Redukcja emisji rtęci ze spalin w zgodzie z jakością UPS – prezentacja wyników projektu HYBREM

Dominika Bandoła
SBB ENERGY S.A.

XXV Międzynarodowa Konferencja
„POPIOŁY Z ENERGETYKI"
16-18 października 2018 r.
Krynica Zdrój, Hotel Czarny Potok

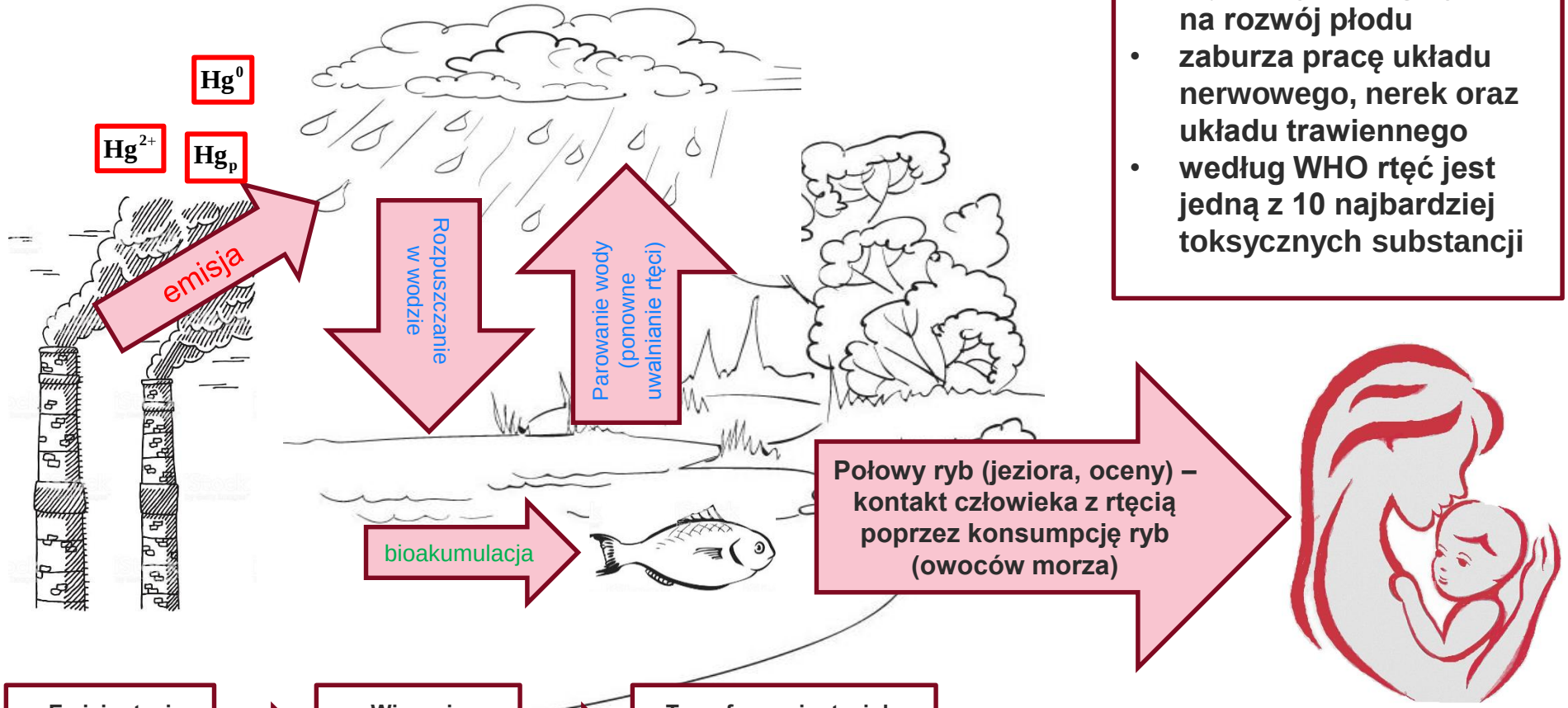
SBB ENERGY

Fundusze Europejskie Inteligentny Rozwój

Unia Europejska Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego

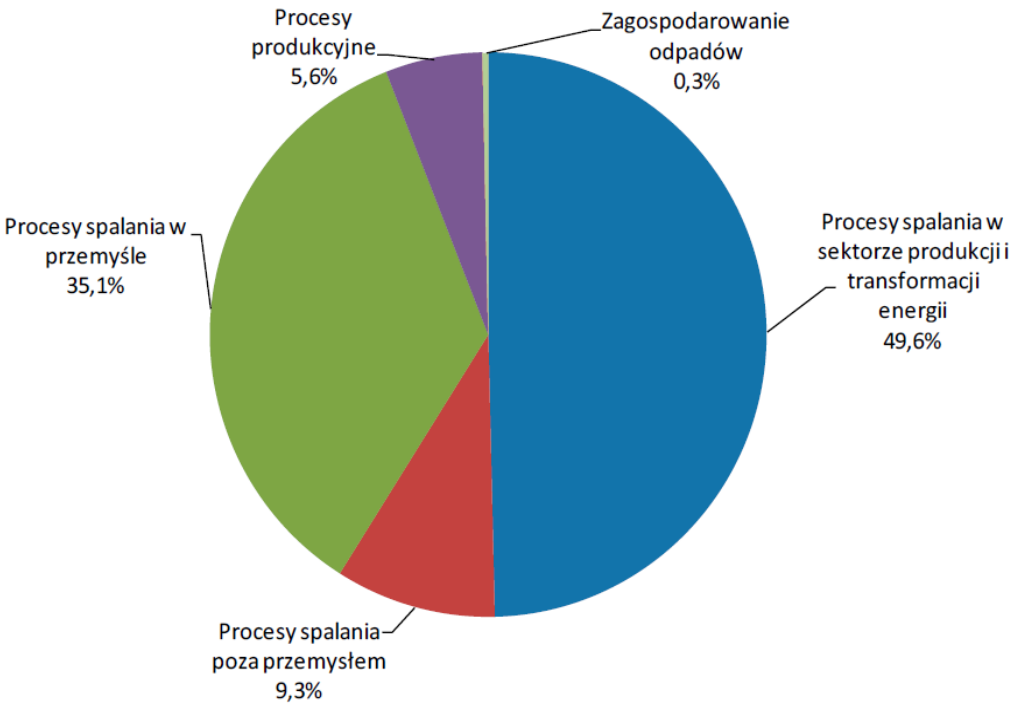
Rtęć = zagrożenie

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



Emisja rtęci (spalanie paliw kopalnych) → Wiązanie (rozpuszczanie) rtęci w wodzie → Transformacja rtęci do związków przyswajalnych przez organizmy wodne

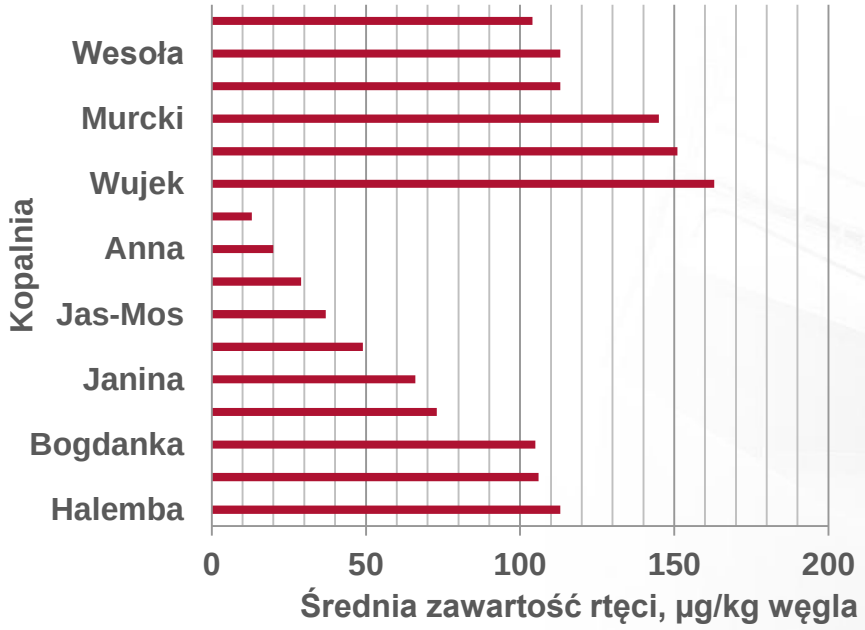
Główne źródła emisji rtęci w Polsce w 2015 roku



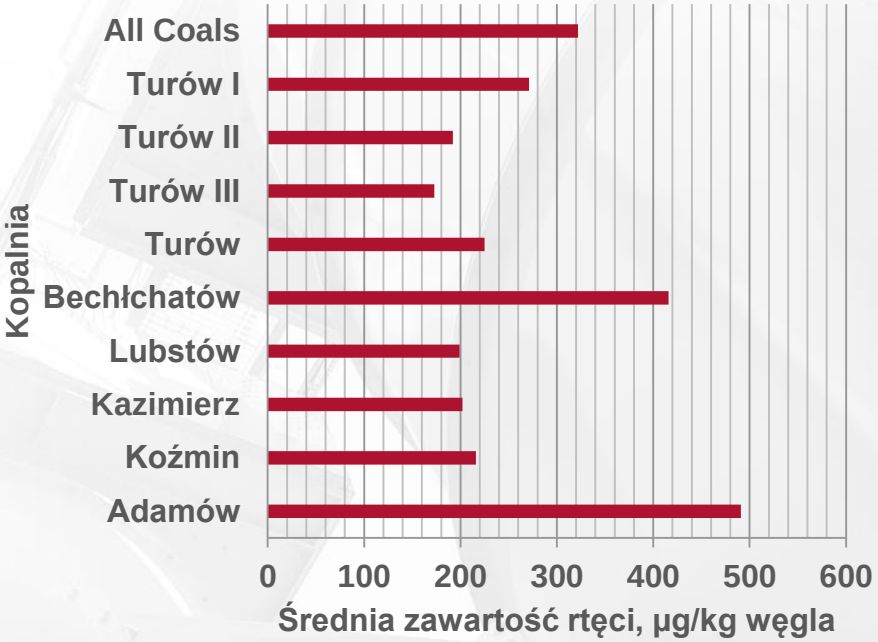
Źródło: Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, INSPEKCJA OCHRONY ŚRODOWISKA, Ocena zanieczyszczenia powietrza rtęcią na stacjach tła regionalnego w Polsce za 2016 rok

Średnia zawartość rtęci w polskich węglach

Węgiel kamienny



Węgiel brunatny



BREF = ’Best available technique’ Reference document

All member states of EU voted in regard to adoption of new air pollution limits – known as BREF

- 28th of April 2017 in Brussels
- **28 member states**

28 **member states**
Mnimum "Yes" required for adoption: (55%) 16

20	8	0
Yes	No	Abstain

% **Population**
Mnimum "Yes" required for adoption: 65%

65.14	34.86	0.00
Yes	No	Abstain

Dwutlenek siarki (SO2)

Tlenki azotu (NOx)

Pył (PM)

Chlorowodór (HCl)

Fluorowodór (HF)

Rtęć (Hg)

SBB ENERGY

Poziomy emisji powiązane z BAT LCP dla emisji rtęci do powietrza, pochodzącej ze spalania węgla kamiennego lub brunatnego

