných pevných vzorků. Pro analýzy paliv na obsah Hg a stanovení koncentrace Hg^T ve spalinách byly využity metody popsané v následující části článku.

3.1 | ANALÝZA HG VE SPALINÁCH

Koncentrace Hg v pevných vzorcích byla stanovena pomocí analyzátoru rtuti AMA 254 (LECO Corporation), což je spektrometr CV-AAS. Předem zvážení vzorek se vloží do misky, která se poté vloží do pece AMA 254 přes mechanický podavač. V peci v proudu O_2 dochází k tepelnému rozkladu sloučenin rtuti a spalování zbylé organické hmoty, zejména nespáleného uhlíku. Poté je rtuť atomizována v katalytické koloně a pára Hg^0 tvoří amalgám v amalgamační jednotce (zlaté pasti). Po procesu amalgamace se amalgám zahřeje až na 600 °C, aby se uvolnila atomová rtuť Hg^0 . Výpary rtuti jsou detekovány pomocí CV-AAS detektoru při vlnové délce 254 nm v absorpční komoře. Výhodou této metody stanovení rtuti je, že není potřeba vzorek trávit, což omezuje možnost kontaminace vzorku a ztráty analytu. Mez kvantifikace této metody je asi 0,003 ng rtuti ve vzorku.

3.2 | ANALÝZA HG V PALIVU

Pro stanovení celkové plynné formy Hg^T ve spalinách byly paralelně použity dva kontinuální měřicí

systémy DURAG 1400 TMX (Durag Group, Německo) umístěné před a za pilotní jednotkou, a v průběhu reálného testu před a za reálným absorberem mokré metody odsíření spalin. DURAG 1400 TMX je vybaven odběrovou sondou s vyhřívanou trubicí a keramickým filtrem pro záchyt TZL. Vyhřívaným odběrovým vedením z materiálu PTFE, napojeným na filtr, byly přiváděny vzorky spalin do analyzátoru Hg. Vzhledem k tomu, že analyzátor je schopen detekovat pouze Hg^0 , je před analyzátozem předřazen konvertor, ve kterém se provádí termokatalytická konverze Hg^{2+} na Hg^0 . Stejný reaktor také odstraňuje kyselé složky spalin, zejména SO_2 . Konvertor je validován před a po měření kalibračním plynem s SO_2 . Následně vzorek prochází chladičem (asi 4 °C) a trubicí s pevným adsorbentem (KOH) pro odstranění zbývajících kyselých složek spalin. Poté je vzorek spalin nasměrován do detektoru. Kalibrace analyzátoru byla provedena automatickým kalibrátorem HM AKM 10/20 s použitím 0,2 mg/kg kalibračního roztoku HgCl_2 .

3.3 | MĚŘENÍ pH A OXIDAČNĚ REDUKČNÍHO POTENCIÁL

pH, oxidačně redukční potenciál a teplota sádrovcové suspenze byly měřeny ve vzorcích sádrovcové suspenze z jímky absorberu pomocí následujícího přístrojového vybavení:

- Greisinger-GMH 5500 Series – měření pH (přesnost $\pm 0,005$) a teploty (přesnost $\pm 0,2$ °C).
- Ahlborn-Almeno® 2470 – měření oxidačně redukčního potenciálu. Oxidačně redukční potenciál je změřen oproti referenční elektrodě Ag/AgCl.

4 | KONCENTRACE HG V PALIVECH

Pro ucelenost předkládaného článku je nutné zmínit i obsah Hg ve spalovaných palivech v České republice. V průběhu již zrealizovaných výzkumných projektů [5] byly zpracovány analýzy vybraných paliv a zejména paliv, která budou těžena a dostupná i v následujících letech jednak pro energetiku, ale zejména pro teplárenství. Výsledky analýz provedených v rámci výzkumných aktivit jsou uvedeny v tab. 1.

Obsah Hg se v černém uhlí pohybuje maximálně do 0,150 mg/kg_{suš.}, ve většině případů je to ale méně, pod 0,08 mg/kg_{suš.}.

Při spálení uvedených paliv a dané koncentraci Hg v daných palivech lze očekávat následující koncentraci Hg^T ve spalinách vystupujících z kotle - viz hodnoty uvedené v tab. 2. Koncentrace Hg^T je vypočtena na základě znalostí složení paliv a na základě předpokladu spalování uhlí v práškovém ohništi typového kotle o účinnosti 89 % a obsahu kyslíku ve spalinách cca 4,0 %.

Tabulka 1: Koncentrace Hg v palivech.

Druh paliva	Hg v mg/kg _{suš.} Minimu a maximum
Důl Bílina	0,150 – 0,330
Důl Nástup Tušimice	0,130 – 0,300
Důl Jiří	0,300 – 0,600
Důl Vršany	0,180 – 0,320

Tabulka 2: Koncentrace Hg na výstupu z kotle – předpoklad.

