

Wpływ instalacji do ograniczania emisji rtęci w spalinach na jakość UPS

Popioły produkowane w energetyce muszą spełniać szereg wymagań, gdzie najważniejsze to:

- **Bezzapachowość**
- **Nietoksyczność**
- **Odpowiednia granulacja**
- **Wygląd fizyczny (kształt, porowatość, powierzchnia... itd.)**
- **Skład chemiczny**
- **Inne własności (puculanowość, mikrosfery... itd.)**



Techniki oczyszczania spalin:

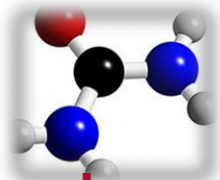
- **de-NO_x – PM, SNCR, SCR**
- **de-SO_x – mokre, suche, półsuche odsiarczanie**



r.

	DIAGNOZA I MODELOWANIE	NORMALIZACJA	PROJEKTOWANIE	TECHNOLOGIE	ZAMÓWIENIA PUBLICZNE	WYDOBYCIE	WYTWARZANIE	KONSUMPCJA	ODZYSK
PRAWO	<ul style="list-style-type: none"> identyfikacja obszarów GOZ wskazanie barier dla GOZ i metod ich usuwania 	<ul style="list-style-type: none"> normy techniczne i produktowe w GOZ rozszerzona odpowiedzialność za produkt kryteria ustania statusu odpadów REACH 	<ul style="list-style-type: none"> cele ochrony zasobów wskaźniki antropogeniczności kryteria dla branż, wytwórców i produktów 	<ul style="list-style-type: none"> projektowanie zgodne z celami GOZ 	<ul style="list-style-type: none"> weryfikacja zamówień w ramach GOZ określenie celów dla GOZ i sposobów ich wdrażania 	<ul style="list-style-type: none"> standardy wydobycia normy produktowe cele ochrony 	<ul style="list-style-type: none"> normy technologiczne normy techniczne wdrożenie wskaźników antropogeniczności cele ochrony 	<ul style="list-style-type: none"> regulacje dla korzystania z zasobów pierwotnych i wtórnych wskaźniki odzysku cele ochrony 	<ul style="list-style-type: none"> normy produktowe i technologiczne kryteria ustania statusu odpadów pierwszeństwo dla wtórnych cele ochrony
GOSPODARKA	<ul style="list-style-type: none"> walidacja obszarów i sposobów interwencji wskazanie celów produktowych, branżowych i krajowych 	<ul style="list-style-type: none"> pozytywne i negatywne stymulacje finansowe wdrożenie norm do praktyki gospodarczej 	<ul style="list-style-type: none"> pozytywne i negatywne stymulacje finansowe bazy danych zasobów antropogenicznych ślady środowiskowe produktów 	<ul style="list-style-type: none"> wdrażanie pierwszeństwa dla wtórnych regionalne optymalizacje i przetwarzanie odpadów do produktów 	<ul style="list-style-type: none"> przygotowanie gospodarki co do zasobów i technologii ślady środowiskowe produktów 	<ul style="list-style-type: none"> pozytywne i negatywne stymulacje finansowe pełna analiza kosztów wydobycia i rekułtywacji wyrobisk 	<ul style="list-style-type: none"> pozytywne i negatywne stymulacje finansowe optymalizacje i innowacje w wytwarzaniu 	<ul style="list-style-type: none"> pozytywne i negatywne stymulacje finansowe rozszerzona odpowiedzialność za produkt 	<ul style="list-style-type: none"> uzdatnianie odpadu do produktu wskaźniki antropogeniczności pozytywne i negatywne stymulacje finansowe wdrażanie pierwszeństwa dla wtórnych
KOMUNIKACJA	<ul style="list-style-type: none"> określenie partnerów i zasad współpracy mapa drogowa GOZ dla Polski 	<ul style="list-style-type: none"> upowszechnianie aktualizacja normalizacji wśród projektantów edukacja i komunikacja w zakresie normalizacji GOZ 	<ul style="list-style-type: none"> oznakowanie upowszechnianie aktualizacja i normalizacja wśród projektantów i wykonawców 	<ul style="list-style-type: none"> upowszechnianie technologii GOZ edukacja w zakresie optymalizacji i technologii 	<ul style="list-style-type: none"> powszechna komunikacja w zakresie zamówień publicznych w GOZ 	<ul style="list-style-type: none"> edukacja i upowszechnianie w zakresie ochrony zasobów i kosztów wydobycia 	<ul style="list-style-type: none"> edukacja i upowszechnianie w zakresie ochrony publicznych i kosztów wytwarzania 	<ul style="list-style-type: none"> edukacja i upowszechnianie oznakowanie marketing 	<ul style="list-style-type: none"> edukacja i upowszechnianie w zakresie odzysku bazy danych dotyczących odzysku