Rtęć w procesie spalania węgla

Reakcja Deacon'a > 677°C

$$4HCl(g) + O_2(g) \leftrightarrow \boxed{2Cl_2(g)} + 2H_2O(g)$$

$$\boxed{Cl_2(g)} + Hg^0(g) \rightarrow \boxed{HgCl_2(g)}$$

Hg^{+2}

Reakcja Grifin'a < 677°C

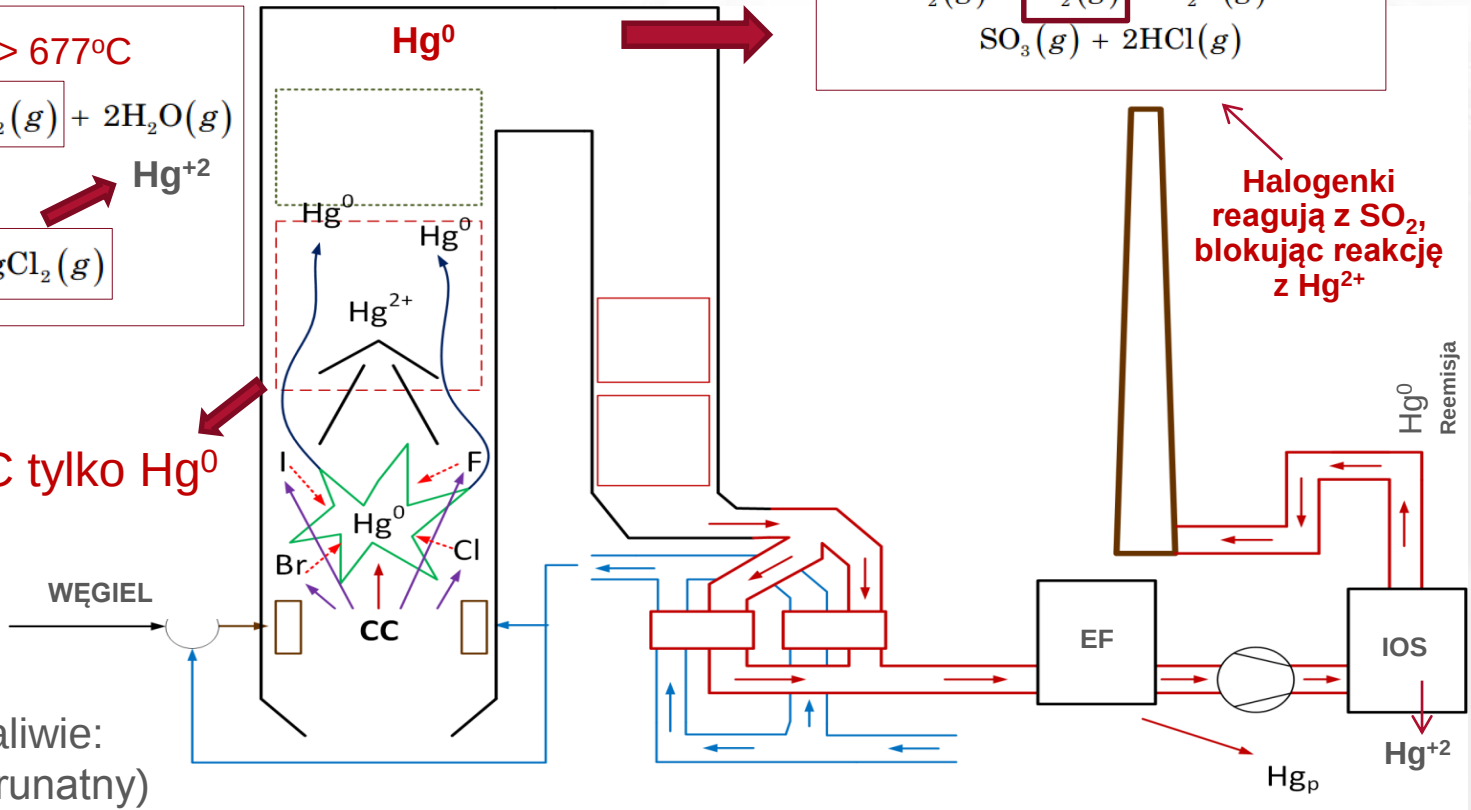
$$SO_2(g) + \boxed{Cl_2(g)} + H_2O(g) \leftrightarrow SO_3(g) + 2HCl(g)$$

Halogenki reagują z SO_2, blokując reakcję z Hg^{2+}

Fluorowce:
Chlor
Brom
Jod
Fluor

> 927°C tylko Hg^0

Zawartość Hg w paliwie:
~400 µg/kg (węgiel brunatny)



SBB ENERGY

Ograniczenie emisji rtęci - fakty

- Metody selektywnej redukcji NOx (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 SO_2 oraz NO w spalinach prowadzi do spowolnienia reakcji utleniania rtęci elementarnej Hg^0**
- W zakresie 100°C – 300°C reakcje heterogeniczne promują utlenianie Hg^0 oraz wpływają na proces adsorpcji Hg^{+2} przez popiół lotny
- **Obecność chloru w węglu promuje utlenianie Hg^0 – reakcje homogeniczne oraz heterogeniczne kontrolowane szybkością reakcji**
- **Przykładowy podział emitowanej rtęci w kotle pyłowym: 56% Hg^0, 34% Hg^{+2}, 10% Hg_p**

SBB ENERGY

Ograniczenie emisji rtęci - fakty

- Metody selektywnej redukcji NOx (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 SO_2 oraz NO w spalinach prowadzi do spowolnienia reakcji utleniania rtęci elementarnej Hg^0**
- W zakresie 100°C – 300°C reakcje heterogeniczne promują utlenianie Hg^0 oraz wpływają na proces adsorpcji Hg^{+2} przez popiół lotny
- **Obecność chloru w węglu promuje utlenianie Hg^0 – reakcje homogeniczne oraz heterogeniczne kontrolowane szybkością reakcji**
- **Przykładowy podział emitowanej rtęci w kotle pyłowym: 56% Hg^0, 34% Hg^{+2}, 10% Hg_p**

SBB ENERGY

Ograniczenie emisji rtęci - fakty

- Metody selektywnej redukcji NOx (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 SO_2 oraz NO w spalinach prowadzi do spowolnienia reakcji utleniania rtęci elementarnej Hg^0**
- W zakresie 100°C – 300°C reakcje heterogeniczne promują utlenianie Hg^0 oraz wpływają na proces adsorpcji Hg^{+2} przez popiół lotny
- **Obecność chloru w węglu promuje utlenianie Hg^0 – reakcje homogeniczne oraz heterogeniczne kontrolowane szybkością reakcji**
- **Przykładowy podział emitowanej rtęci w kotle pyłowym: 56% Hg^0, 34% Hg^{+2}, 10% Hg_p**

SBB ENERGY

Ograniczenie emisji rtęci - fakty

- Metody selektywnej redukcji NOx (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 SO_2 oraz NO w spalinach prowadzi do spowolnienia reakcji utleniania rtęci elementarnej Hg^0**
- W zakresie 100°C – 300°C reakcje heterogeniczne promują utlenianie Hg^0 oraz wpływają na proces adsorpcji Hg^{+2} przez popiół lotny
- **Obecność chloru w węglu promuje utlenianie Hg^0 – reakcje homogeniczne oraz heterogeniczne kontrolowane szybkością reakcji**
- **Przykładowy podział emitowanej rtęci w kotle pyłowym: 56% Hg^0, 34% Hg^{+2}, 10% Hg_p**

SBB ENERGY

Dodatkowy katalizator – utlenianie Hg^0 – Hg^{2+} do 80%*

Wtrysk sorbentów stałych: węgle aktywne (impregnowane), koks aktywny, zeolity, sorbenty do usuwania SO_3 - adsorpcja Hg^{2+}, Hg^0

Dodatki salmiaku – węgiel brunatny (NH_4Cl, HBr, HCl)

Moduły polimerowe – adsorpcja Hg^0, Hg^{2+}

Dodatki do paliw – utlenianie Hg^0 – Hg^{2+} (sole Br, Cl, I) $CaBr_2$, NaBr

Wtrysk addytywów ciekłych (związki Cl) – utlenianie Hg^0 – Hg^2

Dodatki substancji strącających Hg^{2+} – zapobieganie reemisji

*w odniesieniu do ładunku rtęci pochodzącego z paliwa,

SBB ENERGY

Projekt HYBREM:

- Układ chemisorpcji (2 instalacje pilotażowe)
- Układ wtrysku węgla aktywowanego i innych sorbentów stałych do spalin
- Dodatki do paliw
- Dodatki zapobiegające reemisji w IOS
- Układ hybrydowy

SBB ENERGY

Ogólne informacje o projekcie

Budżet

Całkowity koszt projektu 10 042 824.64
Dofinansowanie z NCBR: 6 304 339.74

Konsorcjum

Lider Konsorcjum

Partner Konsorcjum

Podwykonawca

Projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014 – 2020

Fundusze Europejskie Inteligentny Rozwój

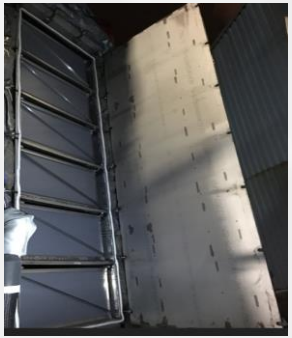
Unia Europejska Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego

SBB ENERGY

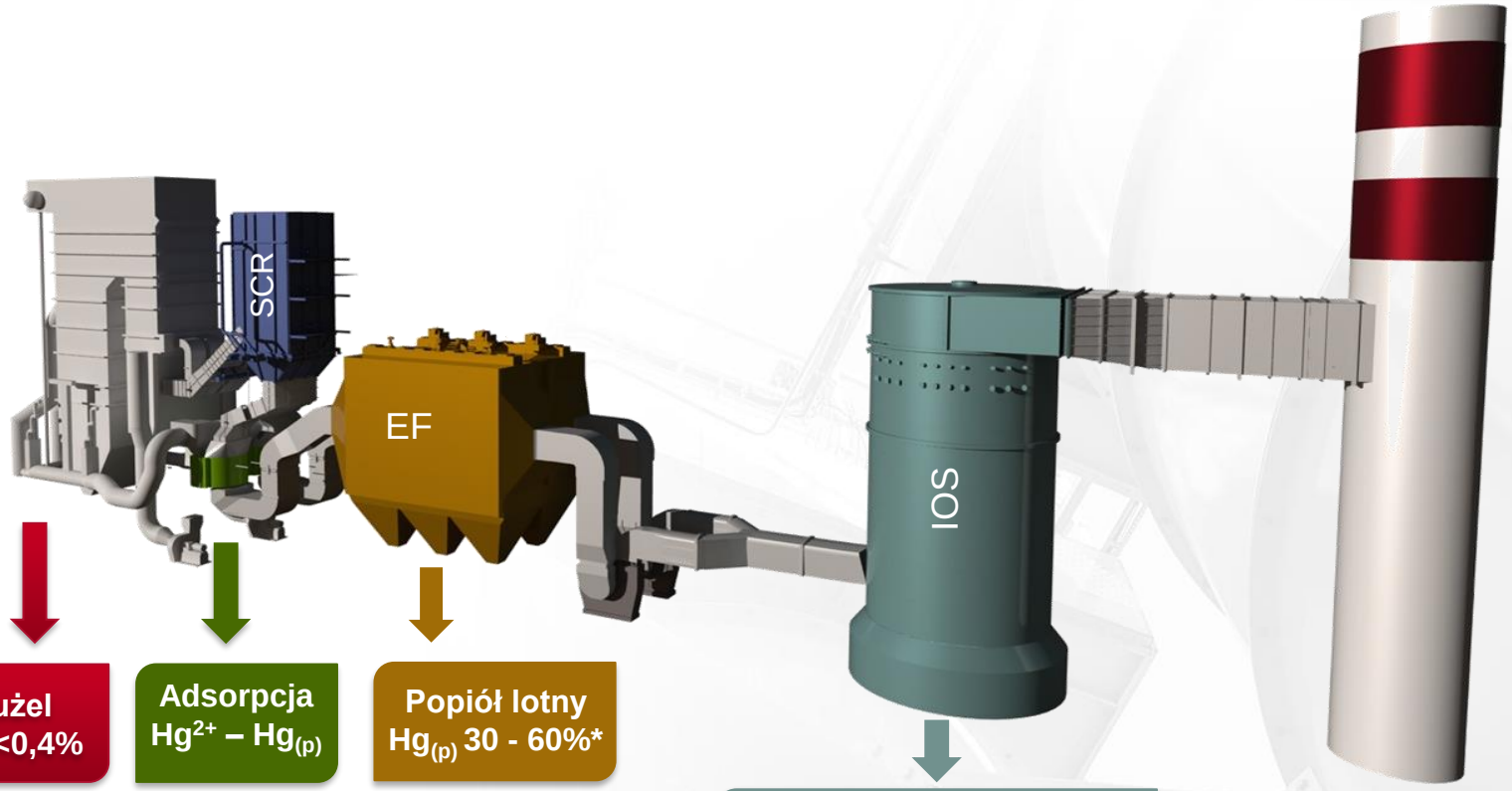
Dwie lokalizacje instalacji pilotażowych