Druh paliva	Palivo Hg v mg/kg _{suš.} Minimu a maximum	Výstup z kotle – předpoklad Hg v µg/Nm ³ Minimu a maximum
Důl Bílina	0,150 – 0,330	18 – 39
Důl Nástup Tušimice	0,130 – 0,300	32 – 62
Důl Jiří	0,300 – 0,600	32 – 62
Důl Vršany	0,180 – 0,320	29 – 52

Jak je zřejmé z tab. 2, obsah Hg v palivech velice kolísá, a to nejen z hlediska jednotlivých uhelných lomů, ale i z pohledu samotného lomu v průběhu času, což bylo také potvrzeno během dlouhodobých sledování obsahu Hg v palivech z dolu Jiří spalovaného v Elektrárně Vřesová, kde se obsah Hg pohyboval průměrně od 0,31 až 0,49 mg/kg_{suš.}. Maximální obsah Hg ve spalovaném palivu byl vyšší než 0,6 mg/kg_{suš.}.

Z hlediska výše emitované Hg^T do atmosféry je nutno upozornit na velké rozdíly, které jsou dány použitým typem a parametry spalovacího zařízení, parametry spalin, odlučovačem popílku a metodou odsíření spalin. V následující tabulce, převzaté z článku publikovaného [12] a prací provedených v rámci projektu [5], jsou uvedeny koncentrace Hg^T změřené na výstupu z vybraných technologií čištění spalin.

V průběhu dlouhodobého měření pomocí instalovaného kontinuálního měření Hg^T v elektrárně Vřesová byly zaznamenány průměrné koncentrace kolem hodnoty 11,4 µg/m³N a max. 39,2 µg/m³N. Nižší průměrná hodnota emitované Hg^T , i přes vyšší hodnotu obsaženou v palivu, je dána nižší teplotou spalin na výstupu z kotle, která je průměrně pod 140 °C. Daná teplota je vhodná pro oxidaci Hg a tedy vyšší záchyt Hg v elektrostatických odlučovačích popílku.

4.1 | SPALOVANÉ PALIVO V PRŮBĚHU TESTŮ

V průběhu obou experimentálních testů bylo spalováno hnědé uhlí o průměrné výhřevnosti 13,4 MJ/kg. Palivo pro test bylo připravováno (mícháno) z více

Tabulka 3: Celkové koncentrace (Hg^T) ve spalínách.

Zdroj č.	Spalované palivo	Druh spalování	Technologie odprášení spalín	DeSOx technologie	Hg [µg/m ₃ N]
1	hnědé uhlí	práškový	EO	mokrá metoda	15,0 – 25,0
2	hnědé uhlí	práškový	EO	polosuchá metoda	18,0 – 26,0
3	hnědé uhlí	práškový	LF	mokrá metoda	10,0 – 16,0
4	hnědé uhlí	fluidní	LF	suchá aditivní metoda	0,2 – 5,0
5	hnědé uhlí	fluidní	EO	suchá aditivní metoda	10,0 – 20,0
6	hnědé uhlí	práškový	EO	mokrá metoda	15,0 – 28,0
7	černé uhlí	práškový	EO	mokrá metoda	5,0 – 6,0
8	černé uhlí	práškový	EO	polosuchá metoda	0,1 – 4,0

Pozn.: normálové podmínky – 0 °C, p = 101 325 Pa a referenční obsah kyslíku 6 %

druhů uhlí, podle chemického složení a s ohledem na dosažení žádané vyšší koncentrace Hg v palivu a tím vyšší Hg^T ve spalínách.

V průběhu výzkumu reagentů byla v odebraných vzorcích spalovaného paliva zjištěna průměrná koncentrace Hg ve výši 0,315 mg/kg_{suš.}. Minimální hodnota koncentrace Hg v palivu byla 0,239 mg/kg_{suš.}. Maximální hodnota koncentrace Hg v palivu byla ve výši 0,368 mg/kg_{suš.}.

5 | EXPERIMENTÁLNÍ TESTY ZVÝŠENÍ ZÁCHYTU HG V MOKRÉ METODĚ ODSÍŘENÍ SPALIN

Výzkum distribuce Hg a zejména výzkum vlivu alternativního reagentu na bázi roztoku sulfidu sodného byl proveden v první fázi na pilotní jednotce modelující podmínky v mokré metodě odsíření spa-

lin a následně se reagent dávkoval do reálného absorbérů mokré metody odsíření spalín. Pilotní jednotka byla umístěna u kouřovodu na výstupu z elektrostatického odlučovače popílku z důvodu minimalizace vlivu popílku na distribuci Hg a dalších kovů a polokovů, kde byl odebírán proud spalín pro jednotku.

5.1 | REAGENT Na₂S

Pro experimentální testy bylo využito alternativního reagentu, jenž v rámci výzkumu dle [14] vyšel jako potenciálně nejvýhodnější. Reagent je na bázi roztoku sulfidu sodného, který se dávkoval do jímky absorbérů v případě pilotní jednotky, a v případě reálného testu byl dávkován do sání cirkulačních čerpadel. Jedná se o nejvýhodnější místo z hlediska dostatečného promíchání v suspenzi. V průběhu reálného testu byl reagent dávkován jednak kontinuálně, ale i jednorázově z důvodu sražení obsahu jiných kovů v sádrovcové suspenzi.