Mocznik



Kocioł

Szlakowanie
przegrzewaczy

Ulot NH₃

Węgiel

Węgiel

Powietrze

Powietrze

Podgrzewacz
powietrza

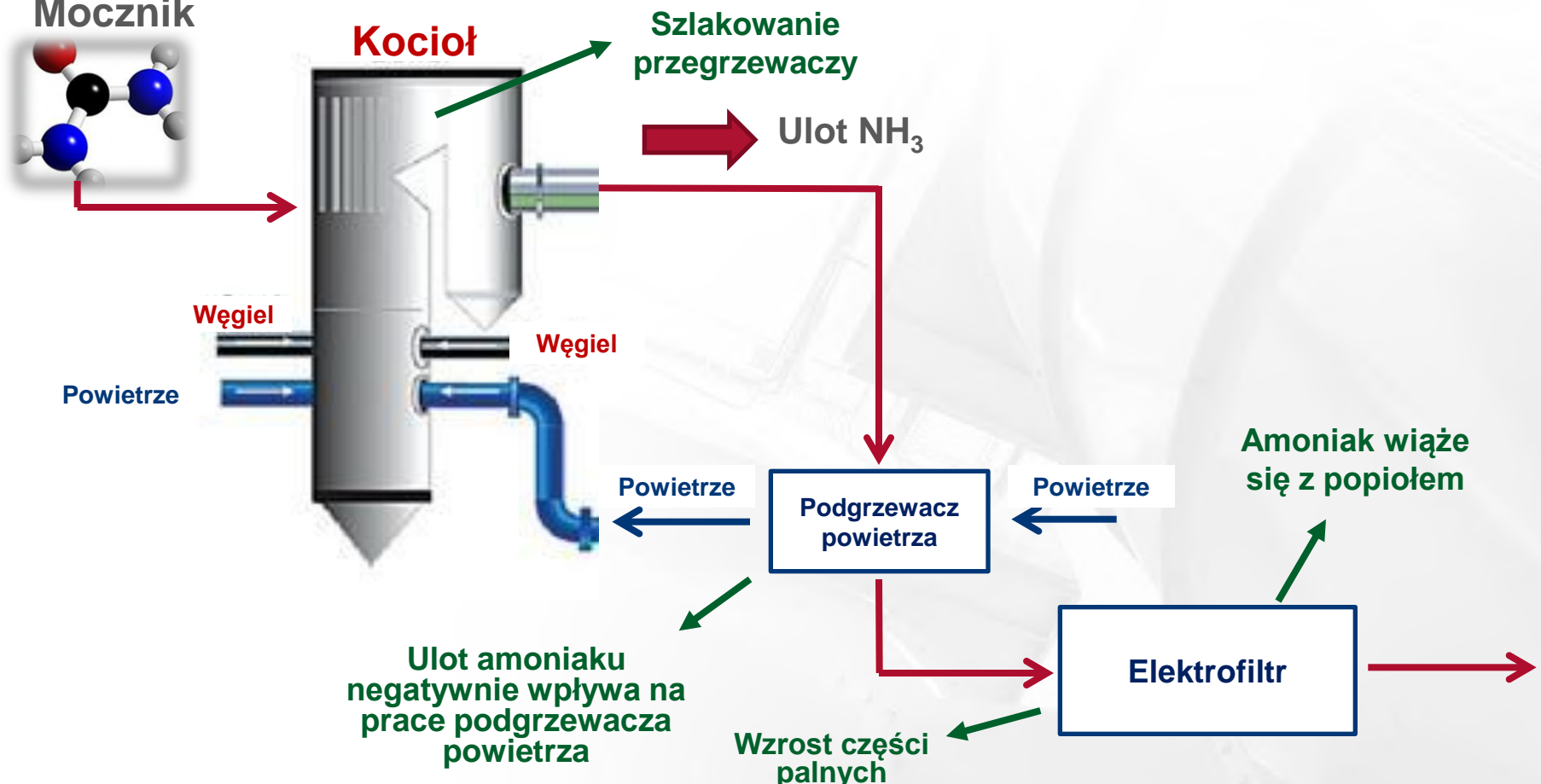
Powietrze

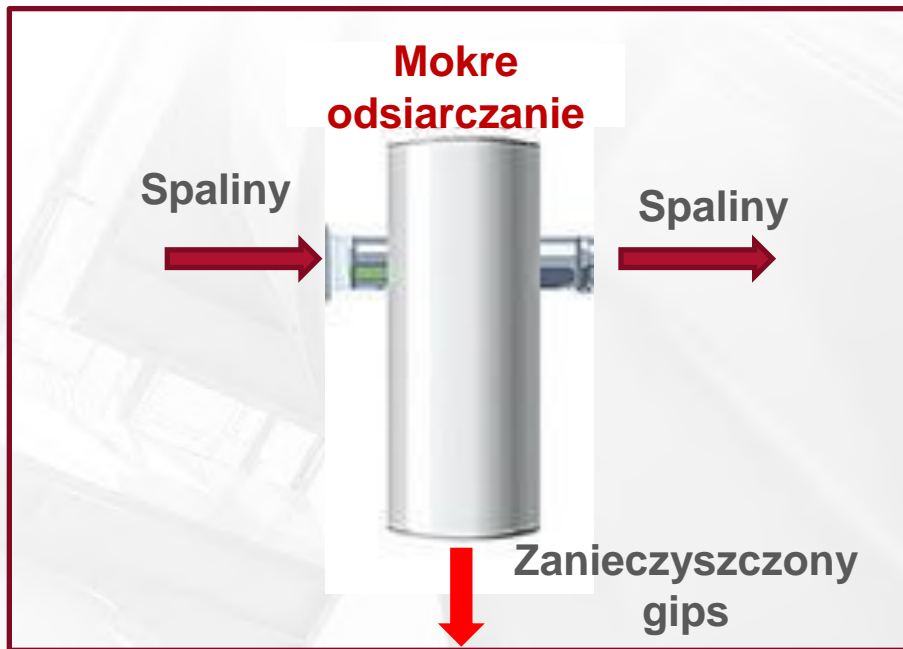
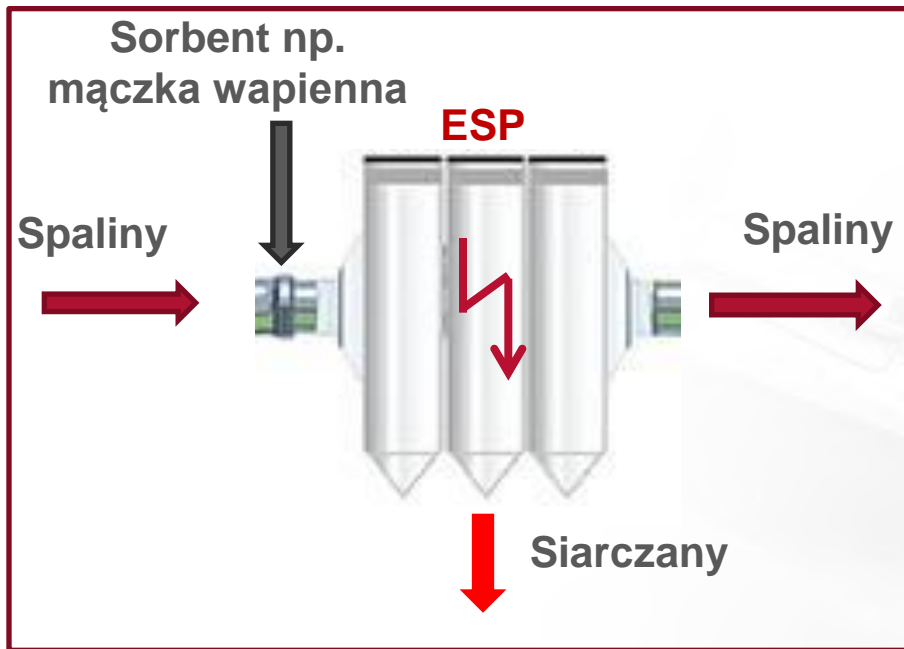
Amoniak wiąże
się z popiołem

Ulot amoniaku
negatywnie wpływa
na pracę podgrzewacza
powietrza

Wzrost części
palnych

Elektrofiltr





Rtęć – co nas czeka!

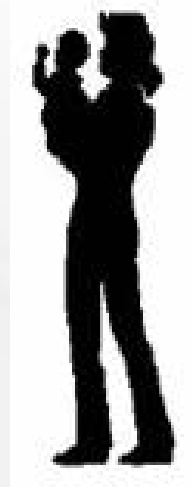
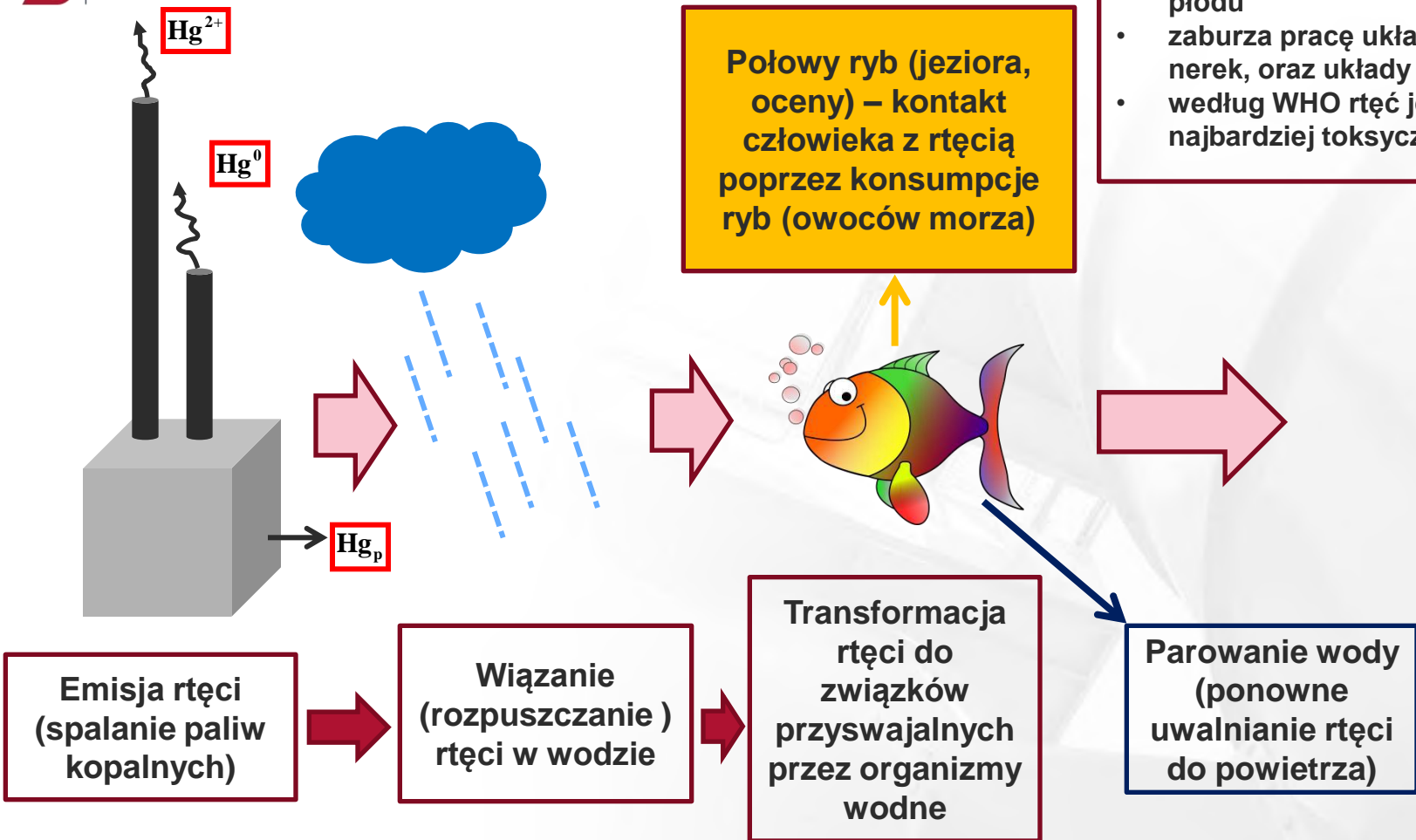
MWt		AELs ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)			
		Hg			
		Kamienny		Brunatny	
		Nowe	Stare	Nowe	Stare
<300	Limity	<1-3	<1-9	<1-5	<1-10
>300	Limity	<1-2	<1-4	<1-4	<1-7

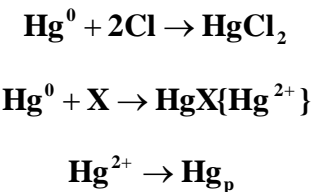
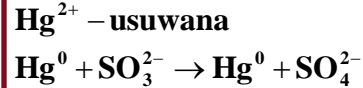
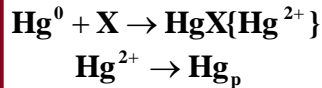
Limity: $1\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