PAK

PGE
GIEK S.A.
Oddział Elektrownia Bełchatów



SBB ENERGY



Spaliny oczyszczone
Hg^0, Hg^{2+}

Żużel
Hg <0,4%

Adsorpcja
Hg^{2+} – $Hg_{(p)}$

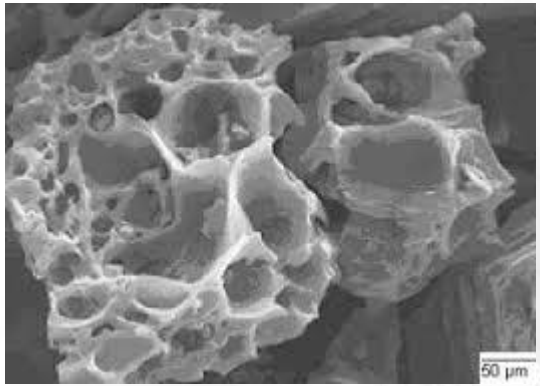
Popiół lotny
$Hg_{(p)}$ 30 - 60%*

Ścieki oczyszczone, osad ściekowy, gips – absorpcja Hg^{2+} 25 - 50%*

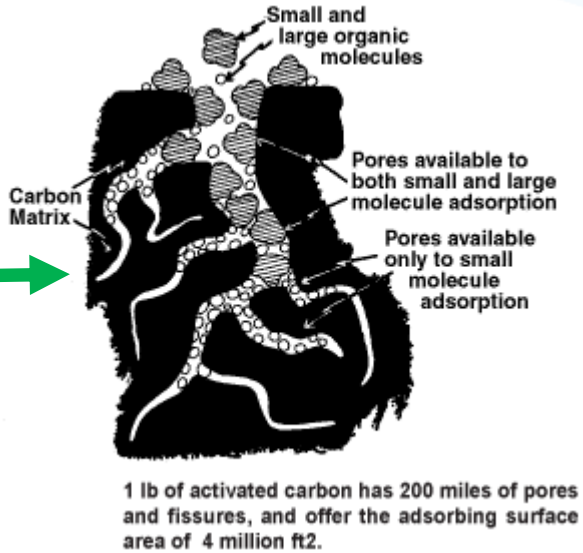
* w odniesieniu do ładunku rtęci pochodzącego z paliwa, uzależnione od zawartości halogenków w paliwie

Węgiel aktywny

Bulk Powdered Activated Carbon

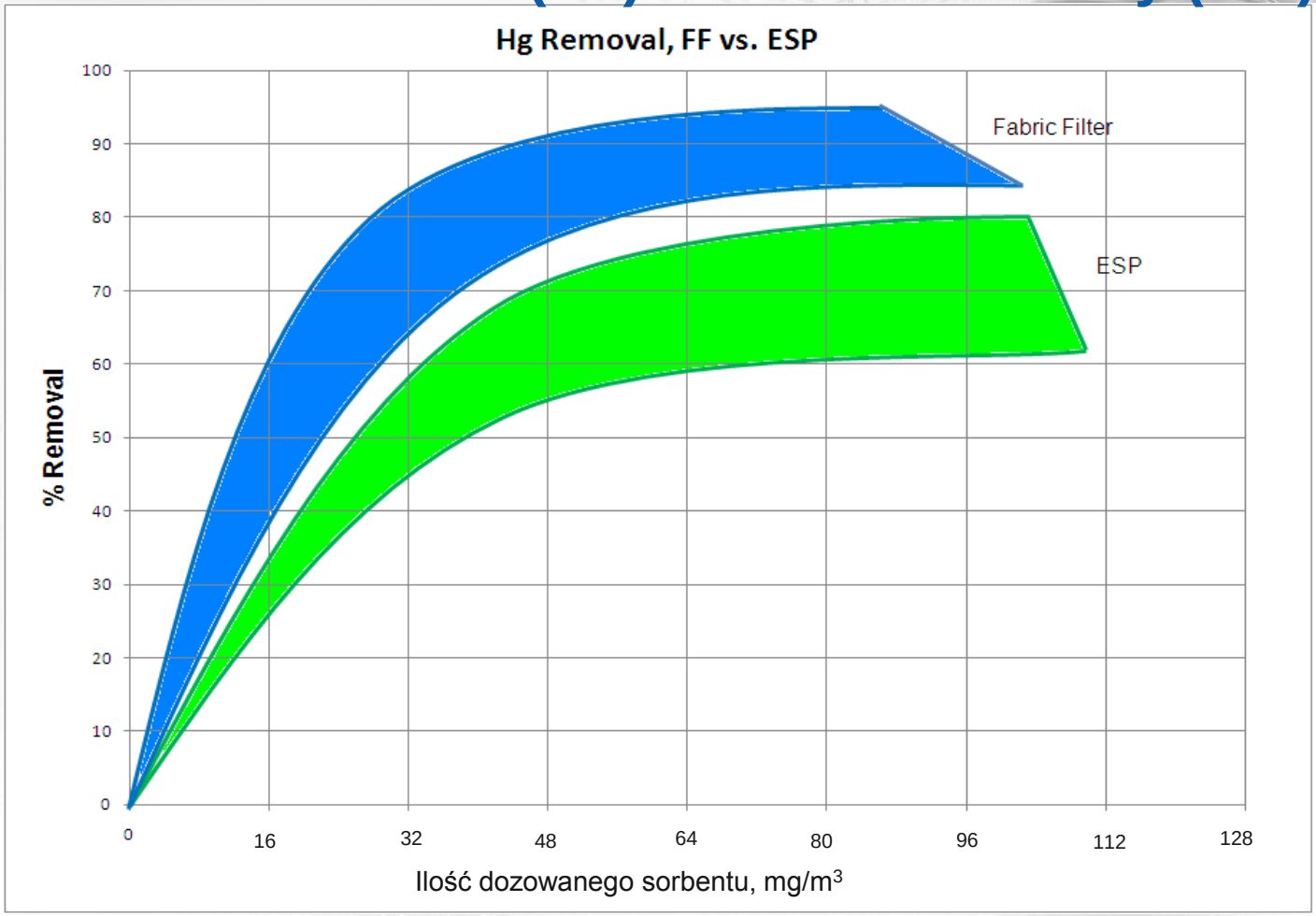


Activated Carbon Microscopic View Showing Pores



Activated Carbon Mercury Adsorption

Elektrofiltr (EF) oraz filtr workowy (FW)



SBB ENERGY

Praca pilota w Elektrowni Pątnów II

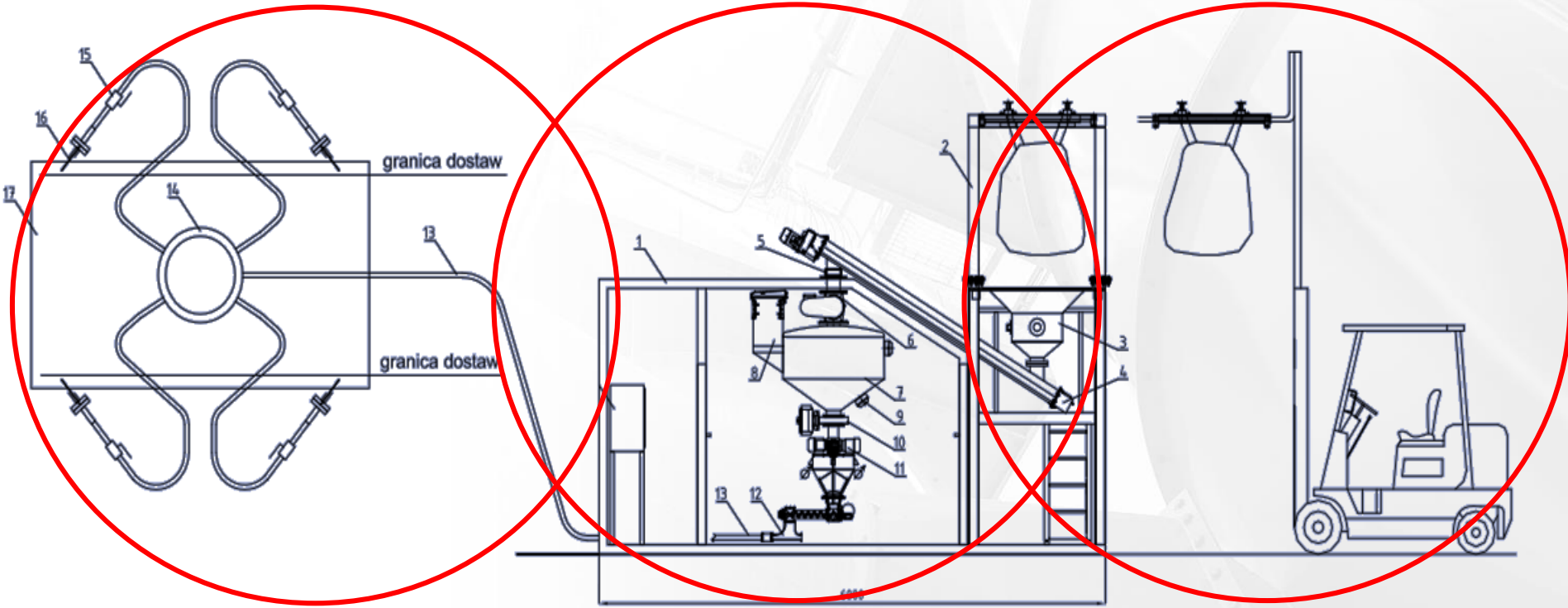
Układ wtrysku węgla aktywowanego i innych sorbentów stałych do spalin

Mobilny układ wtrysku węgla:

- Zabudowa kontenerowa,
- Wydajność 100-450 kgPAC/h,
- Zasięg 90 metrów,
- 4÷6 punktów wtrysku,
- Obsługa worków typu big-bag
  (lub na stałe zabudowa z silosem)

WTRYSK WĘGLA AKTYWOWANEGO

Ogólny schemat instalacji pilotażowej węgla aktywowanego



SBB ENERGY

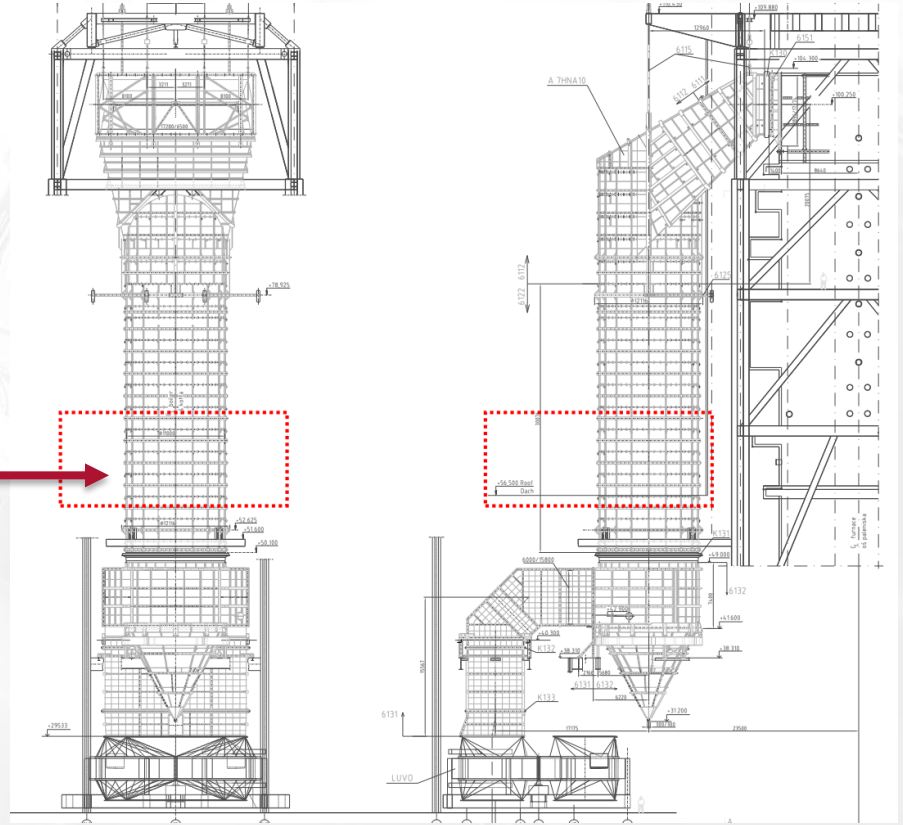
Układ wtrysku do podawania:

- węgla aktywowanego
- mieszanek
- haloizytu
- innych sorbentów

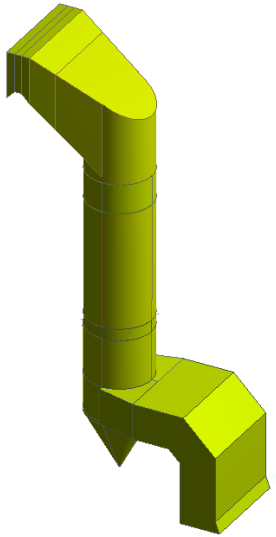
WTRYSK WĘGLA AKTYWOWANEGO

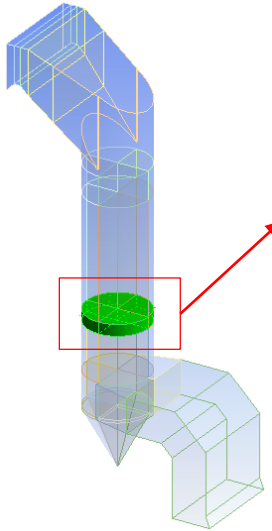
Analiza i dobór technologii wtrysku

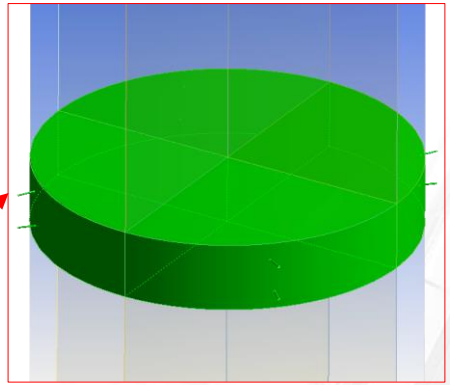
- Lokalizacja,
- Dawki,
- Typu sorbentu:
  - ✓ węgle aktywowane,
  - ✓ sorbenty mineralne,
  - ✓ hydrat,
  - ✓ mieszanki sorbentów.