5.2 | TESTY NA PILOTNÍM ZAŘÍZENÍ

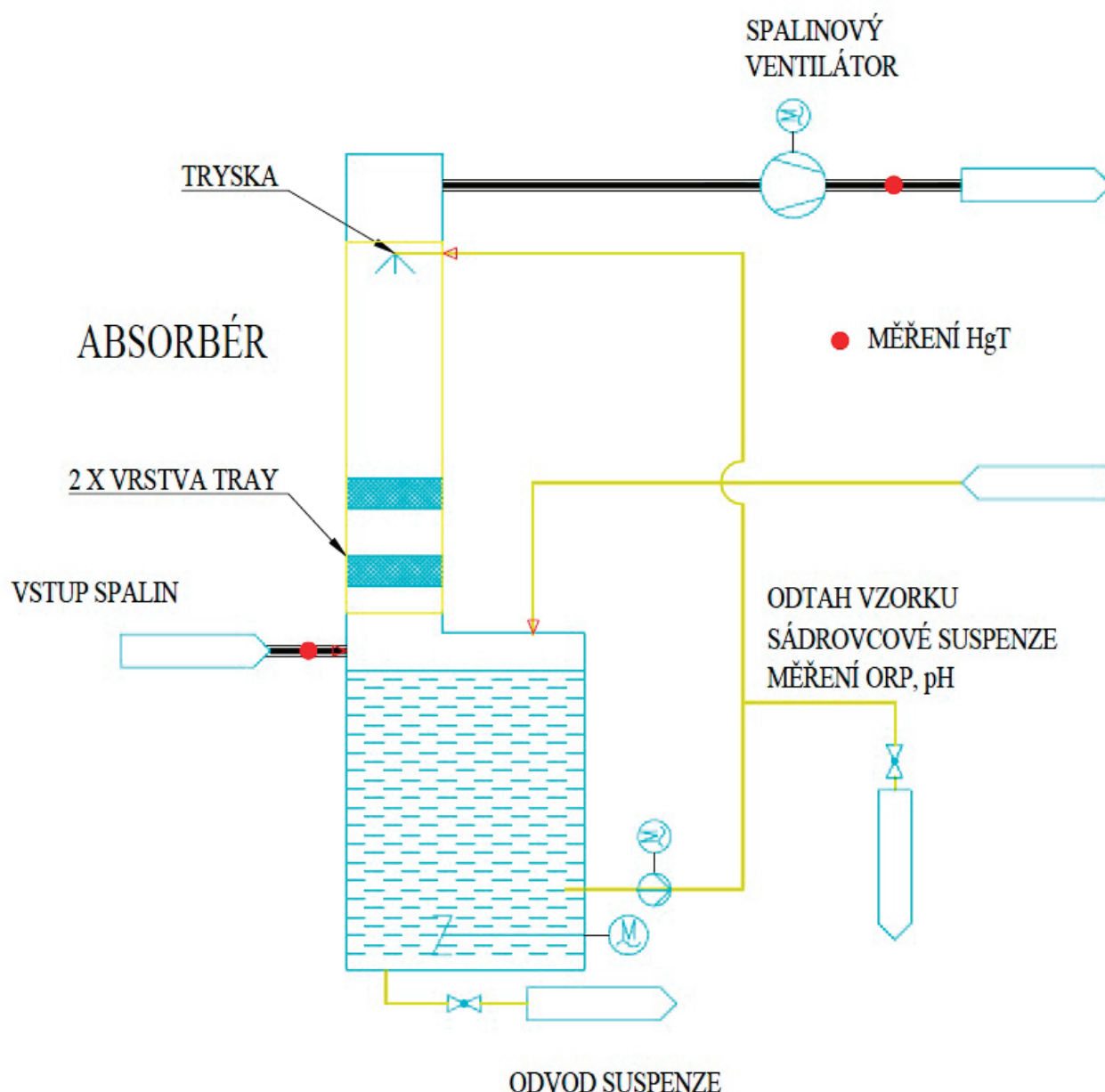
Daný reagent ještě nebyl nikde v České republice zkoušen, a proto bylo přistoupeno k realizaci pilotních testů na zařízení modelující podmínky v mokré metodě odsíření spalín. Pro potřeby výzkumu zachytu Hg v mokré metodě odsíření spalín byl vytvořen týmem vědců z VŠB – TU Ostrava pilotní model zařízení o průtoku spalín 100 m³/h, který je složený z následujících částí:

- jímka absorbérů – objem 200 l
- jedna sprchová hlavice, trysky
- dvě vrstvy TRAY
- oběhové čerpadlo sádrovcové suspenze s regulací
- míchací zařízení v jímce
- odtah vzorků suspenze
- vypouštění suspenze
- vstupní a výstupní potrubí
- dávkovací otvor
- spalínový ventilátor s regulací

Obr. 1: Testování jednotky v provozu.



Obr. 2: Zjednodušené schéma pilotní jednotky.



Absorbér bylo možné provozovat ve vsázkovém režimu. Test byl vždy proveden na jednom vzorku sádrovcové suspenze odebrané z reálného absorbéru mokré metody, test byl veden až do nasycení, tedy do doby výrazného poklesu pH pod 5,0. Suspenze byla nadávkována do poloprovozního zařízení vždy až před zahájením vlastního testu.