Spodziewane problemy przy spalaniu węgla brunatnego

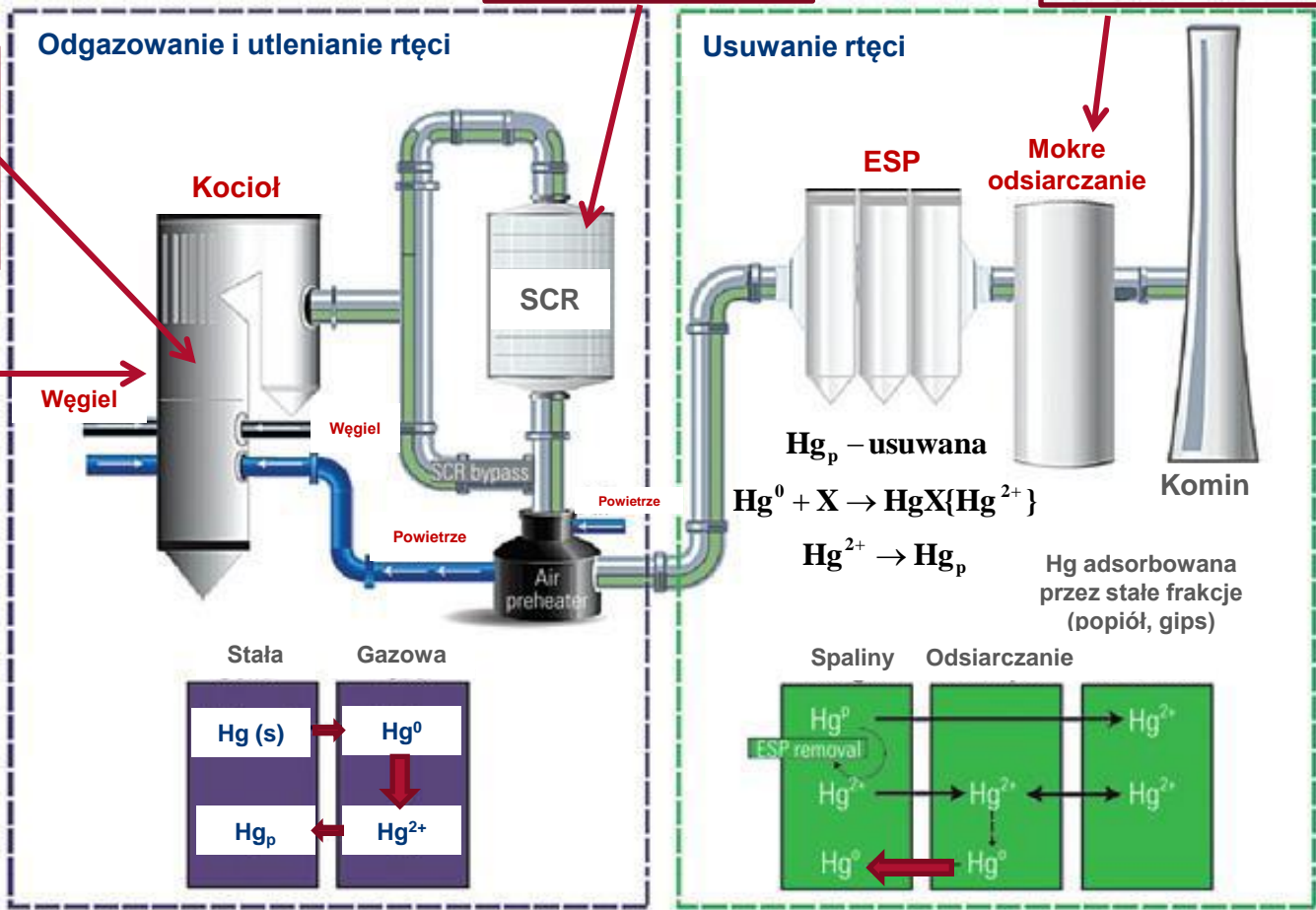
Rtęć

- rtęci wpływa negatywnie na rozwój płodu
- zaburza pracę układu nerwowego, nerek, oraz układy trawiennego
- według WHO rtęć jedną z 10 najbardziej toksycznych substancji