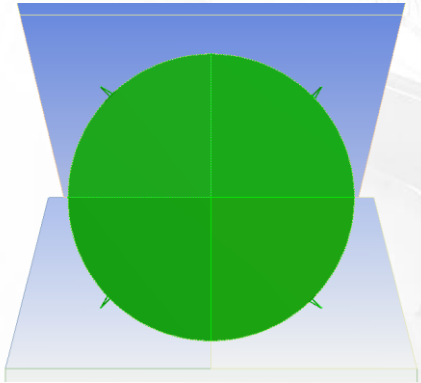


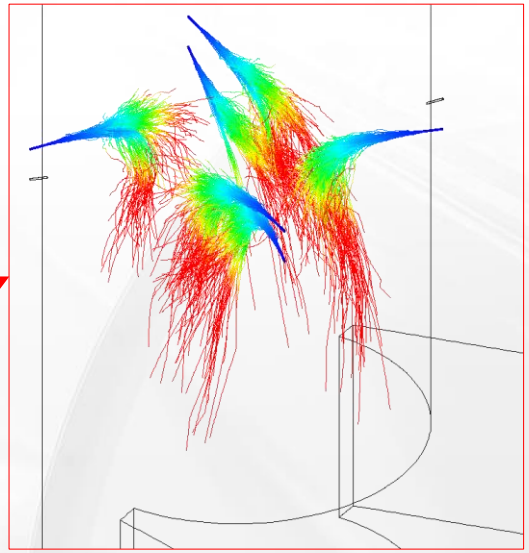
Wtrysk węgla aktywnego – 6 dysz

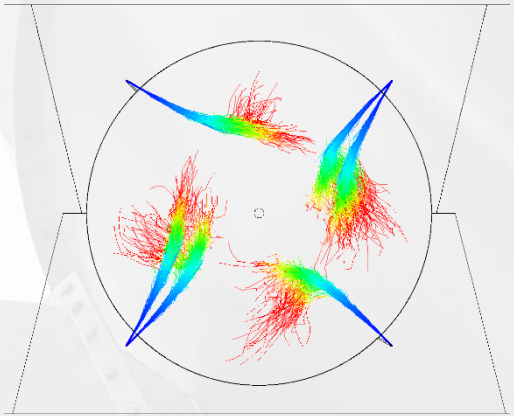




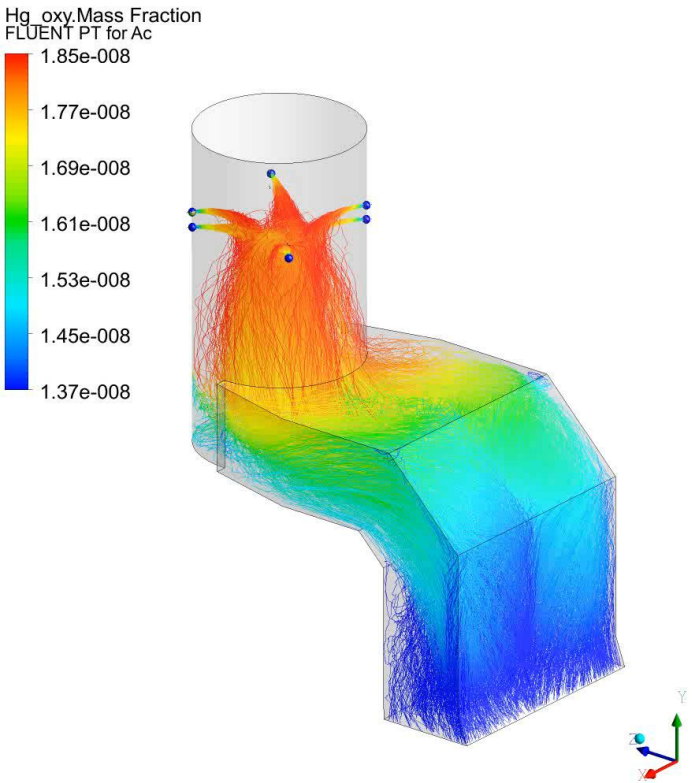


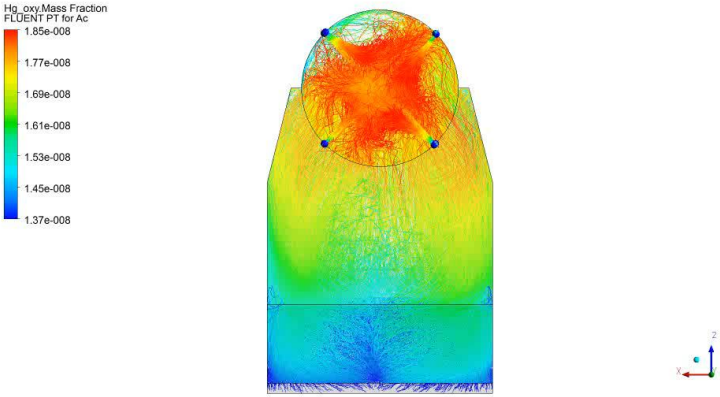


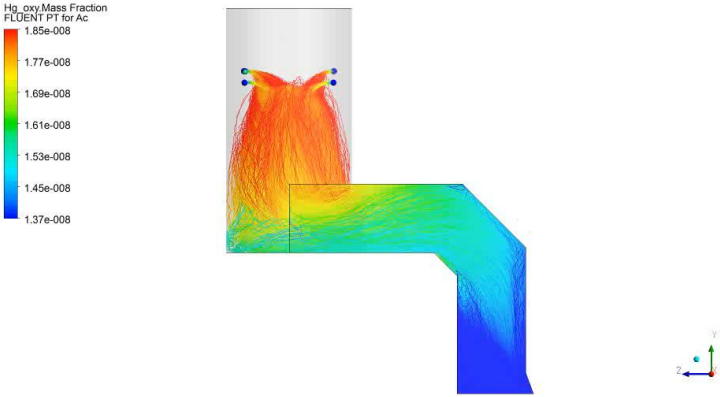




Modelowanie CFD – wtrysk sorbentu

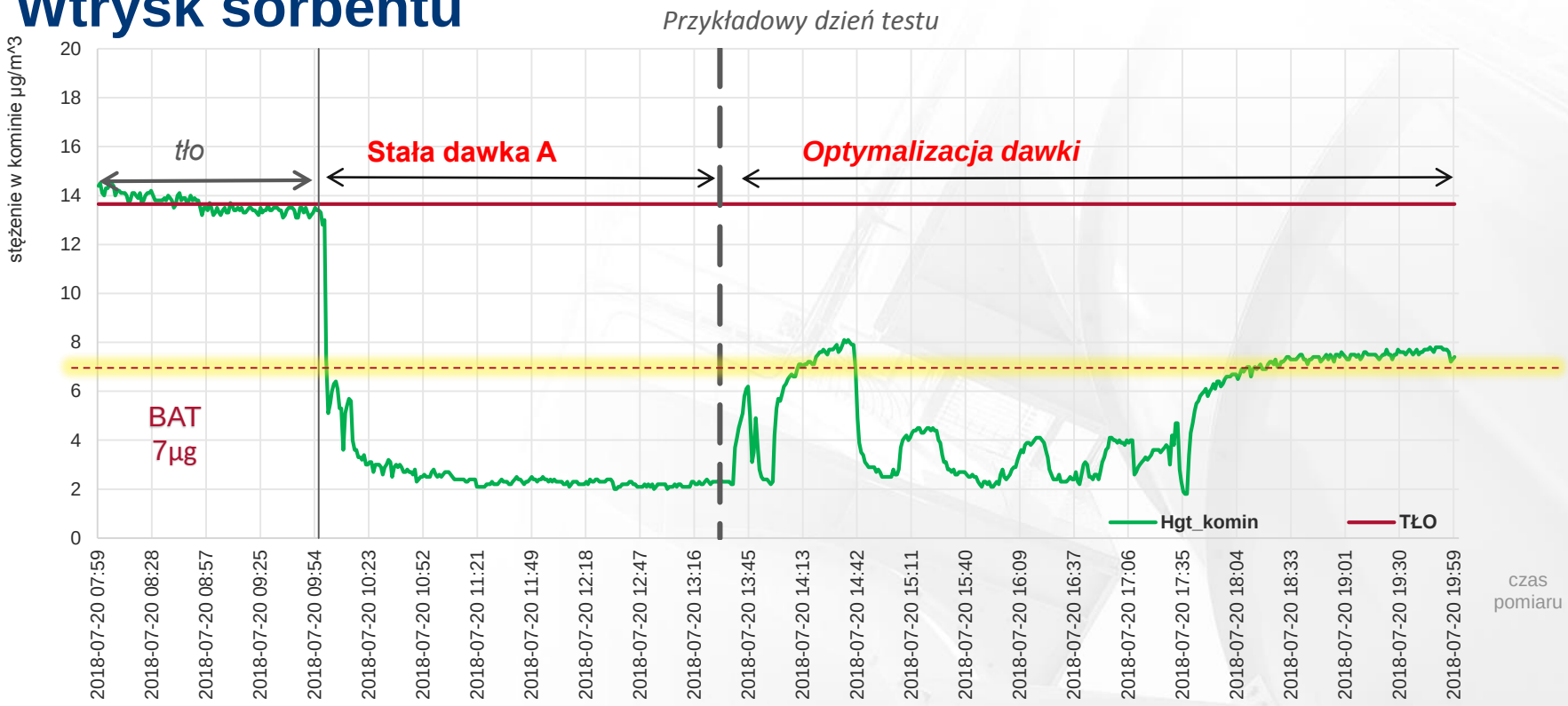






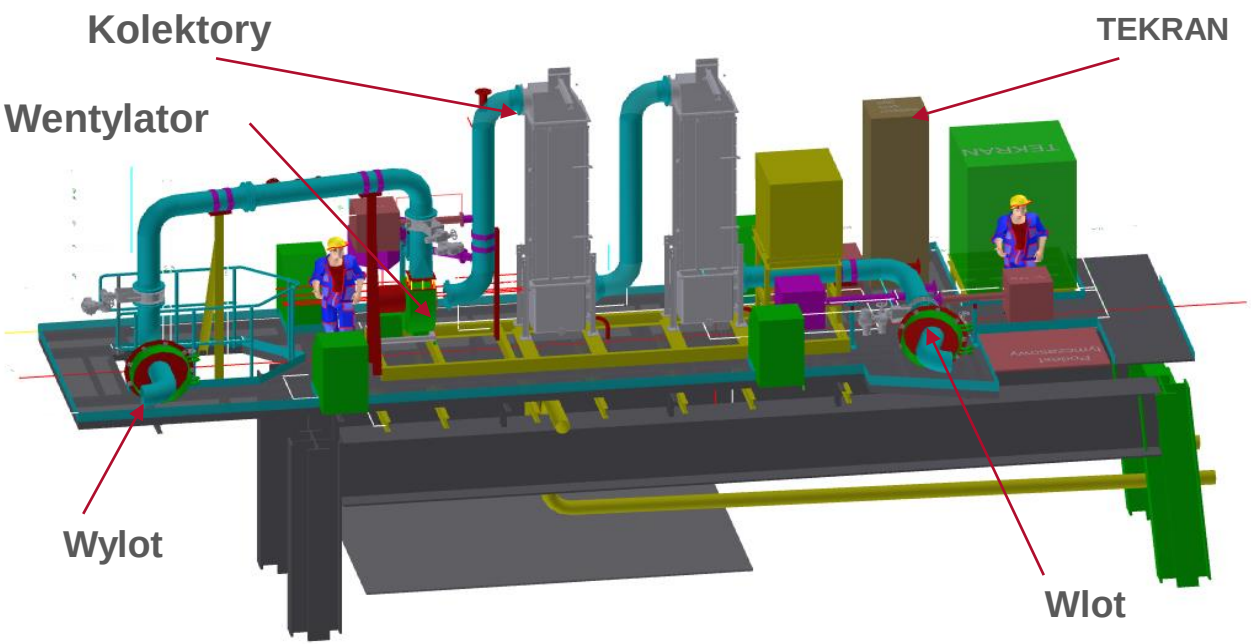
WYNIKI PILOTAŻY

Wtrysk sorbentu



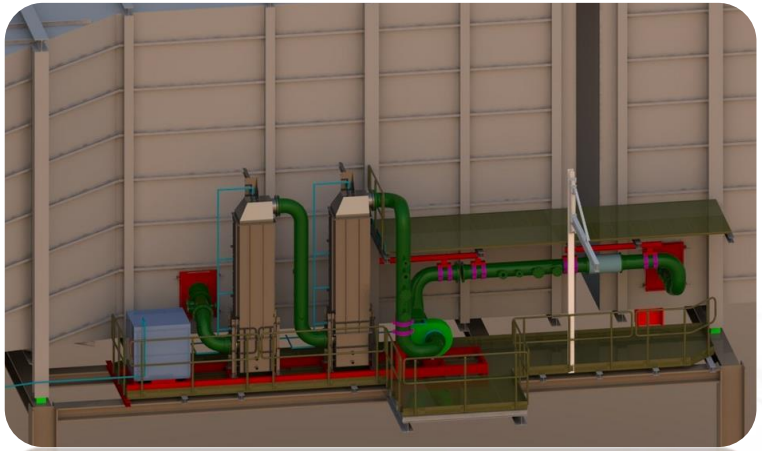
SBB ENERGY

Instalacja pilotażowa do testów materiałów polimerowych



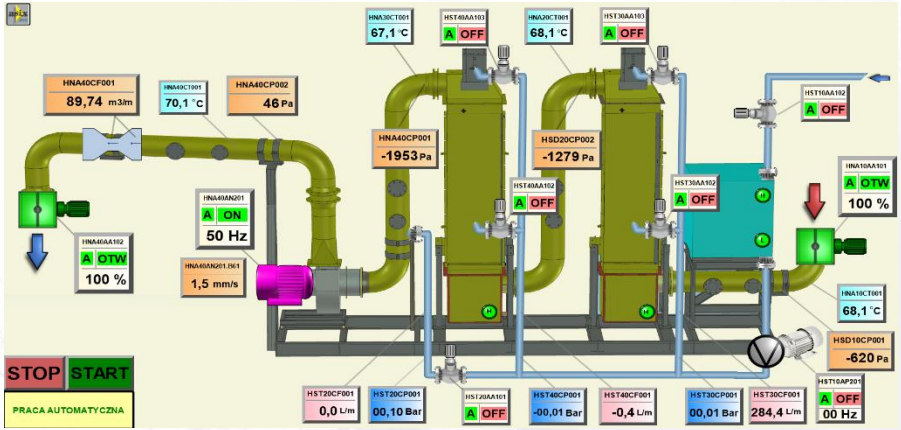
Przepływ 5000-7000 Nm^3/h

Lokalizacja instalacji pilotażowych



SBB ENERGY

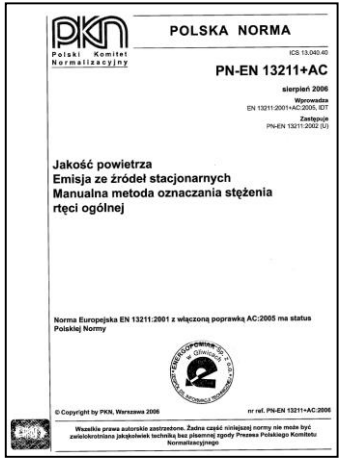
Instalacje sterowane zdalnie i monitorowane w sposób ciągły



Inst. Rx	Label	Sequence	Step	Inst. cart.	Inst. Hg type	Final conc. µg/m³ @ 20°C	HgT µg/m³ @ 20°C	HgE µg/m³ @ 20°C	HgI µg/m³ @ 20°C
2018-04-23T22:37:22		Cont.	Cont.	B	HgE	0.10		0.10	0.11
2018-04-23T22:39:52		Cont.	Cont.	A	HgT	0.19	0.19		0.10
2018-04-23T22:42:22		Cont.	Cont.	B	HgT	0.19	0.19		0.10
2018-04-23T23:09:52		Cont.	Cont.	A	HgT	0.40	0.40		
2018-04-23T23:12:22		Cont.	Cont.	B	HgT	0.34	0.34		
2018-04-23T23:22:22		Cont.	Cont.	B	HgT	0.29	0.29		
2018-04-23T23:24:52		Cont.	Cont.	A	HgT	0.32	0.32		
2018-04-23T23:27:22		Cont.	Cont.	B	HgE	0.16		0.16	0.16
2018-04-23T23:29:52		Cont.	Cont.	A	HgE	0.16		0.16	0.15
2018-04-23T23:32:22		Cont.	Cont.	B	HgT	0.25	0.25		0.09
2018-04-23T23:34:52		Cont.	Cont.	A	HgT	0.23	0.23		0.07