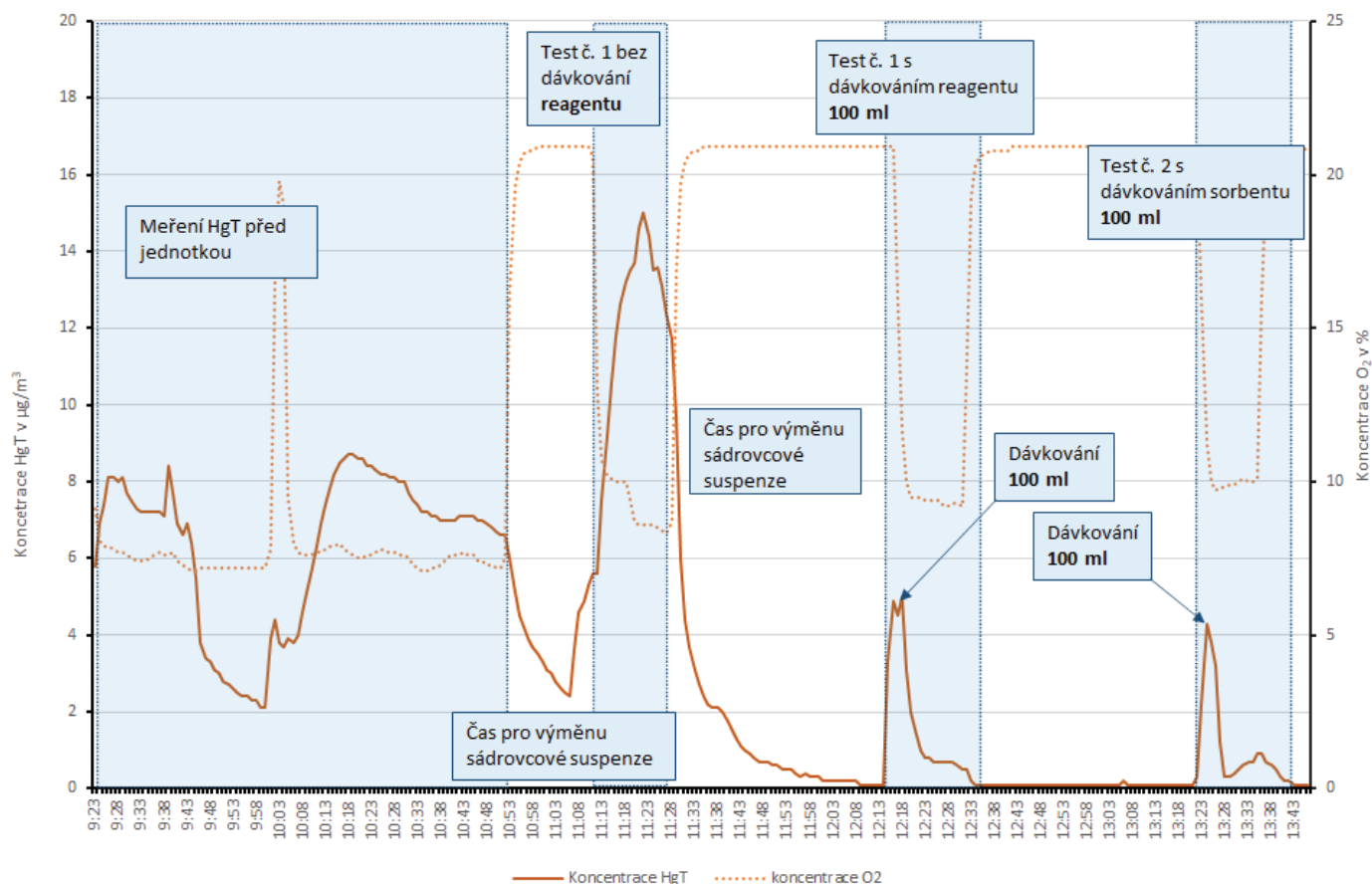
Na výstupu z EO byly v průběhu testů podíly Hg^{T} ve spalinách – 15 až 20 % Hg^{2+} , 80 až 85 % Hg^0 . Jedná se o podíly Hg^{T} obvyklé pro většinu spalovacích zdrojů spalujících hnědá uhlí těžená v ČR s nízkým obsahem chloru a teplotou spalin pod 140 °C. Experimentální test byl řešen ve třech krocích, a to při měření bez dávkování reagentu a při dvou testech s reagentem dávkovaným do jímky.