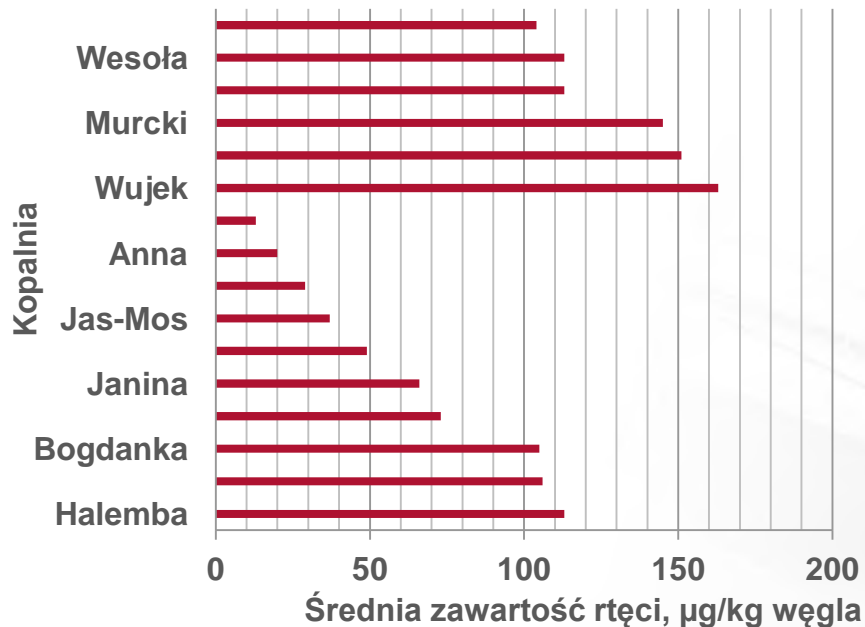


Fluorowce:
Chlor
Brom
Jod
Fluor

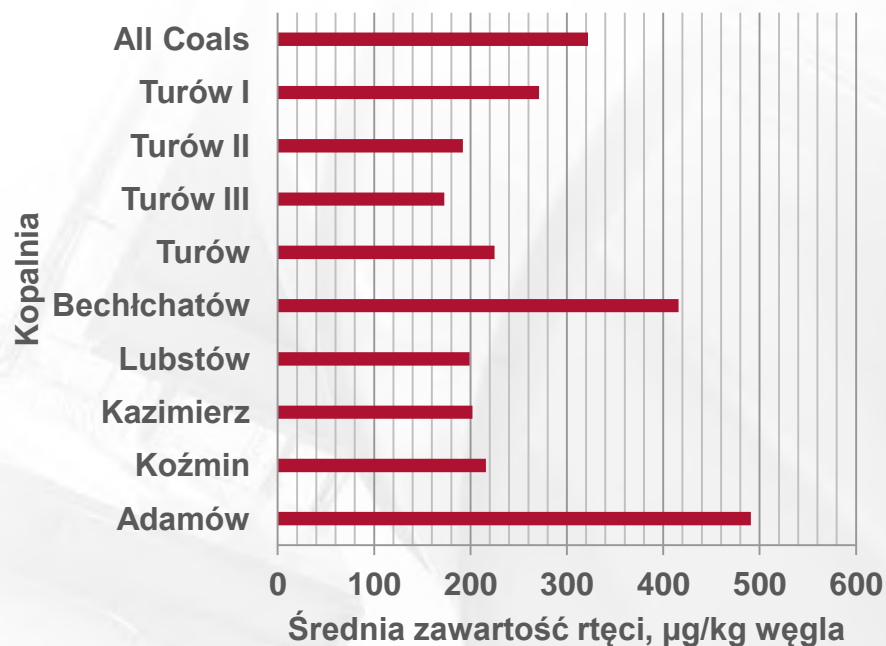


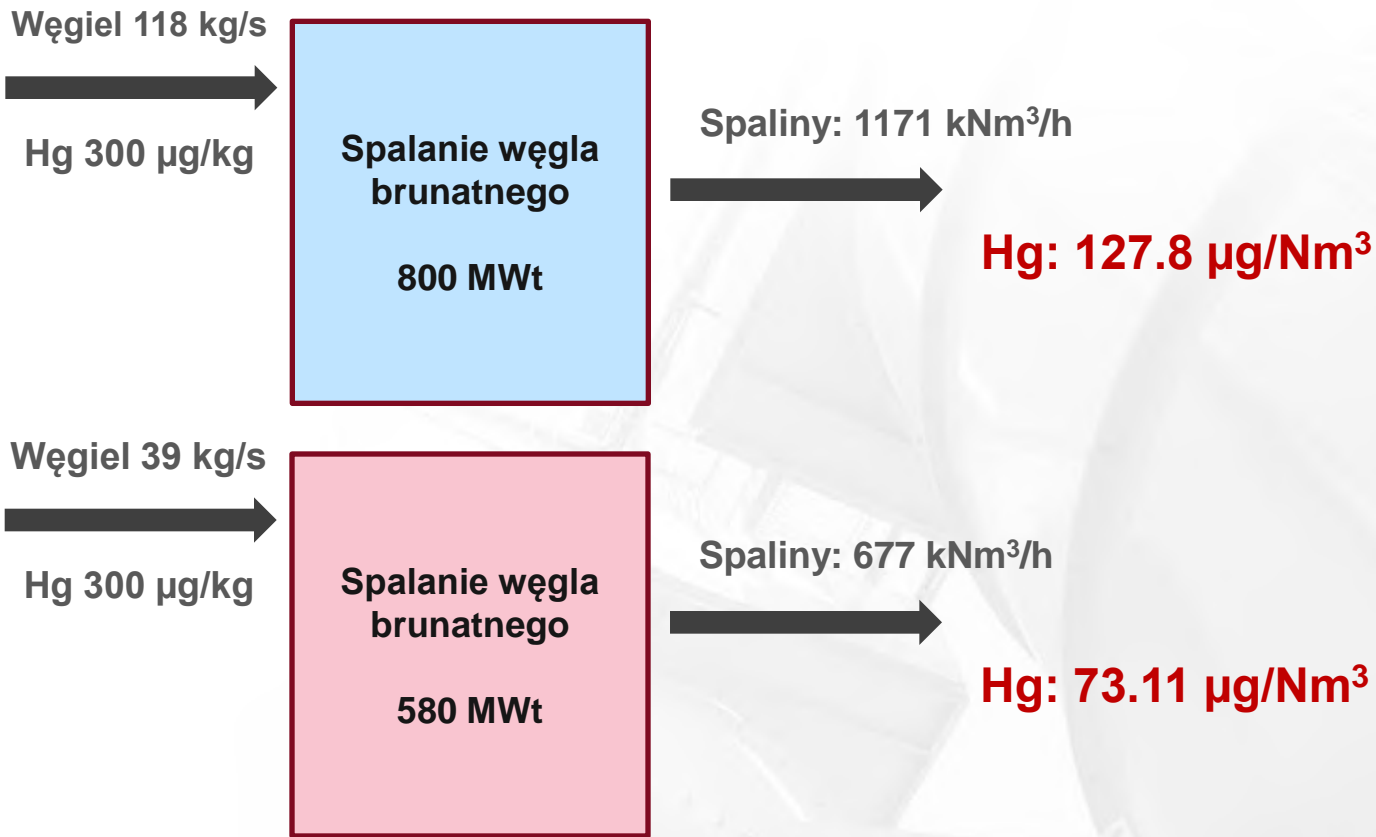
Emisja wtórna

Węgiel kamienny



Węgiel brunatny





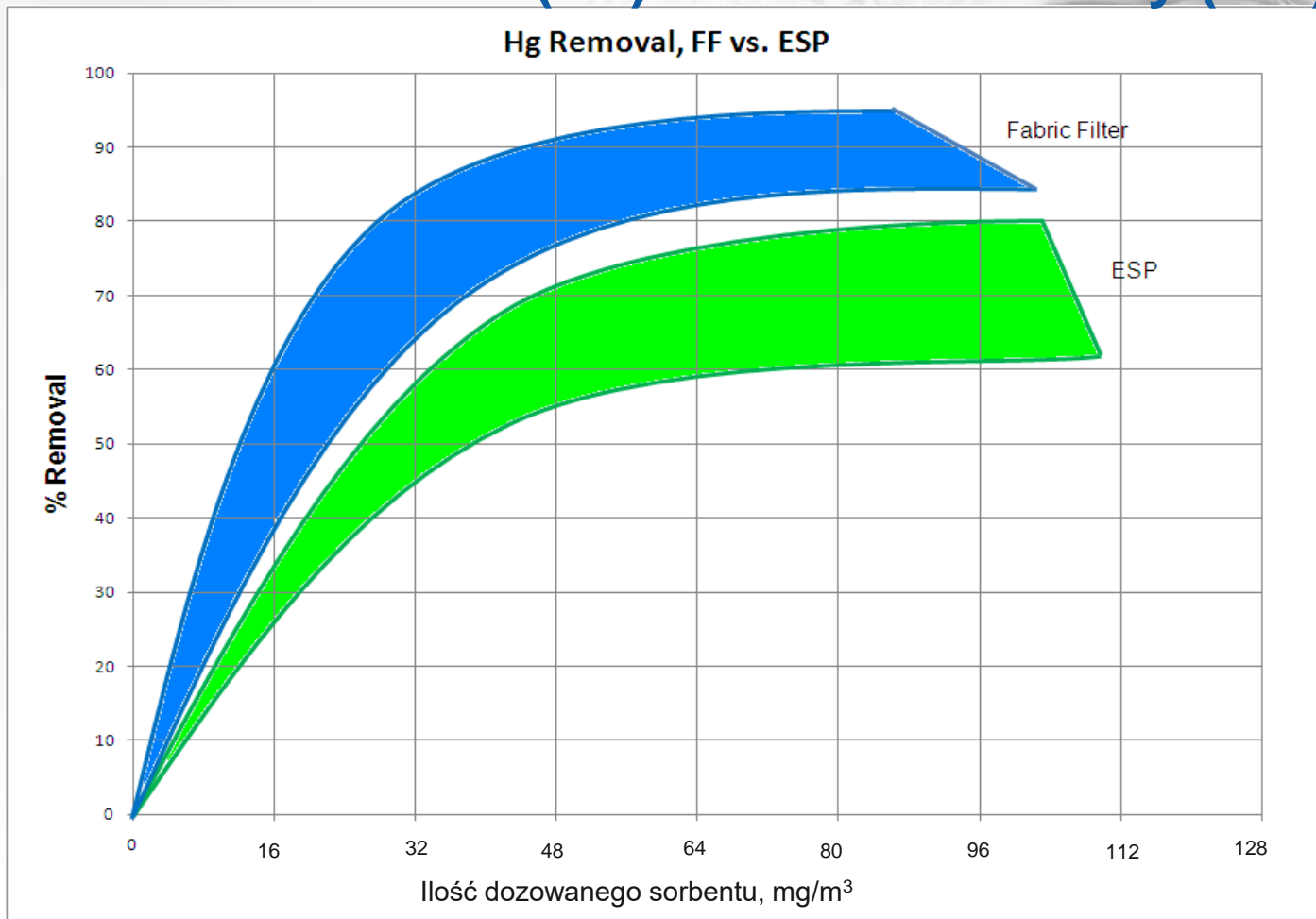
Ograniczenie emisji rtęci - fakty

- **Metody selektywnej redukcji NO_x (SCR): katalizator promuje utlenianie rtęci elementarnej (Hg⁺²: 70%)**
- **Elektrofiltr oraz filtry workowe pozwalają na wychwyt 99% rtęci zaadsorbowanej przez popiół Hg_p**
- **Mokre odsiarczanie – redukcja Hg⁺² (60%)**
- **Obecność SO₂ oraz NO w spalinach prowadzi do spowolnienia reakcji utleniania rtęci elementarnej Hg⁰**
- **W zakresie 100°C – 300°C reakcje heterogeniczne promują utlenianie Hg⁰ oraz wpływają na proces adsorpcji Hg⁺² przez popiół lotny**
- **Obecność chloru w węglu promuje utlenianie Hg⁰ – reakcje homogeniczne oraz heterogeniczne kontrolowane szybkością reakcji**
- **Przykładowy podział emitowanej rtęci w kotle pyłowym: 56% Hg⁰, 34% Hg⁺², 10% Hg_p**

Elektrofiltr (EF) oraz filtr workowy (FW)

- 99% Hg_p usuwane w EF
- Nieznaczna część Hg⁺² może zostać zaadsorbowana przez popiół lotny i usunięta w EF
- Możliwość adsorpcji Hg⁺² zależy od udziału niespalonego węgla w popiele lotnym
- Powierzchnia popiołu, porowatość, skład wpływa na proces wychwytu rtęci w EF
- W EF występuje zjawisko wewnętrznej konwersji Hg⁰ do Hg⁺²
- **reakcje heterogeniczne prowadzą do ponownej konwersji** rtęci elementarnej do utlenionej w temperaturze 150-200°C

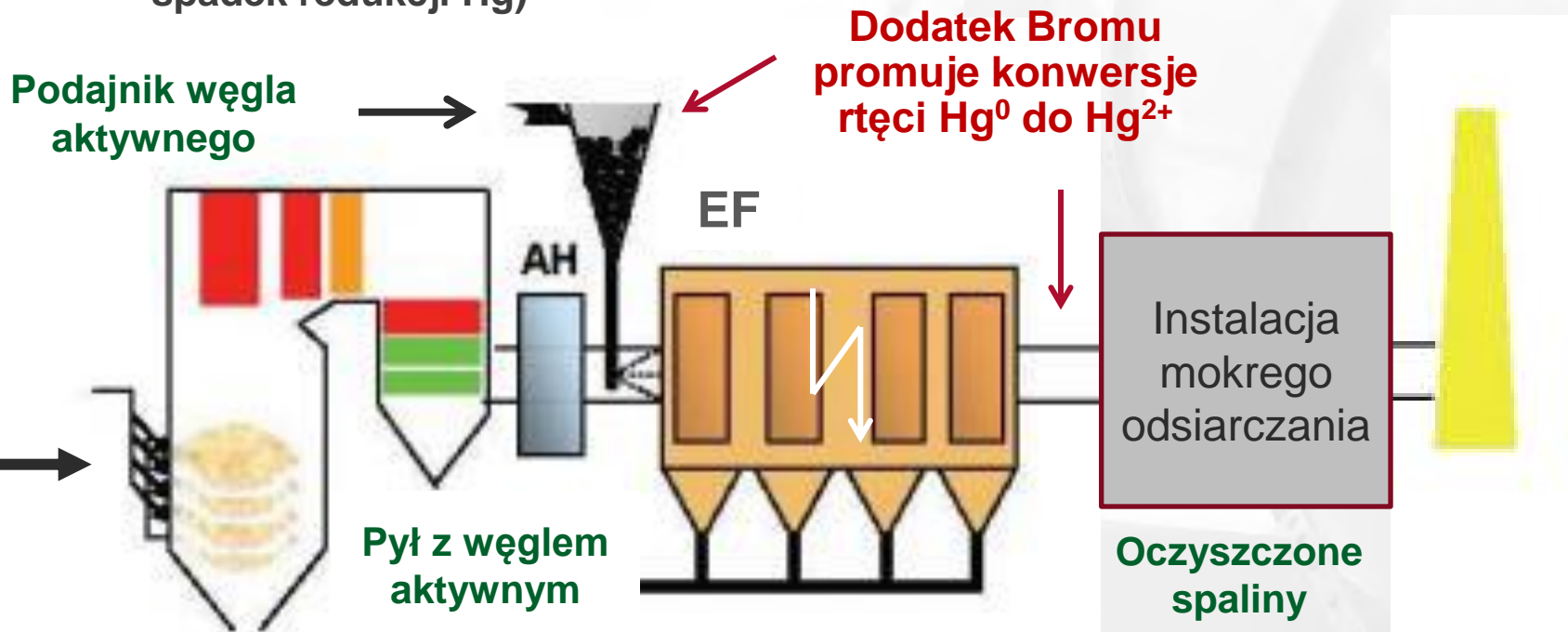
Elektrofiltr (EF) oraz filtr workowy (FW)





Redukcja rtęci przez podawanie węgla aktywnego (ACSI)

- używany do kontroli emisji rtęci w kotłach węglowych
- proces redukcji poprzez adsorpcję rtęci gazowej na powierzchni węgla aktywnego
- zaadsorbowana rtęć usuwana w elektrofiltrze
- wpływ związków HCl na efektywność adsorpcji rtęci (wzrost HCl powoduje spadek redukcji Hg)



Co wpływa na efektywność sorpcji Hg

Powierzchnia
cząstki

Rozkład cząstek
podawanych do
kanału spalinowego

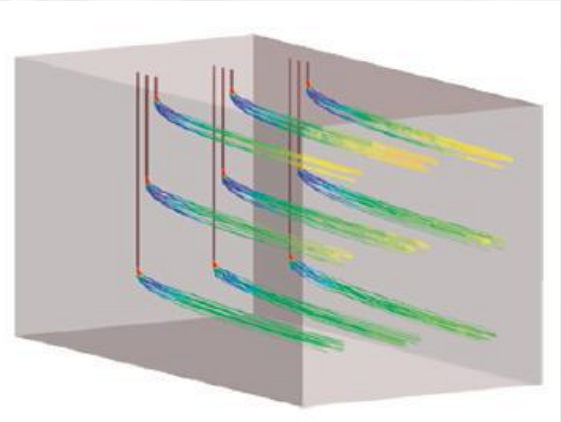
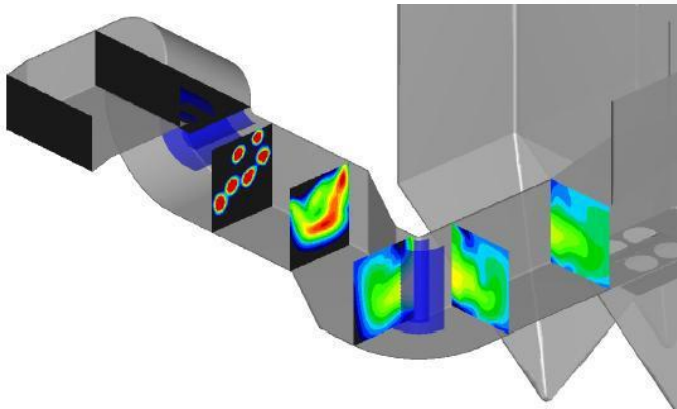
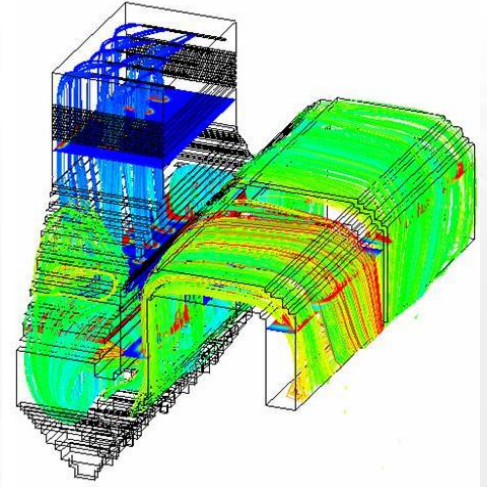