2018-04-23T23:37:22		Cont.	Cont.	B	HgE	0.14		0.14	0.09
2018-04-23T23:39:52		Cont.	Cont.	A	HgE	0.13		0.13	0.10
2018-04-23T23:42:22		Cont.	Cont.	B	HgT	0.24	0.24		0.11

Metody oznaczania rtęci

- PN-EN 13211+AC – metoda referencyjna do oznaczania rtęci ogólnej.
- Ciągły pomiar rtęci analizatorem TEKRAN.



Polski Komitet Normalizacyjny

POLSKA NORMA

ICS 13.040.40

PN-EN 13211+AC

sierpień 2006

Wprowadza
EN 13211:2001+AC:2005, IDT

Zastępuje
PN-EN 13211:2002 (U)

Jakość powietrza
Emisja ze źródeł stacjonarnych
Manualna metoda oznaczania stężenia
rtęci ogólnej

Norma Europejska EN 13211:2001 z włączoną poprawką AC:2005 ma status Polskiej Normy

© Copyright by PKN, Warszawa 2006

nr ref. PN-EN 13211+AC:2006

Wszelkie prawa autorskie zastrzeżone. Żadna część niniejszej normy nie może być zwielokrotniona jakąkolwiek techniką bez pisemnej zgody Prezesa Polskiego Komitetu Normalizacyjnego

SBB ENERGY

Pomiar ciągły - instalacja zakończona w kwietniu 2018

Układ pomiarowy TEKRAN:

- 2 sondy poboru spalin
- układ przełączania in/out
- pomiar Hg(t), Hg^0 i Hg^{2+}
- 2 punkty pomiaru O_2

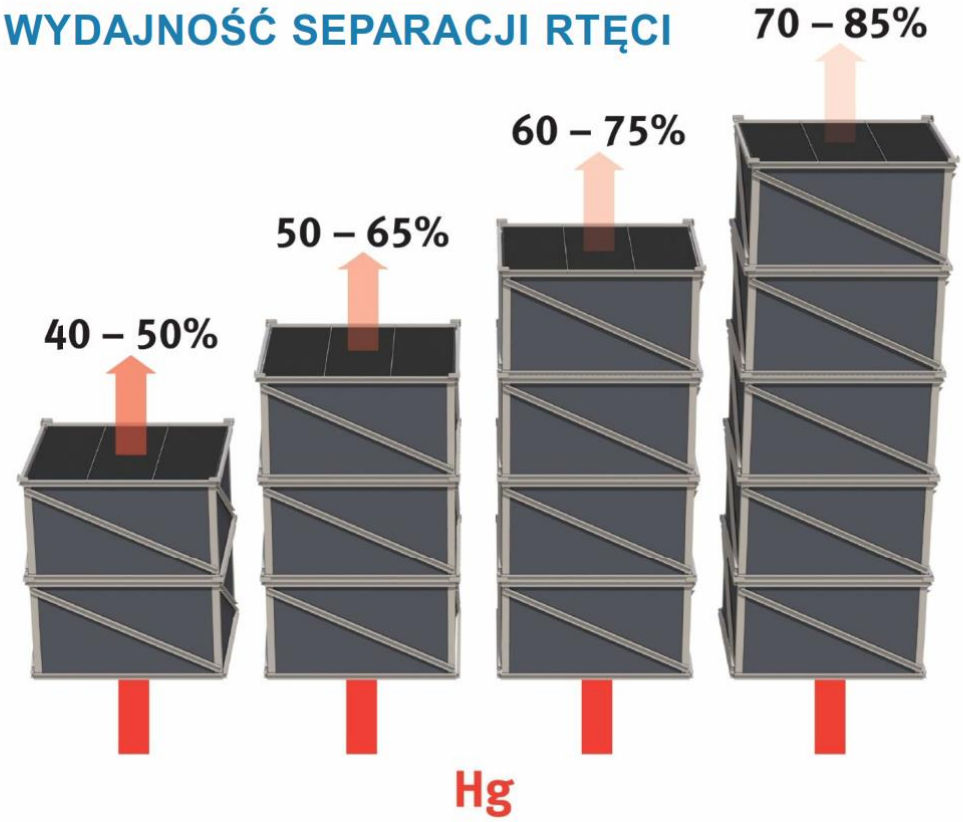
SBB ENERGY

GORE
Creative Technologies Worldwide

SKALOWALNA WYDAJNOŚĆ SEPARACJI RTĘCI

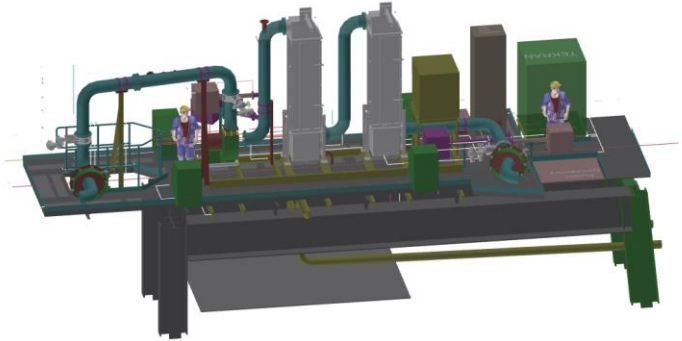
Wysokość stosu modułów i prędkość przepływu wpływają na wydajność separacji Hg

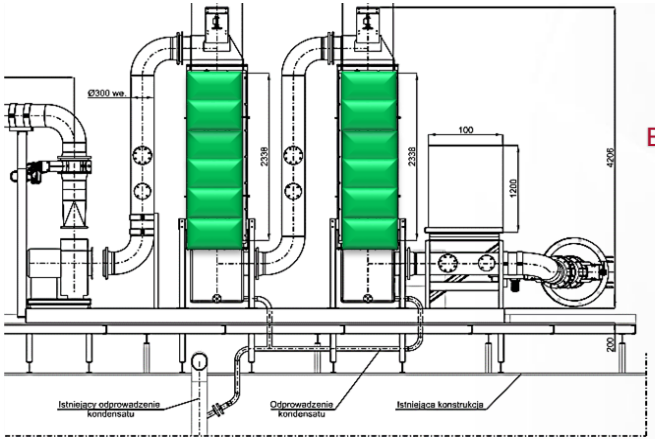
Przykładowe wydajności wychwytu Hg przy typowych prędkościach przepływu 3-5 m/s