V průběhu testů bylo dávkováno 2 x 100 ml reagentu, jeden test byl opakováním. Výsledky z pro-

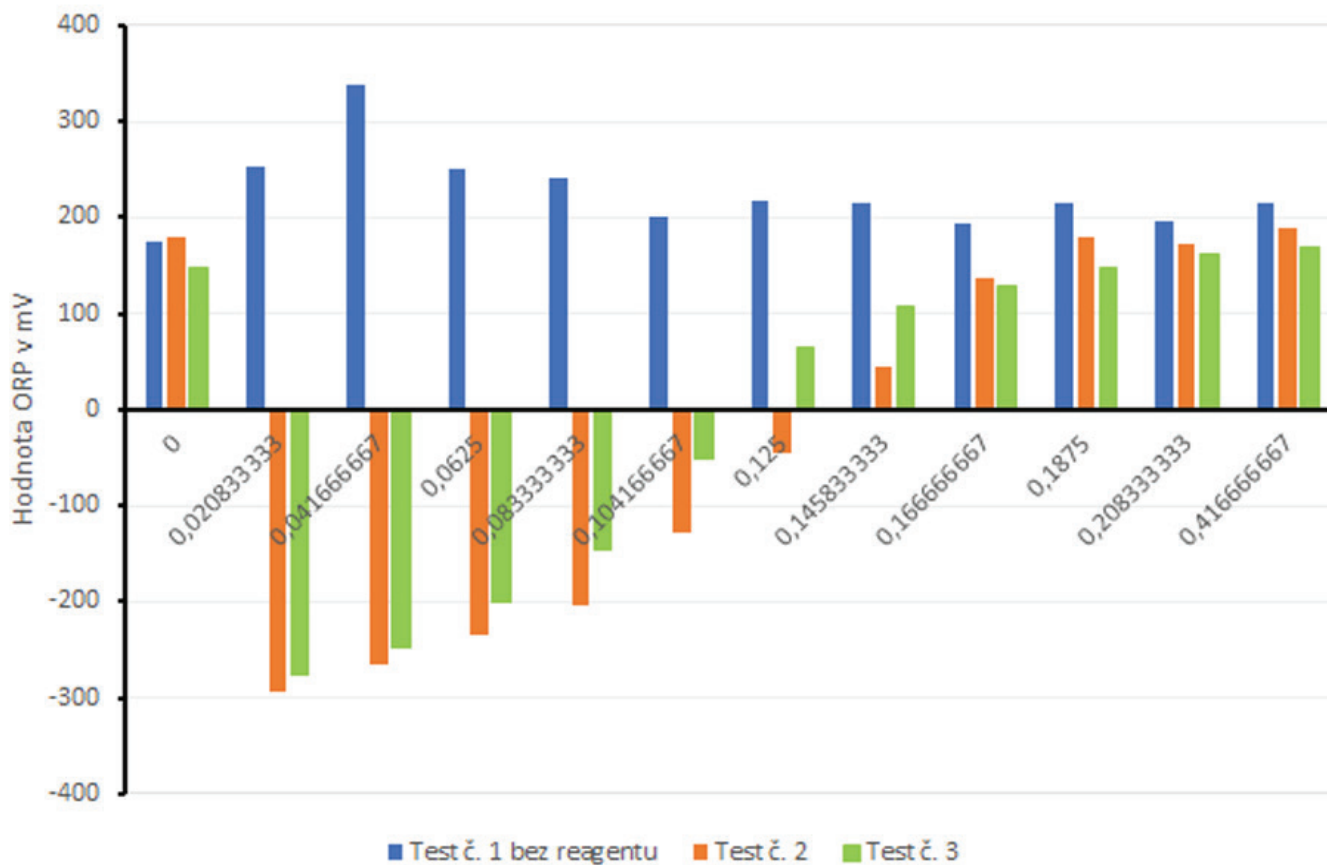
vedených testů ukazují účinnost vyšší než 70 % zachytu Hg. Daný reagent způsobil zachyt jednak oxidované Hg^{2+} , ale co je velice důležité a zřejmé, že došlo i k zachytu Hg^0 . Je pravděpodobné, že došlo k dooxidování volné formy Hg^0 v absorbéru. Výsledkem reakce je pevný nerozpustný HgS . Průběh experimentálních testů je graficky uveden v následujícím grafu.

Výsledky uvedené v grafu ukazují výrazný pokles koncentrace Hg^{T} po nadávkování reagentu na bázi Na_2S . Reakce v obou případech byla velice rychlá a došlo ke snížení obsahu rtuti ve spalinách až o 85 %. Jedná se o výrazný pokles. Z důvodu vsázkového režimu nebyly odebírány vzorky pro analýzy. V průběhu bylo měřeno pH a oxidačně redukční potenciál. Průběh oxidačně redukčního potenciálu je uveden v následujícím grafu.

Obr. 3: Graf koncentrace HgT v průběhu testu.



Obr. 4: Průběh oxidačně redukčního potenciálu v průběhu testů.



V průběhu testů bez dávkování bylo ORP průměrně 200 mV. V průběhu dávkování došlo v první fázi k výraznému poklesu, aby se pak ORP vrátilo na hodnoty kolem 200 mV. Snížení bylo dáno přebytkem reagentu v sádrovcové suspenzi. Na základě uvedených výsledků bylo přistoupeno k provedení testu na reálném absorbéru mokré metody instalovaném na zdroji ve Vřesové.