Porowatość

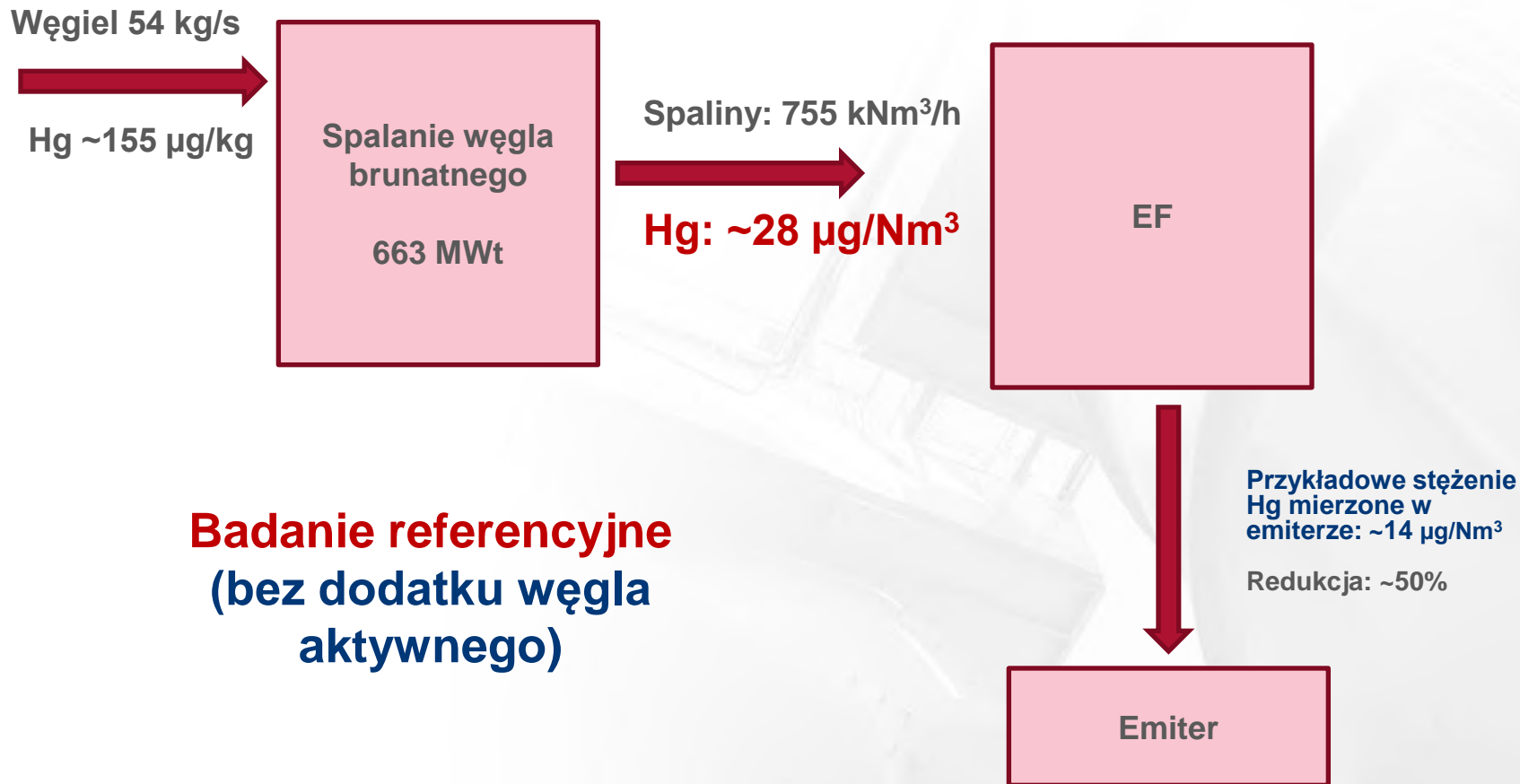
Własności węgla aktywnego zależą od:

- temperatury (powyżej 170°C gwałtowne spadek efektywności)
- koncentracji Hg w spalinach
- różne dla Hg^{2+} oraz Hg^0
- koncentracji SO_3

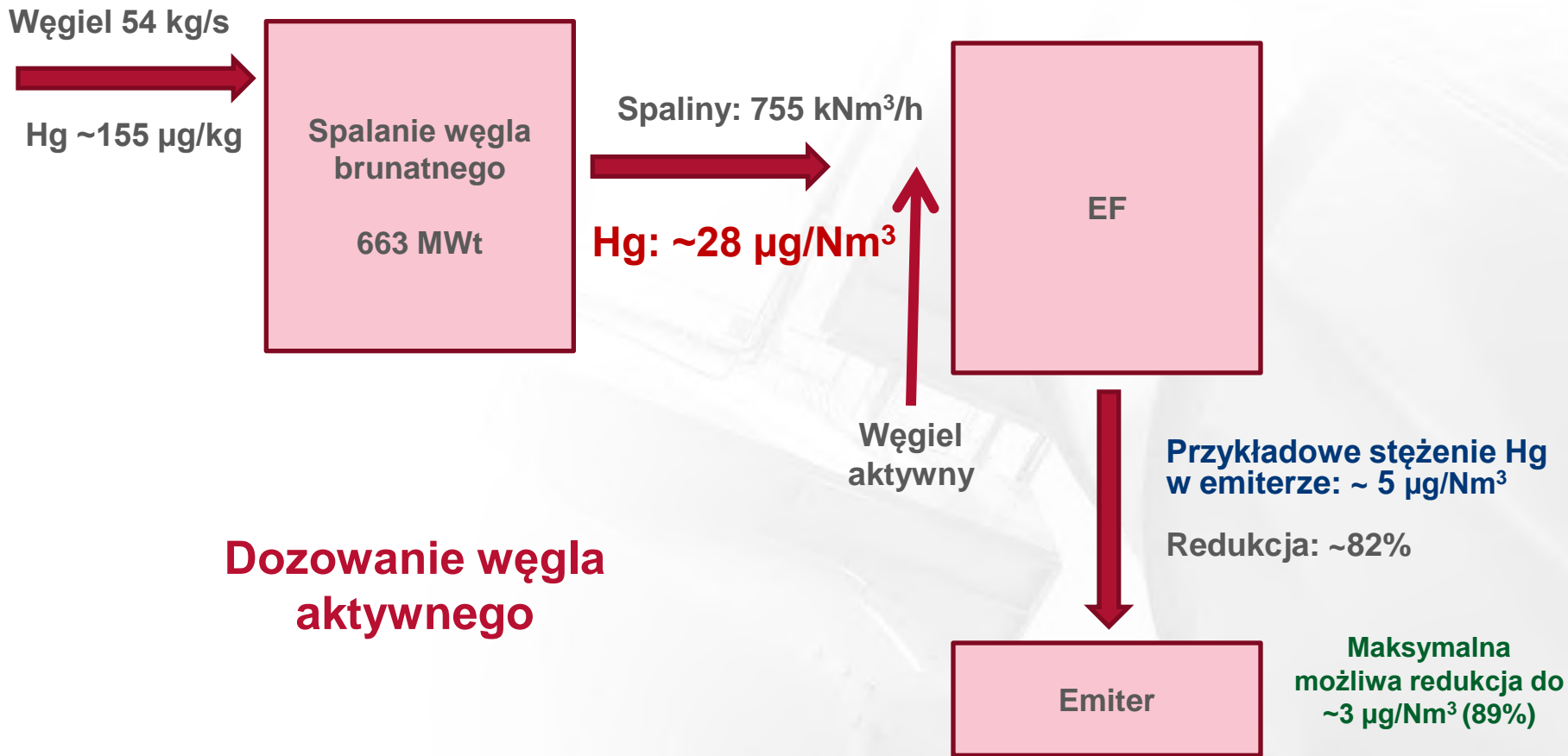
- *Wykorzystanie zaawansowanych modeli obliczeniowych*
- *Wskazanie optymalnego punktu wtrysku węgla aktywnego*
- *Optymalizacja dystrybutora węgla w kanale spalinowym*
- *Zwiększenie efektywności wychwytu rtęci*