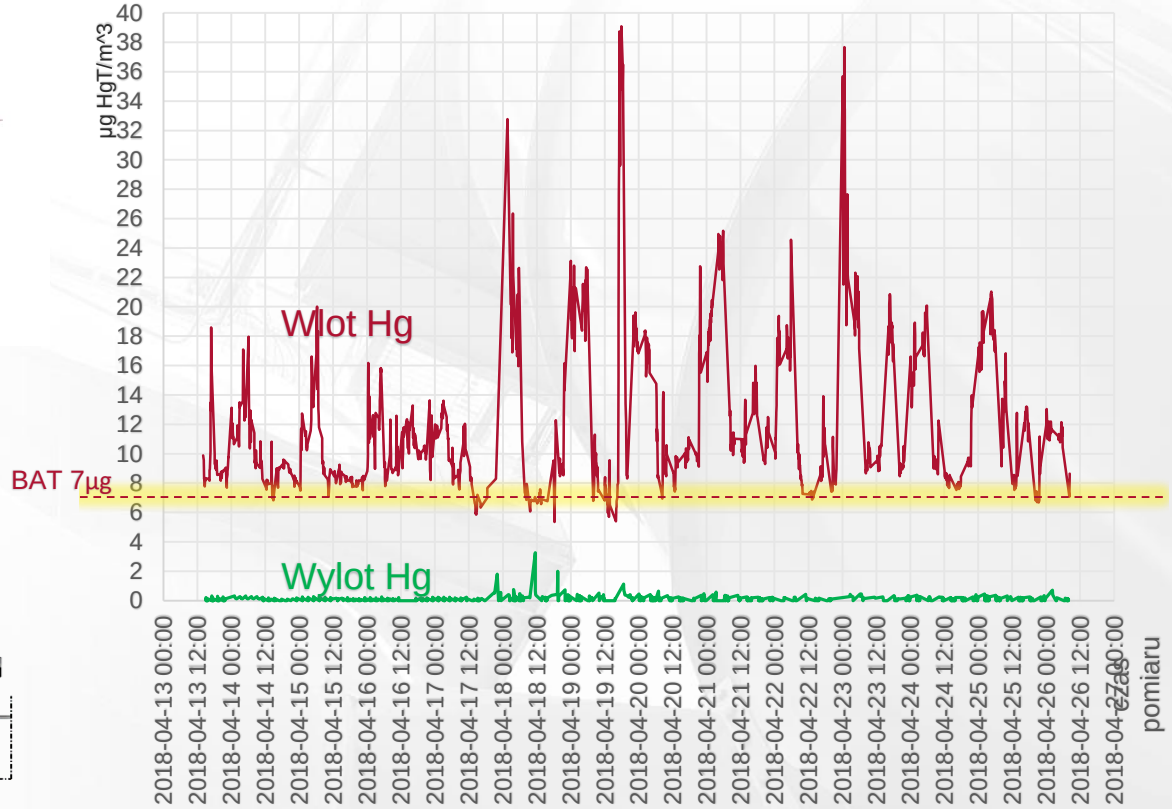


WYNIKI PILOTAŻY – redukcja Hg

Instalacja chemisorpcji – 2 x 6 warstw adsorpcyjnych



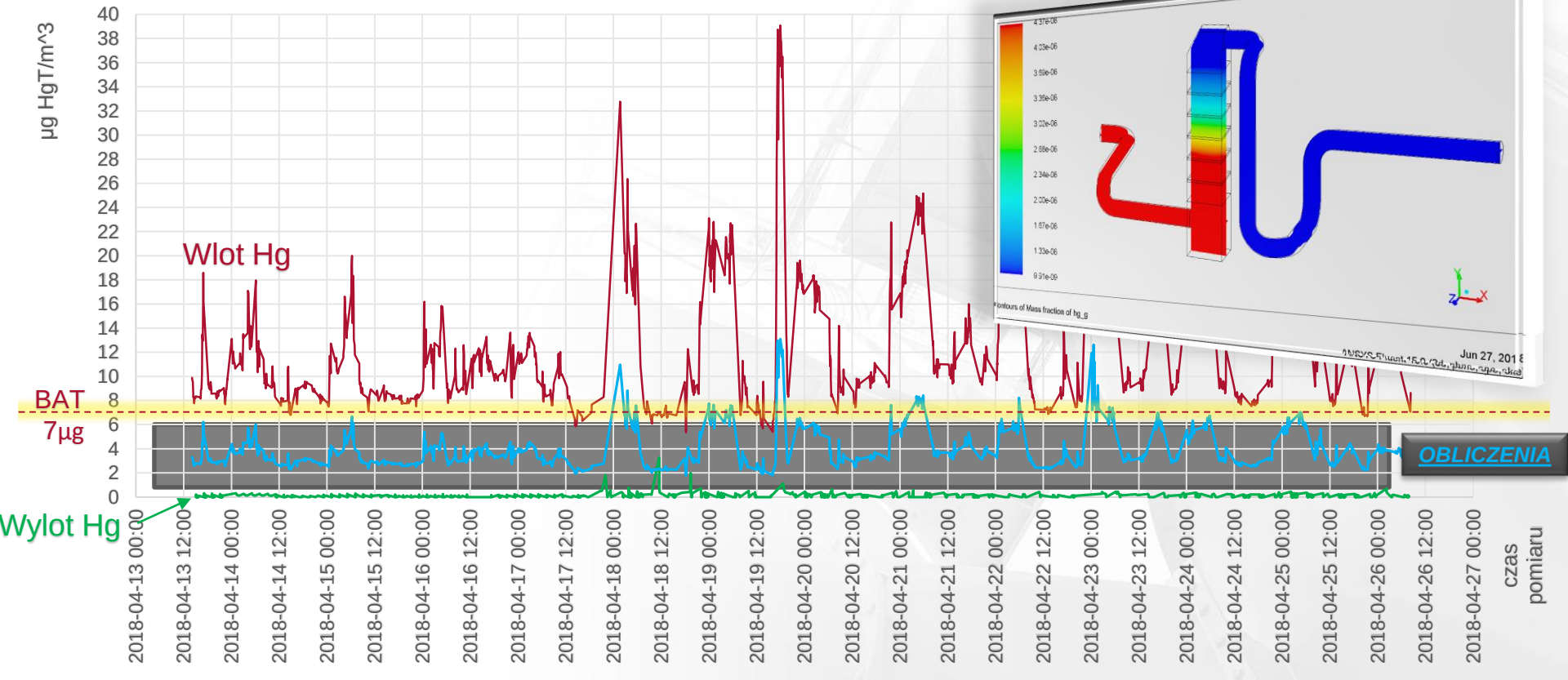




SBB ENERGY

praca instalacji w okresie: 13.04-26.04.2018
PRACA NA 12 MODUŁACH, ciągły pomiar stężenia rtęci
wraz z wynikami obliczeń dla 4 warstw GMCS

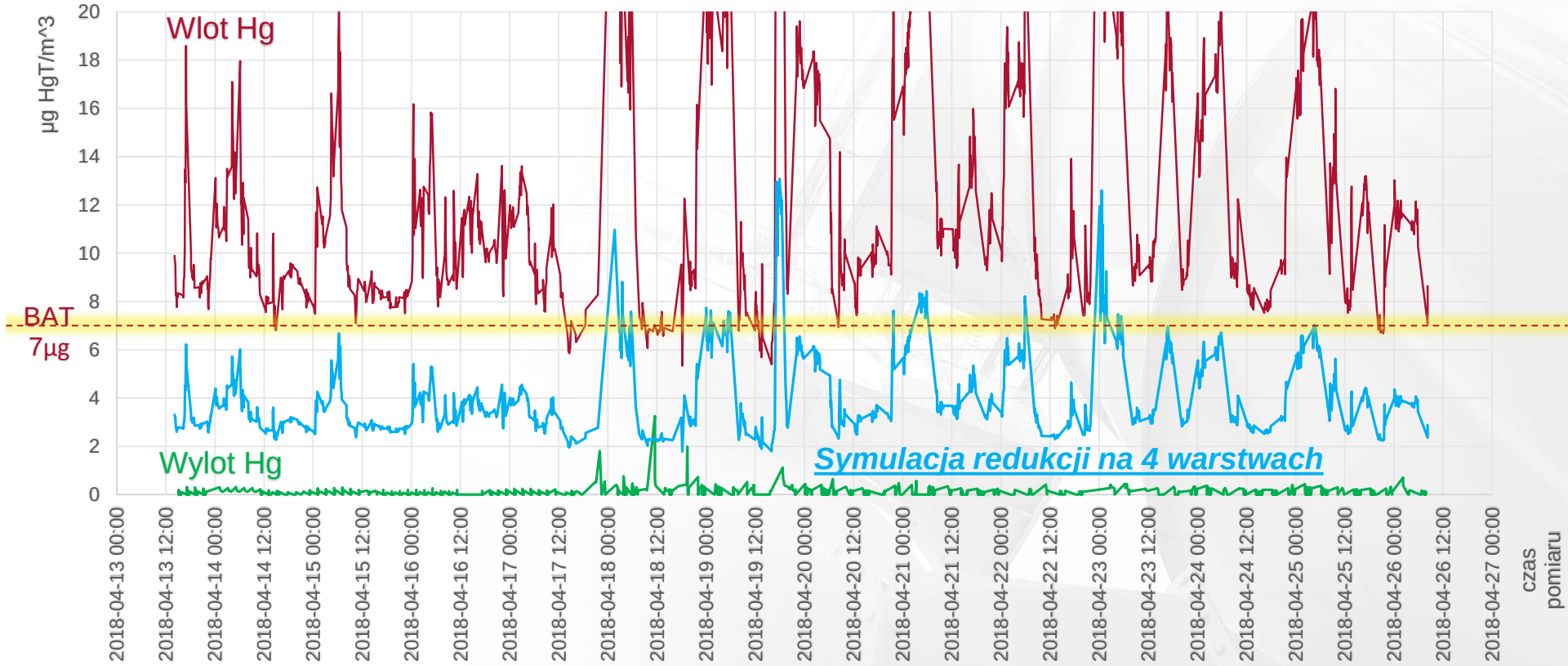
Pomiar ciągły TEKRAN



SBB ENERGY

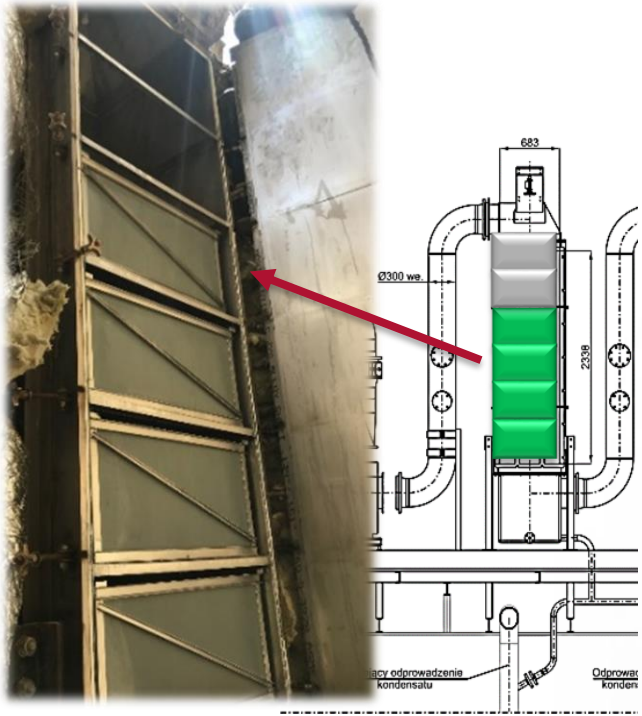
praca instalacji w okresie: 13.04-26.04.2018
PRACA NA 12 MODUŁACH, ciągły pomiar stężenia rtęci
wraz z wynikami obliczeń dla 4 warstw GMCS