5.3 | TESTY NA REÁLNÉM ABSORBÉRU

Na základě výsledků z první fáze výzkumu, tedy pilotního experimentu, bylo přistoupeno k reálnému testu na absorbéru mokré metody odsíření spalin na zdroji ve Vřesové. Vybraný reagent se dával jednak jednorázově z důvodu snížení koncentrace kovů a polokovů v sádrovcové suspenzi, a následně kontinuálně v délce 6 dnů. Kontinuální dávkování bylo realizováno do sání cirkulačních čerpadel. Jedná se o nejvýhodnější místo z hlediska homogenizace reagentu v sádrovcové suspenzi. V průběhu testů byly odebírány vzorky paliv, vzorky suspenzí i procesních vod s následnou analýzou na obsah Hg, Fe, Ni a Mn. Koncentrace Hg^{T} obsažené ve spalinách byla měřena před absorbérem a za absorbérem kontinuálními analyzátoři plynné formy Hg^{T} .

Pro přehlednost obsahu článku a porovnání s experimentálním testem na pilotní jednotce jsou dále uvedeny jen výsledky měření koncentrace Hg^{T} ve spalinách, nejsou zde uvedeny výsledky analýz odebraných pevných a kapalných vzorků.

Výsledky testů prezentuje tab. 4, kde jsou uvedeny koncentrace Hg^{T} ve spalinách a množství dávky reagentu.

Výsledky změny účinnosti DeHg jsou uvedeny v následujícím grafu. Účinnost zachytu Hg byla počítána na základě měřené koncentrace Hg^{T} před

absorbérem a na výstupu z absorbéru mokré metody odsíření spalin.

Na základě uvedených výsledků, zejména změny účinnosti zachytu Hg v absorbéru mokré metody odsířování, lze konstatovat, že po zahájení dávkování reagentu na bázi sulfidu sodného došlo postupně k výraznému zvýšení účinnosti zachytu Hg, a to z průměrných 35 % až na maximální hodnotu více jak 70 %. Je nutné upozornit, že uvedená změna nastala velice pomalu. Pravděpodobnou příčinou bylo velké množství sádrovcové suspenze, velká akumulace kovů v sádrovcové suspenzi a také vyšší koncentrace popílku vstupujícího do absorbéru. Popílek je totiž zdrojem celé řady kovů, přičemž výstupní koncentrace TZL byla více než $100 \text{ mg/m}^3\text{N}$. Na popílků je vlivem nižší teploty spalin adsorbováno vyšší množství kovů, jež ovlivňují účinnost daného reagentu. Výrazný rozkmit účinnosti v závěru testů byl dán změnou paliva a najížděním dalších kotlů.

6 | ZÁVĚR

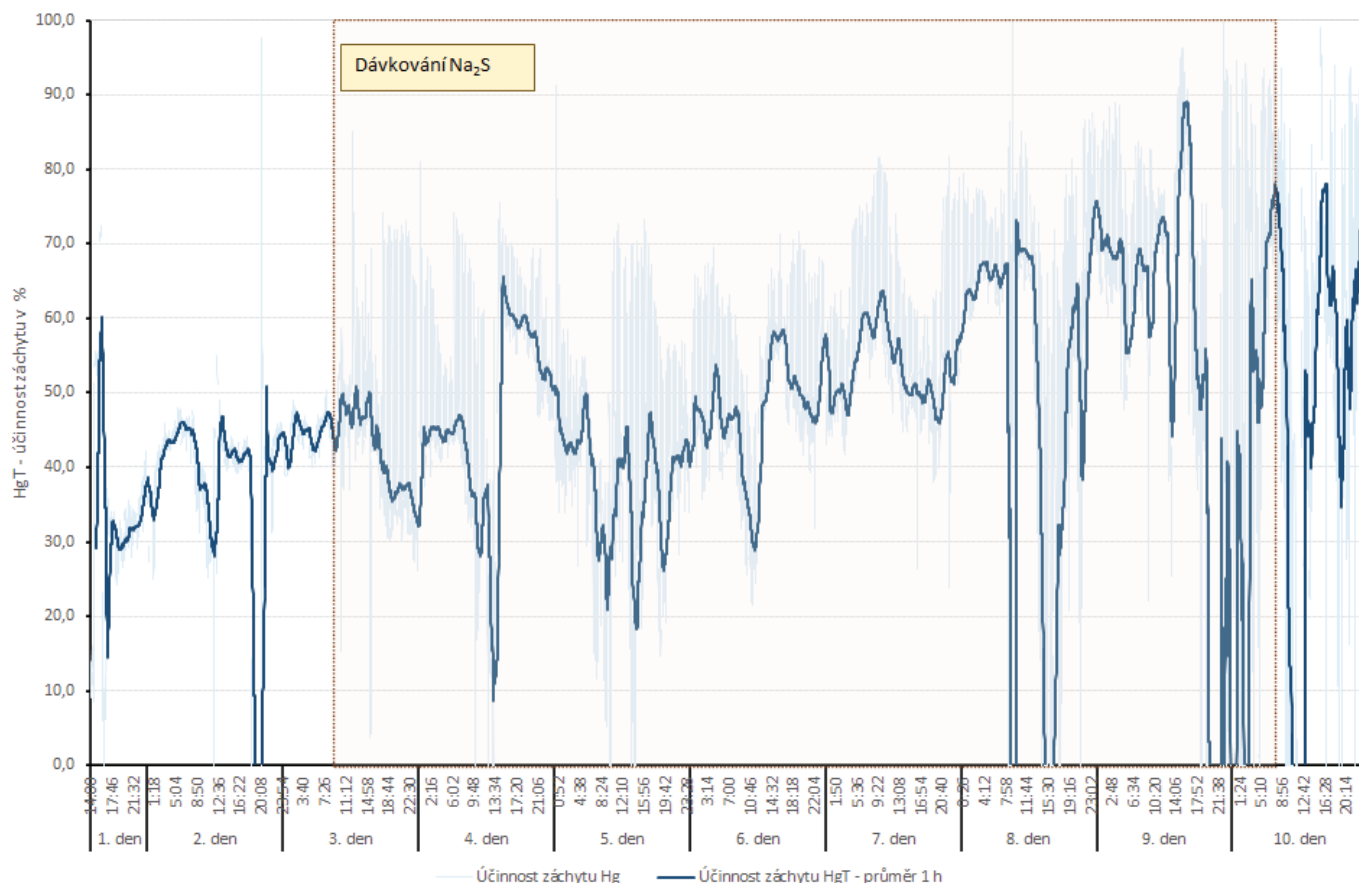
V článku jsou shrnuty základní poznatky z oblasti problematiky snižování emisí Hg, která se stala, díky novým emisním limitům platným od 08/2021, environmentálně aktuální. Před schválením emisních limitů se problematika Hg ve spalinách vzniklých po spálení pevných fosilních paliv v energetice řešila jen velice okrajově, resp. se koncentrace rtuti monitorovala pomocí jednorázových odběrů. Na základě toho bylo nutné začít, dá se říct, od základu. A to nejen v rámci validace metodiky měření plynné formy Hg^{T} ve spalinách pomocí kontinuálních přístrojů, ale i v rámci získání samotných znalostí o distribuci Hg v technologiích čištění spalin. Jak je vidět z výše uvedených dat, Hg je v palivu obsažena v širokém rozmezí od cca 0,1 do $0,6 \text{ mg/kg}_{\text{suš.}}$. Samotná