Usuwanie rtęci poprzez podawanie węgla aktywnego



Usuwanie rtęci poprzez podawanie węgla aktywnego



Jednostka o mocy cieplnej: 280 MWt

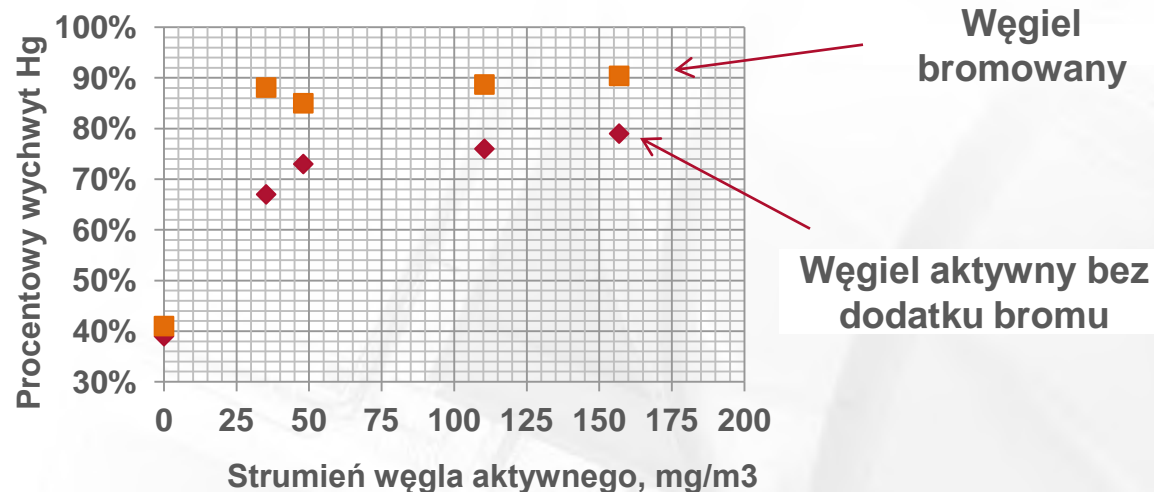
Wychwył wyłącznie przez popiół lotny

	Udział Hg w spalinach przed ESP, $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 6%O ₂	Udział Hg w spalinach za ESP, $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 6%O ₂	Wychwył Hg przez popiół lotny
	4.22	2.57	39%
	4.27	2.61	39%
	3.83	2.28	40%
ŚREDNIA	4.11	2.49	39%

- EF wlot: 15.2 – 18.9 g/Nm³
- EF wylot: 30 – 50 mg/Nm³
- EF: wychwył pyłów: 99%
- C/ASH: 5.1%
- **Średnia zawartość Hg w węglu: 64.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$**

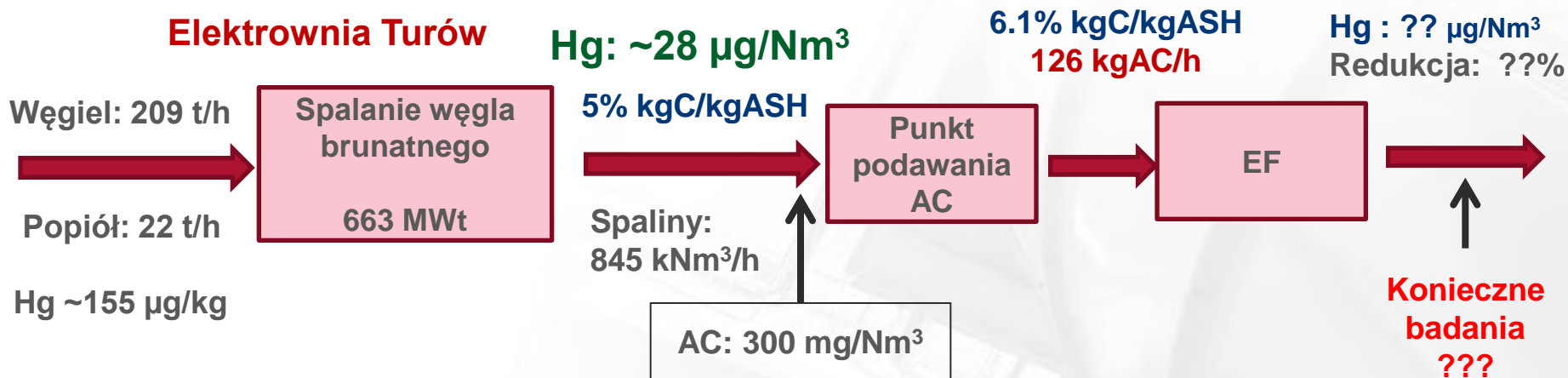
Usuwanie rtęci poprzez podawanie węgla aktywnego

Jednostka o mocy cieplnej: 280 MWt



Strumień objętościowy podawanego węgla aktywnego, mg/m ³	0	35.2	48	110.4	156.8
Udział Hg w spalinach przed ESP, µg/Nm ³ 6%O ₂	4.64	4.82	4.51	4.45	4.75
Udział Hg w spalinach za ESP, µg/Nm ³ 6%O ₂	2.72	0.55	0.69	0.52	0.44
Efektywność ESP, %	41%	88%	85%	89%	90%

- węgiel aktywny prowadzi do wzrostu udziału pierwiastka C w popiele lotnym



- obecność węgla aktywnego w popiele może prowadzić do jego wykluczenia z dalszej sprzedaży
- małe cząstki oraz słaba podatność na elektryzowanie może prowadzić do zwiększenia zapylenia spalin

Podsumowanie: wpływ instalacji ACSI na UPS

- duża koncentracja pierwiastka C, podnosi ryzyko eksplozji (dla węgla brunatnych konieczność stosowania dużych ilości węgla aktywnego)
- w przypadku spalania węgla brunatnych, tworzące się wolne związki chloru wpływają na ograniczenie możliwości redukcji rtęci przez węgiel aktywny
- **elektrownia będzie ponieść dodatkowe koszt związane z składowaniem popiołu oraz częstym czyszczeniem EF, a także podniesie się zużycie energii własnej przez elektrownię**
- w sytuacji gdy popiół traktowany jako produkt handlowy konieczna jest budowa instalacji wychwytu C
- **efektywność redukcji rtęci silnie zależy od rodzaju spalanego paliwa oraz temperatury spalin**

Alternatywa: Moduły GORE



- **Brak wtrysku sorbentu**
 - brak wpływu na parametry popiołu lotnego
 - **brak wpływu na emisje pyłów**
 - znacząco mniejsza ilość odpadów stałych w porównaniu do technologii podawania węgla aktywnego
- Wytrącanie rtęci elementarnej (pierwiastkowej) bez konieczności stosowania czynników utleniających
- **Brak emisji wtórnej (redukcja rtęci elementarnej)**
- **Alternatywa dla węgla aktywnego**
 - Małe spadki ciśnienia (1" – 2" H₂O – **250-500 Pa**)
 - Brak konieczności kondycjonowania spalin
 - Łatwy montaż modułów w instalacji mokrego odsiarczania (mniejsze nakłady inwestycyjne)
- Utrzymuje skuteczność przy wyższych stężeniach SO₃
- **Umożliwia eliminację SO₂ (dodatkowy efekt przy perspektywie zmiany BAT na emisje SO₂)**
- Duża skalowalność instancji poprzez dokładanie kolejnych warstw modułów