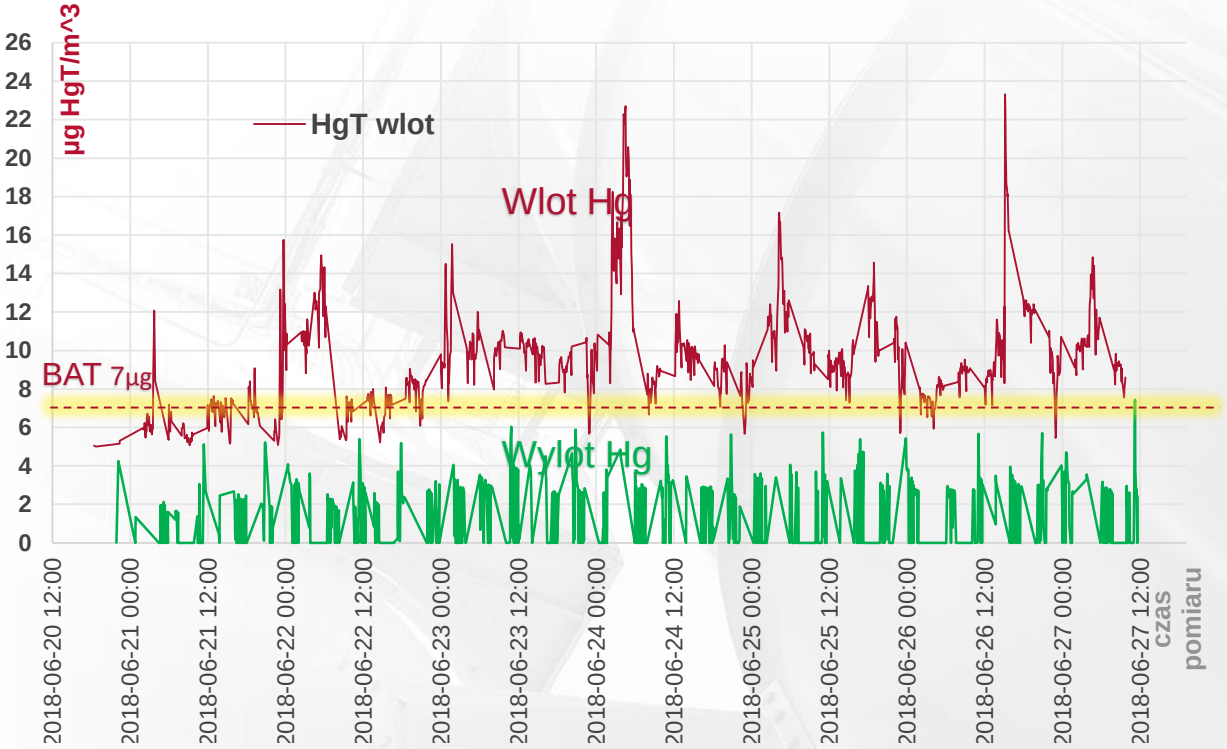
Pomiar ciągły TEKRAN



WYNIKI PILOTAŻY

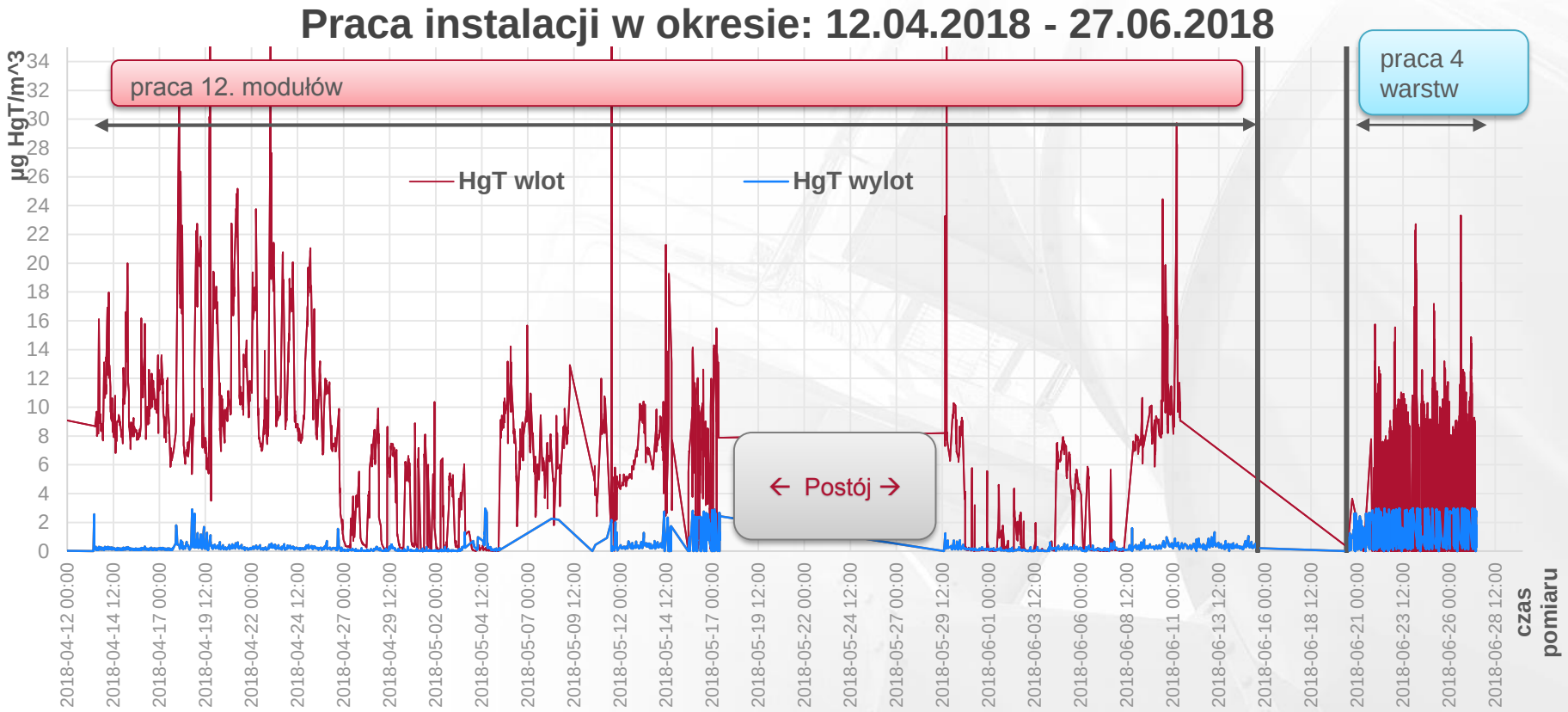
Instalacja chemisorpcji – 1 x 4 warstwy adsorpcyjne





SBB ENERGY

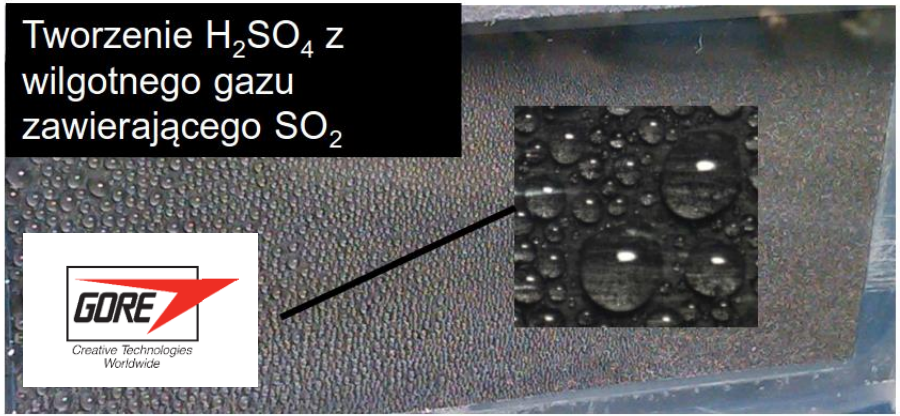
Pomiar ciągły TEKRAN



SBB ENERGY

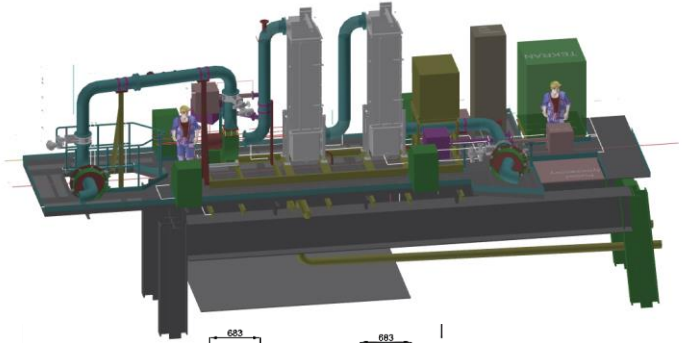
Katalityczna konwersja SO_2 do SO_3 na modułach polimerowych

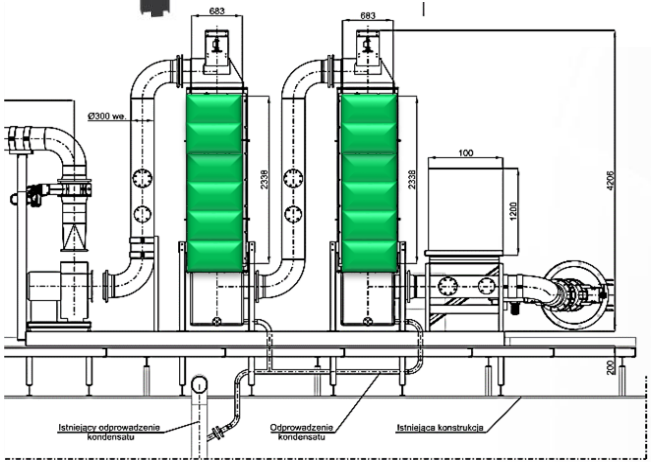
- Bezodpadowa, katalityczna konwersja SO_2,
- Wytwarzanie rozcieńczonego kwasu siarkowego,
- Wysoce hydrofobowa struktura polimeru wydala kwas na powierzchnie zewnętrzne,
- Ciągłe wykraplanie kwasu minimalizuje osiadanie cząsteczek starych i utrzymuje, powierzchnie **modułów w czystości.**

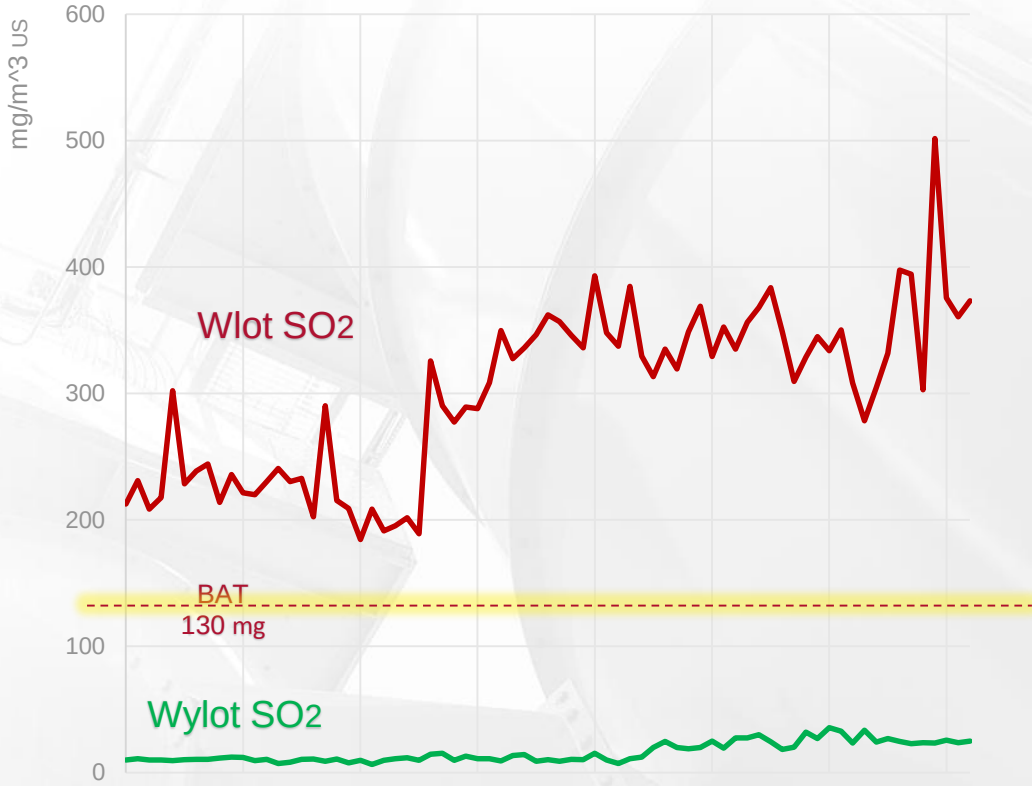


WYNIKI PILOTAŻY – redukcja SO2

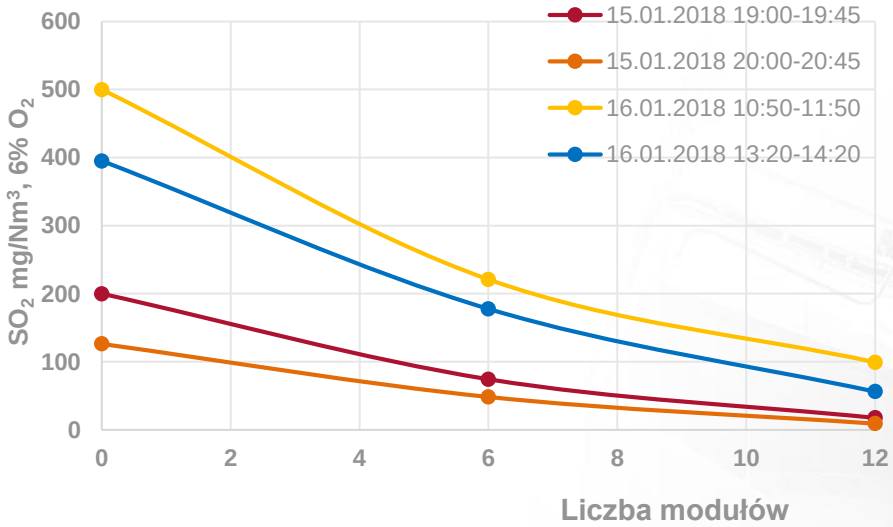
Instalacja chemisorpcji – 2 x 6 warstw adsorpcyjnych