Tab. 4: Celkové koncentrace (Hg^{T}) ve spalinách před a za ABS s dávkovaným množstvím.

Datum	Před $\text{DeSOx Hg}^{\text{T}}$ [$\mu\text{g/m}^3\text{N}$]	Za $\text{DeSOx Hg}^{\text{T}}$ [$\mu\text{g/m}^3\text{N}$]	Účinnost zachytu Hg (%)	Jednorázová dávka [m^3/min]	Dávka – kontinuální [m^3/min]	pH č. 1	pH č. 2	Hustota [kg/m^3]
1. den	25,8	16,3	36,8			5,0	5,0	1120,9
2. den	28,7	16,7	41,9			5,0	5,0	1116,7
3. den	33,4	18,8	43,8	0,3	0,0054	5,0	5,0	1122,0
4. den	37,8	19,6	48,0	0,3	0,0025	5,0	5,0	1116,7
5. den	13,8	8,2	40,4		0,0025	5,0	5,0	1120,6
6. den	18,5	9,5	48,8		0,0025	5,0	5,0	1119,0
7. den	18,8	8,6	54,5		0,0025	5,0	5,0	1125,3
8. den	81,2	21,0	74,1		0,0036	5,0	5,0	1137,4
9. den	20,9	5,9	71,7	0,3	0,0044	4,9	4,9	1114,9
10. den	9,4	3,5	62,8		0,0167	4,9	4,9	1122,4

Pozn.: normálové podmínky – 0°C , $p = 101\,325 \text{ Pa}$ a referenční obsah kyslíku 6 %.

Obr. 5: Graf koncentrace účinnosti záchytu.



distribuce Hg a koncentrace Hg^T ve spalínách je silně ovlivněna mnoha parametry a je velice individuální, což znamená, že co spalovací zdroj, to jiná distribuce Hg a i jiná koncentrace Hg^T ve spalínách.

Hlavním cílem výzkumu popsaného v článku bylo provedení experimentálních testů s dávkováním reagentu na bázi sulfidu sodného do pilotní jednotky modelující podmínky v mokré metodě odsíření spalin a následně s dávkováním do reálného absorbéru mokré metody odsíření spalin na zdroji ve Vřesové. Výsledkem první fáze testů na pilotním zařízení bylo snížení celkové Hg^T obsažené ve spalínách až o 85 %. Na základě výsledku na pilotním zařízení, a tedy ověření výsledků provedených v Polsku [14], bylo přistoupeno k provedení reálného testu na absorbéru mokré metody. Reagent byl dávkován v jednorázové dávce i kontinuální dávce. Výsledkem aplikace reagentu na bázi sulfidu sodného bylo zvýšení průměrné účinnosti záchytu Hg v absorbéru mokré metody o více než 40 % oproti běžné účinnosti záchytu, tedy z průměrných 30 % na maximálních 70 %.

Výsledky jednoznačně potvrdily vhodnost provedení výzkumu prvotně na pilotní jednotce a následně v reálném zařízení.

Celkově je nutné brát na zřetel to, že absorbér má velkou akumulární schopnost a zvyšování účin-

nosti bylo dosahováno s relativně pomalým náběhem. Pro rychlou reakci systému demerkurizace na špičkové výkyvy v koncentraci Hg ve spalínách vstupujících do odsíření aplikovaný sorbent zřejmě nebude stačit.