**Kompozyt SPC
wykonany z
ePTFE**

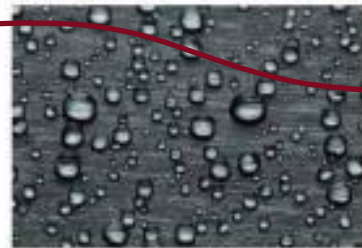


**Moduły
zapobiegają emisji
wtórej rtęci**

SO₂

Hg⁰ Hg²⁺

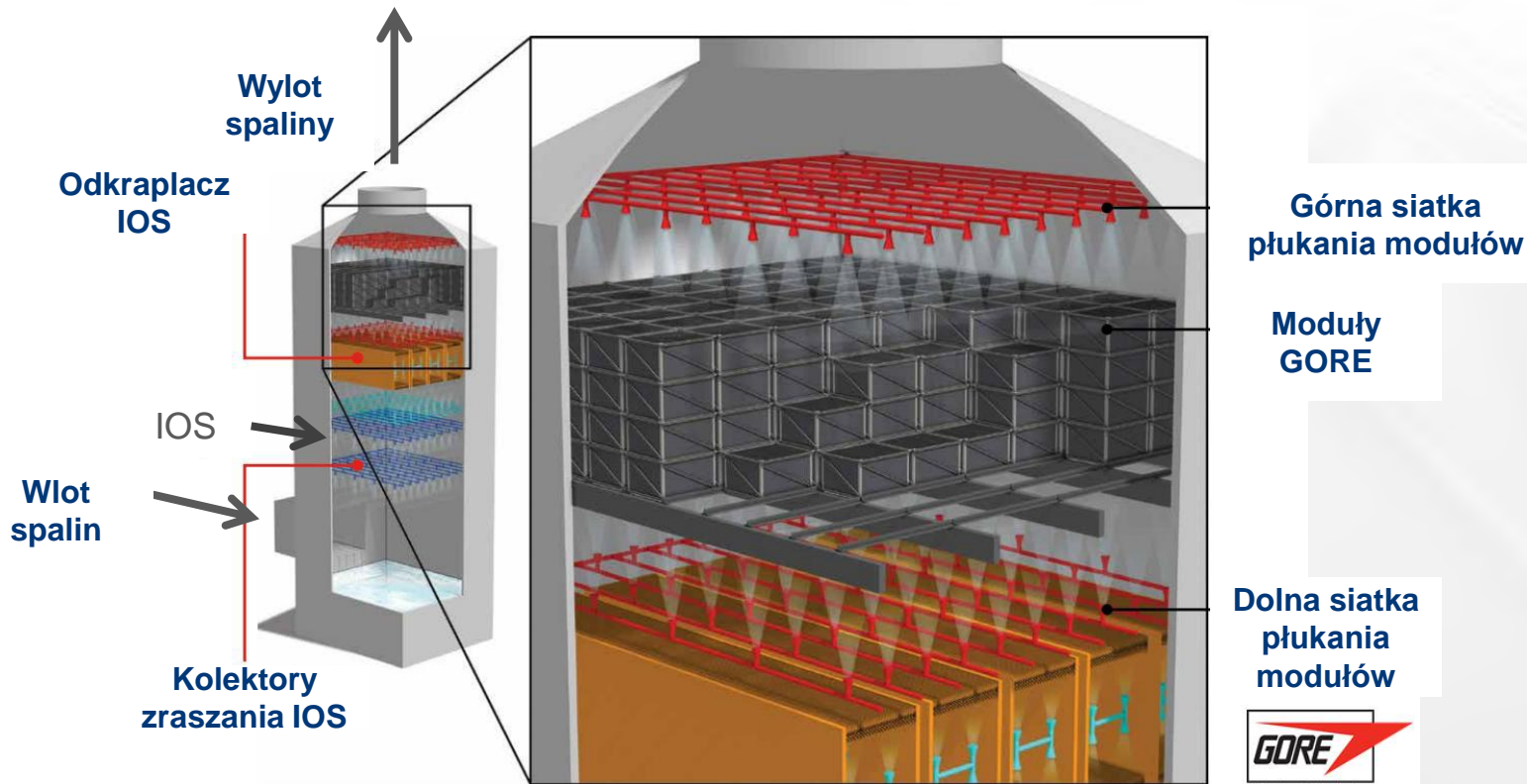
H₂SO₄



**Krople ciekłego kwasu
siarkowego wydalone z
hydrofobowego kompozytu SPC**

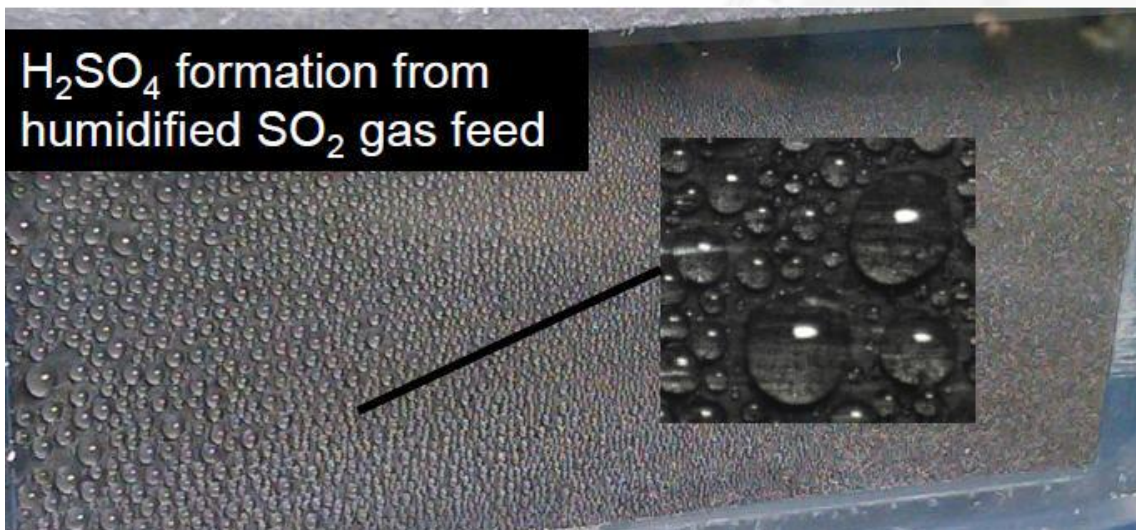
SPALINY

**Neutralizowane
za pomocą kamienia
wapiennego**

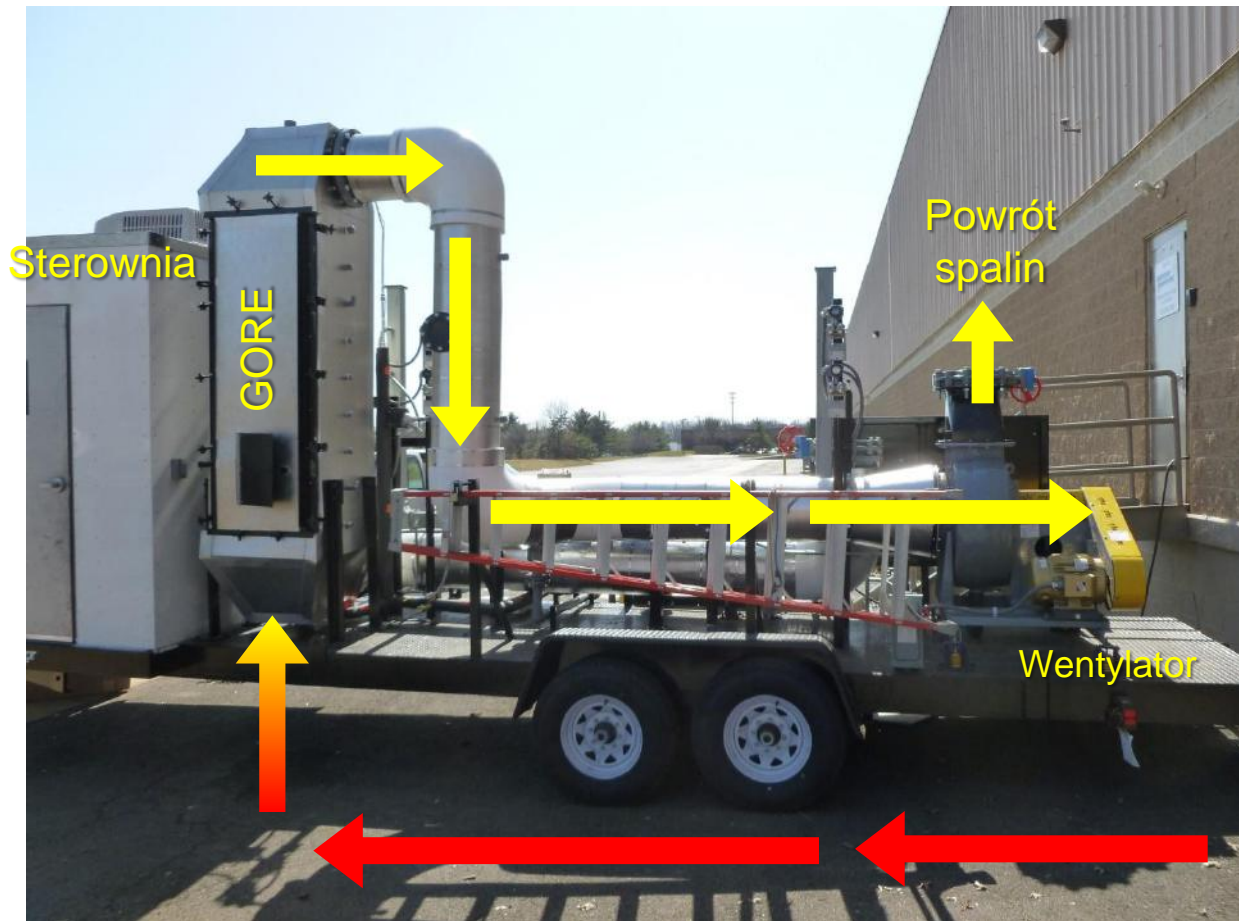


Poza adsorpcją rtęci, w obecności SPC zachodzi katalityczna konwersja SO₂ do H₂SO₄.

Materiał jest hydrofobowy, a zjawisko nie ma negatywnego wpływu na IOS, H₂SO₄ jest natychmiast neutralizowany za pomocą kamienia wapiennego.



Instalacja pilotowa



Sterownia

GORE

Powrót
spalin

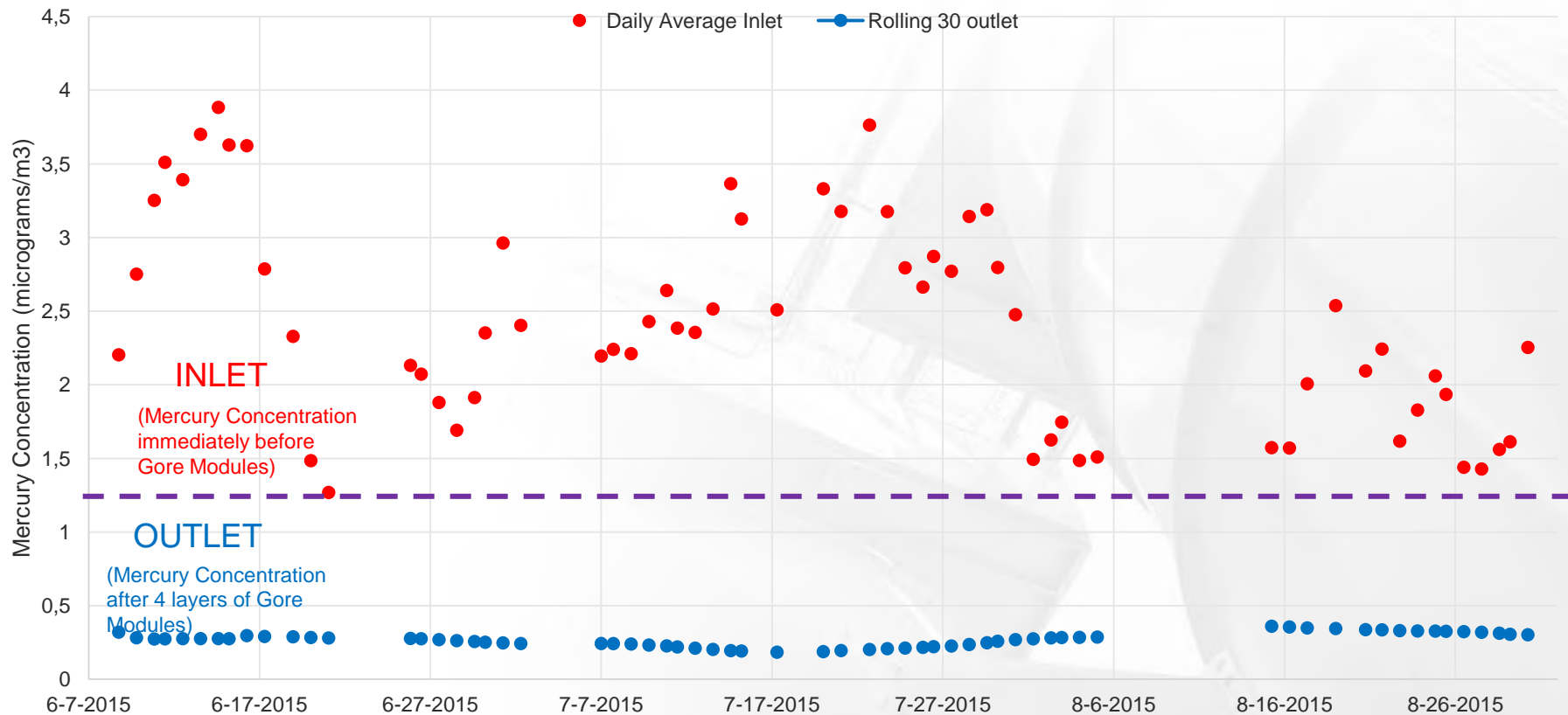
Wentylator

Spaliny

6 modułów GORE



Wkłady adsorpcji Hg Wydajność instalacji



Zakończone:

- 1) FirstEnergy Ft Martin Unit 1 (2014)
- Jeden absorber, ~550 MW
- 2) Cayuga Operating Company (2014)
- Jeden absorber, ~150MW
- 3) AEP Conesville Unit 6 (2015)
- Dwa absorbery, ~220 MW each

W trakcie realizacji:

- 4) AEP Conesville Unit 5 (Spring '16)
- Dwa absorbery, ~220MW each
- 5) FirstEnergy Ft Martin U2 (Spring '16)
- Jeden absorber, ~550MW

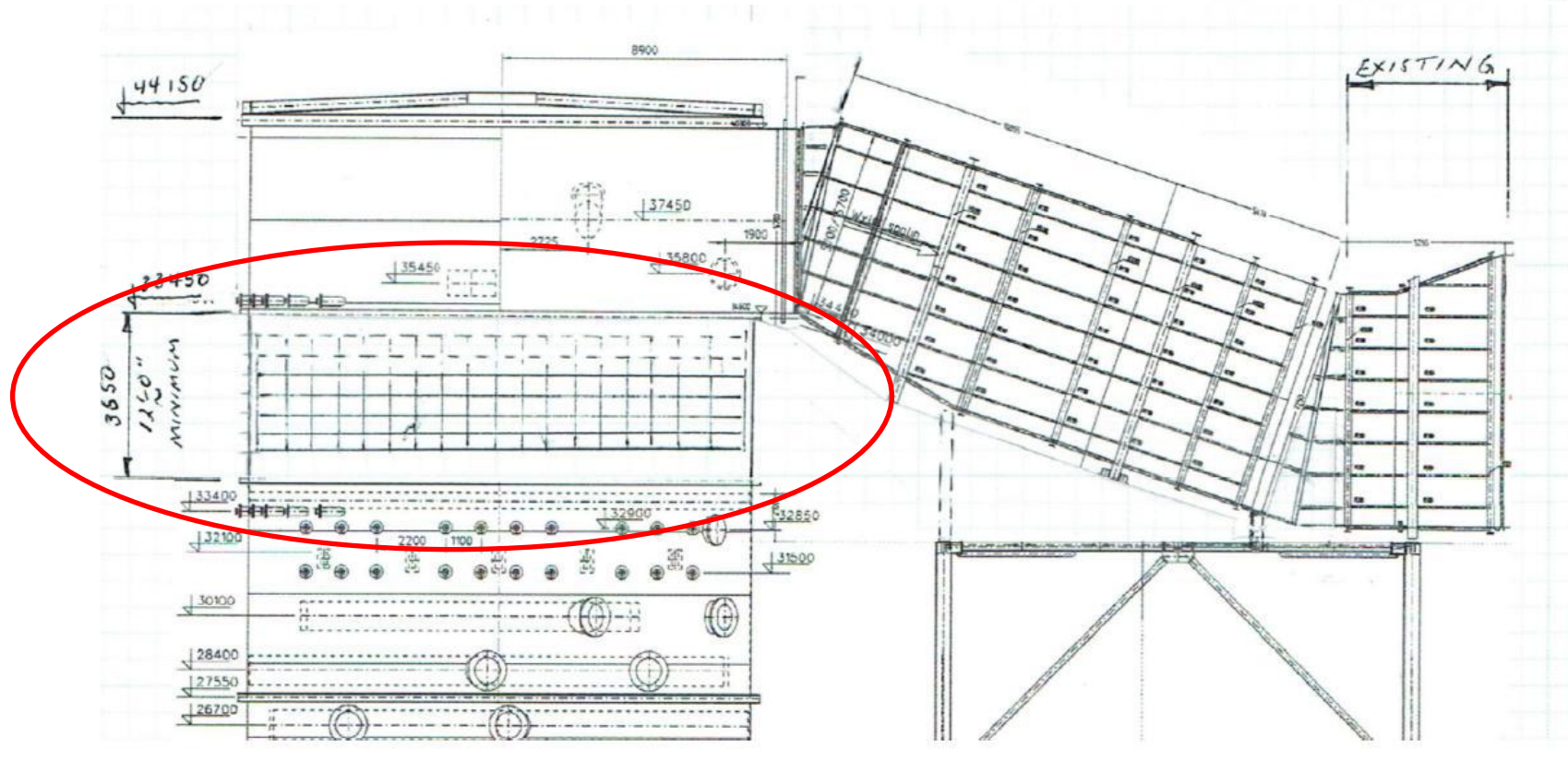
Zainstalowane na obiektach o łącznej mocy ~2100 MW





Projekt instalacji adsorpcji Hg dla EI. Pałnów II





Podniesienie skrubera o 3,6 m

Dane projektowe instalacji deHg:

- Max Hg na wlocie: 19,2 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$,
- Średnia Hg na wlocie: 12,3 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$,
- Max SO₂ na wlocie: 234 mg/Nm^3 ,
- Średnia SO₂ na wlocie: 174 mg/Nm^3 ,

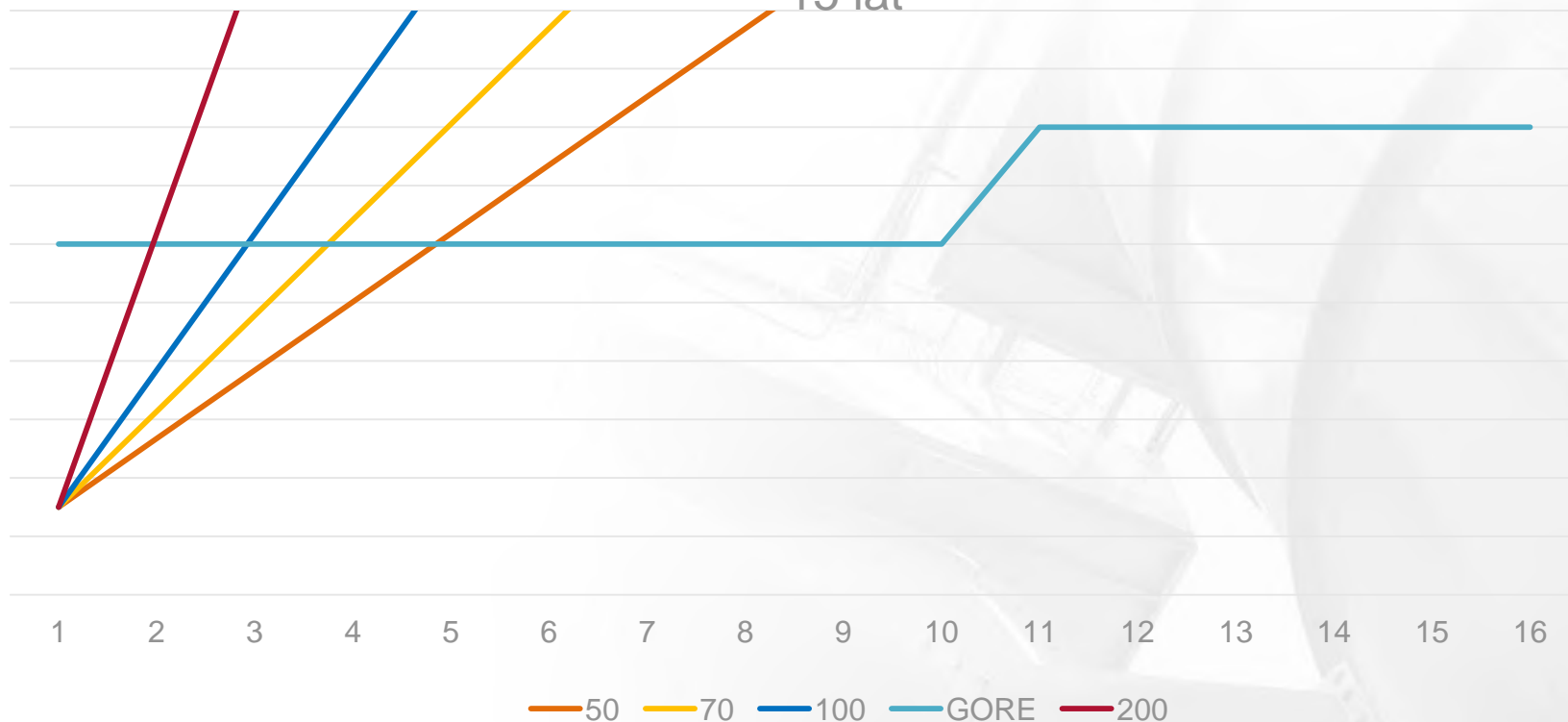
Gwarancje:

- Hg na wylocie: < 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, (~3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dla średniej zawartości Hg)
- SO₂ na wylocie: < 100 mg/Nm^3 , (~70 mg/Nm^3 dla średniego obciążenia)
- Spadek ciśnienia na 5 warstwach: 0,25-0,37 kPa.
- Zużycie wody: 38-76 $\text{m}^3/\text{dzień}$

Koszty poniesione przy dodatkowych zabiegach pozwalających na ograniczenie emisji Hg

Zestawienie CAPEX & OPEX z PACI & GORE

15 lat



- **Procesy chemiczne zachodzące w poszczególnych instalacjach oczyszczania spalin mają bardzo duży wpływ na finalny poziom redukcji rtęci**
- **Przy spalaniu węgla brunatnych konieczność stosowania dodatkowych zbiegów pozwalających na ograniczenie emisji rtęci**
- **Zabudowa modułów GORE w instalacji mokrego odsiarczania pozwala na znaczną redukcję rtęci utlenionej oraz pierwiastkowej bez emisji wtórnej przy równoczesnym zwiększeniu redukcji SO₂**