Při aplikaci reagentu, jako opatření DeHg, by bylo vhodné jeho účinek kombinovat s další technologií demerkurizace s rychlejší odezvou, tj. např. s technologií dávkování oxidantů do paliva či dávkováním pevných sorbentů do spalin před elektrostatickým odlučovačem popílku pro eliminaci krátkodobých výkyvů (špiček) v koncentraci Hg ve spalínách způsobených změnou obsahu Hg ve vsázkovém uhlí. Uvedené opatření pak bude aplikováno pouze pro vykrytí výrazných nárazových zvýšení Hg^T ve spalínách s ohledem na provozní náklady.

V rámci výzkumu bylo dosaženo pozitivních výsledků s potenciálem dalšího výzkumu, vývoje a optimalizace systému, jenž bude probíhat v rámci nového výzkumného projektu pod Technologickou agenturou ČR pod názvem „Výzkum distribuce Hg v mokré metodě odsíření spalin“, číslo TK04020181.

LITERATURA

- [1] NRIAGU, J.O., PACYNA, J.M.: Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* [online]. 1988, 333(6169), 134-139 [cit. 2023-04-06]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/333134a0
- [2] Basic Information about Mercury. In: U.S. Environmental Protection Agency [online]. Washington [cit. 2023-04-15]. Dostupné z: <https://www.epa.gov/mercury/basic-information-about-mercury>
- [3] Prováděcí rozhodnutí Komise (EU) 2017/1442. In: . Brusel, 2017, C(2017) 5225
- [4] PÁCHOVÁ, H.: Stopové a minoritní prvky v uhlí a metody výzkumu. Praha, 2016. Bakalářská práce. Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta
- [5] Vývoj poloprodučního zařízení pro monitoring snižování emisí Hg z velkých a středních energetických zdrojů. Praha, 2017. Projekt výzkumu a vývoje. TAČR TAO4020723
- [6] PILAR, L., BOROVEC K., SZELIGA, Z., GÓRECKI, J.: Mercury emission from three lignite-fired power plants in the Czech Republic. *Fuel Processing Technology* [online]. 2021, 212 [cit. 2023-01-11]. ISSN 03783820. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuproc.2020.106628
- [7] FAN, XIAOPENG, CAITING LI, GUANGMING ZENG, ZHAO GAO, LING CHEN, WEI ZHANG A HONGLIANG GAO: Removal of Gas-Phase Element Mercury by Activated Carbon Fiber Impregnated with CeO₂. *Energy & Fuels* [online]. 2010, 24(8), 4250-4254 [cit. 2023-04-15]. ISSN 0887-0624. Dostupné z: doi:10.1021/ef100377f
- [8] GALBREATH, K.C., ZYGARLICHE, CH.J.: Mercury transformations in coal combustion flue gas. *Fuel Processing Technology* [online]. 2000, 65-66, 289-310 [cit. 2023-04-15]. ISSN 03783820. Dostupné z: doi:10.1016/S0378-3820(99)00102-2
- [9] PAVLISH, J.H., SONDRAL, E.A., MANN, M.D., OLSON, E.S., GALBREATH, K.C., LAUDAL, D.L. BENSON, S.A.: Status review of mercury control options for coal-fired power plants. *Fuel Processing Technology* [online]. 2003, 82(2-3), 89-165 [cit. 2023-04-15]. ISSN 03783820. Dostupné z: doi:10.1016/S0378-3820(03)00059-6
- [10] STERGARŠEK, A., HORVAT, M., KOTNIK, J. et al.: The role of flue gas desulphurisation in mercury speciation and distribution in a lignite burning power plant. *Fuel* [online]. 2008, 87(17-18), 3504-3512 [cit. 2023-04-15]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2008.06.003
- [11] CARPI, A.: Mercury from combustion sources: A review of the chemical species emitted and their transport in the atmosphere. *Water, Air, and Soil Pollution* [online]. 1997, 98(3-4), 241-254 [cit. 2023-04-15]. ISSN 0049-6979. Dostupné z: doi:10.1007/BF02047037
- [12] PILAŘ, L., BOROVEC, K., KŮS, P., SKALA, M.: Výzkum sorbentů využitelných pro snížení koncentrace Hg ve spalínách vzniklých spalováním hnědých uhlí a alternativních paliv. In: All for power [online]. [cit. 2023-04-15]. Dostupné z: <https://allforpower.cz/uhelna-energetika/vyzkum-sorbentu-vyuzitelných-pro-snížení-koncentrace-hg-ve-spalinách-vzniklých-spalováním-hnědých-uhlí-a-alternativních-paliv-407>
- [13] Snížení koncentrací Hg, HCl a HF z velkých průmyslových zdrojů: TK 01020101. Projekt pod TAČR
- [14] ŁUSZKIEWICZ, D., JEĐRUSI, M., ŚWIERCZOK, A., KOBYLAŃSKA-PAWLISZ, M.: Effect of addition of sulphide based additive to WFGD slurry on mercury removal from flue gas, 2023, *Energy*, 270 (2023) 126953