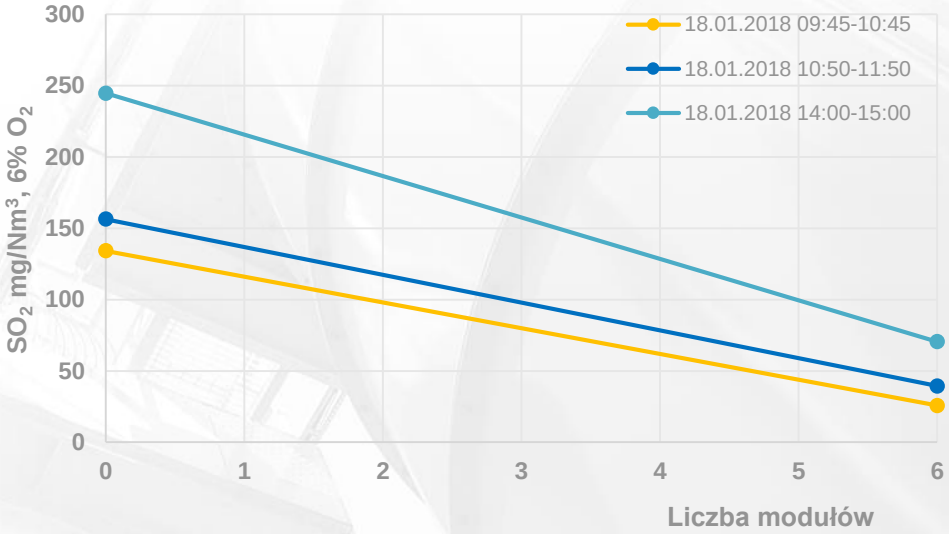






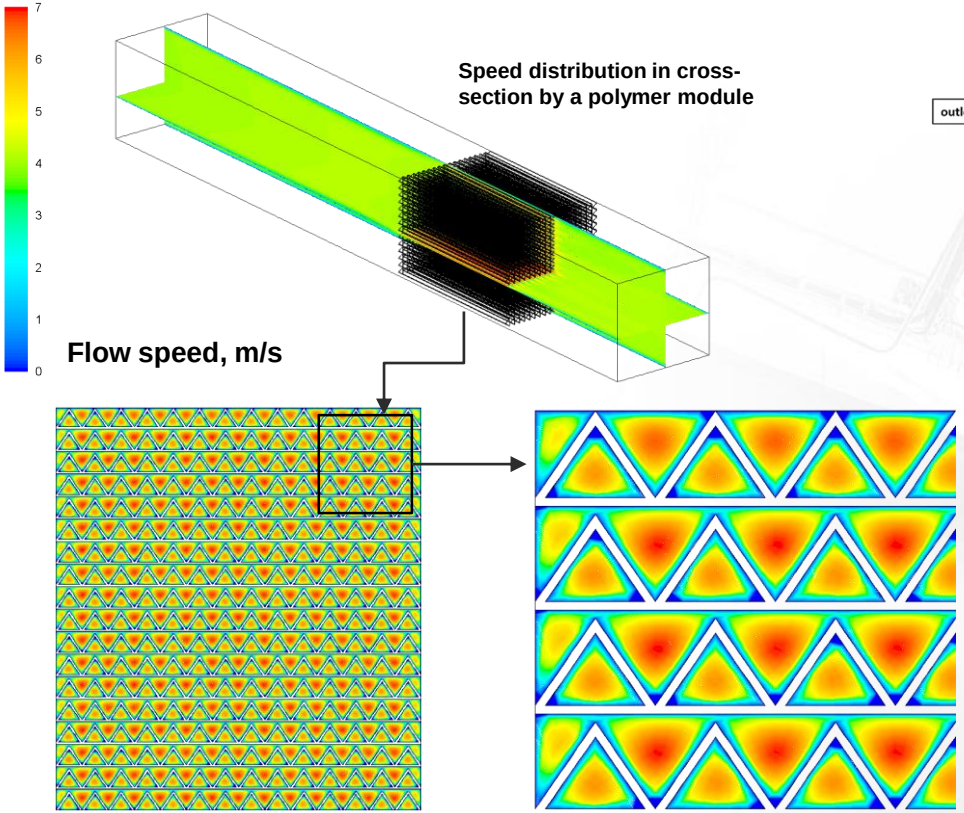
Redukcja SO_2

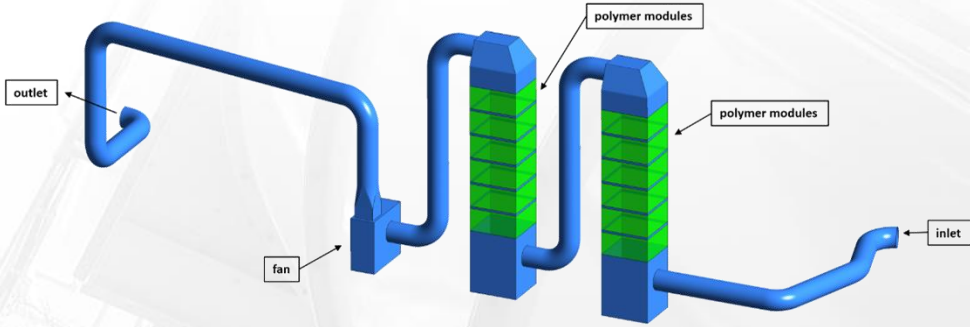


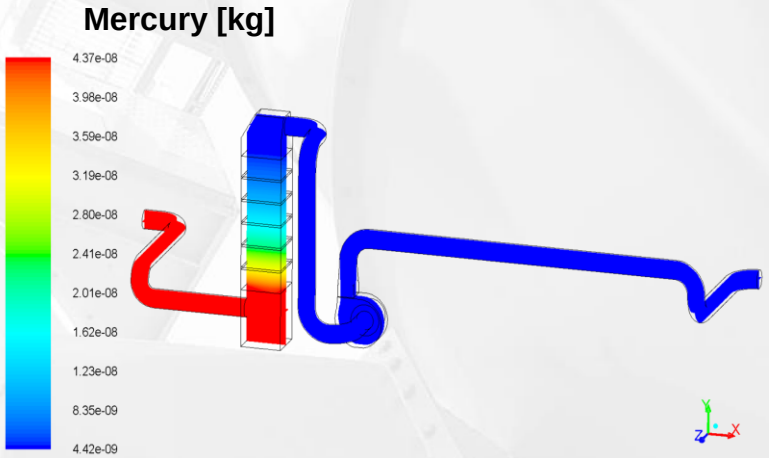


Efektywność redukcji emisji SO_2 55-95.5%

Modelowanie CFD – instalacji pilotażowa







SBB ENERGY

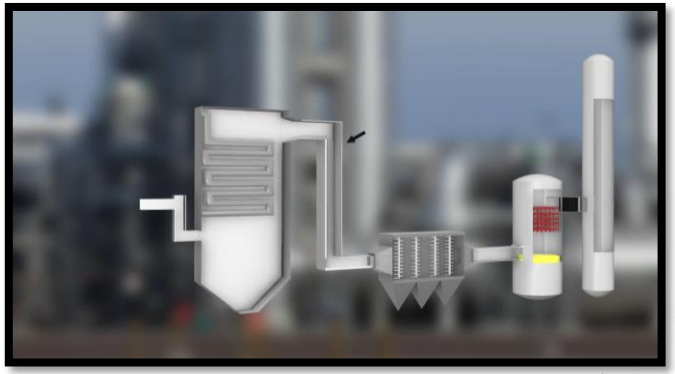
Układ hybrydowy – współpraca różnych technologii:

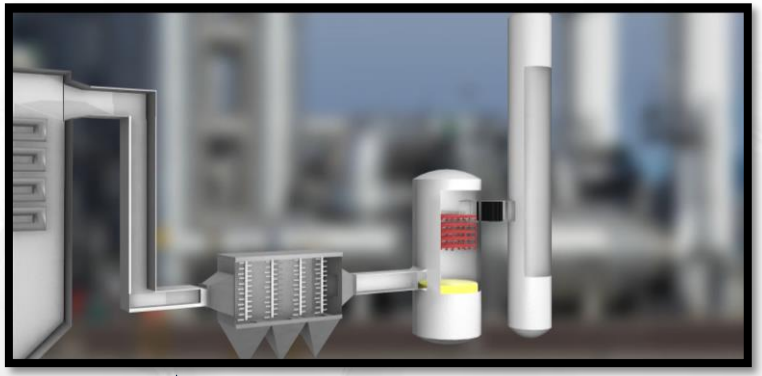
- Redukcja OPEX dla układów wtryskowych,
- Redukcja CAPEX dla układu adsorbcji,
- Usprawnienie istniejącego układu redukcji Hg i SOx.

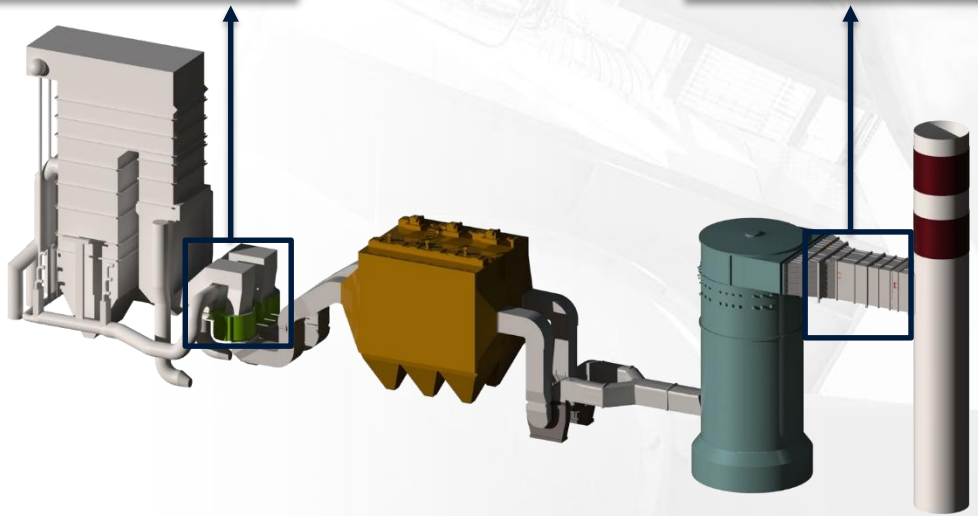
Cel stosowania rozwiązania hybrydowego w perspektywie długoterminowej to uzyskanie technologii o zadowalającym poziomie efektywności środowiskowej oraz kosztowej.

SBB ENERGY

Układ hybrydowy – koncepcja pierwsza

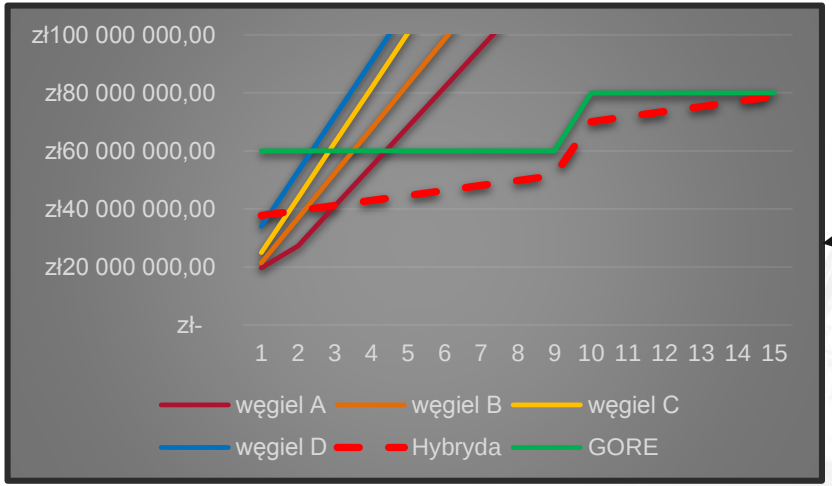


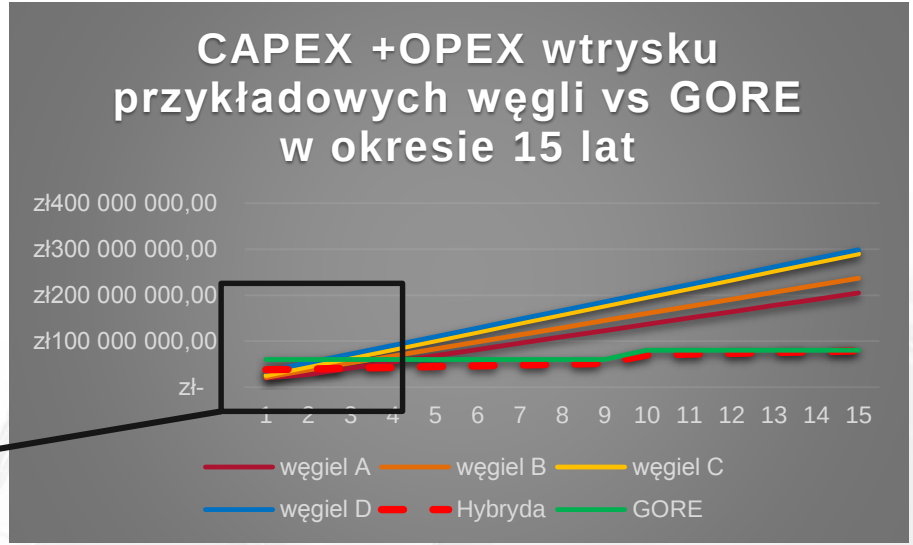




SBB ENERGY

Hybryda (symulacja)





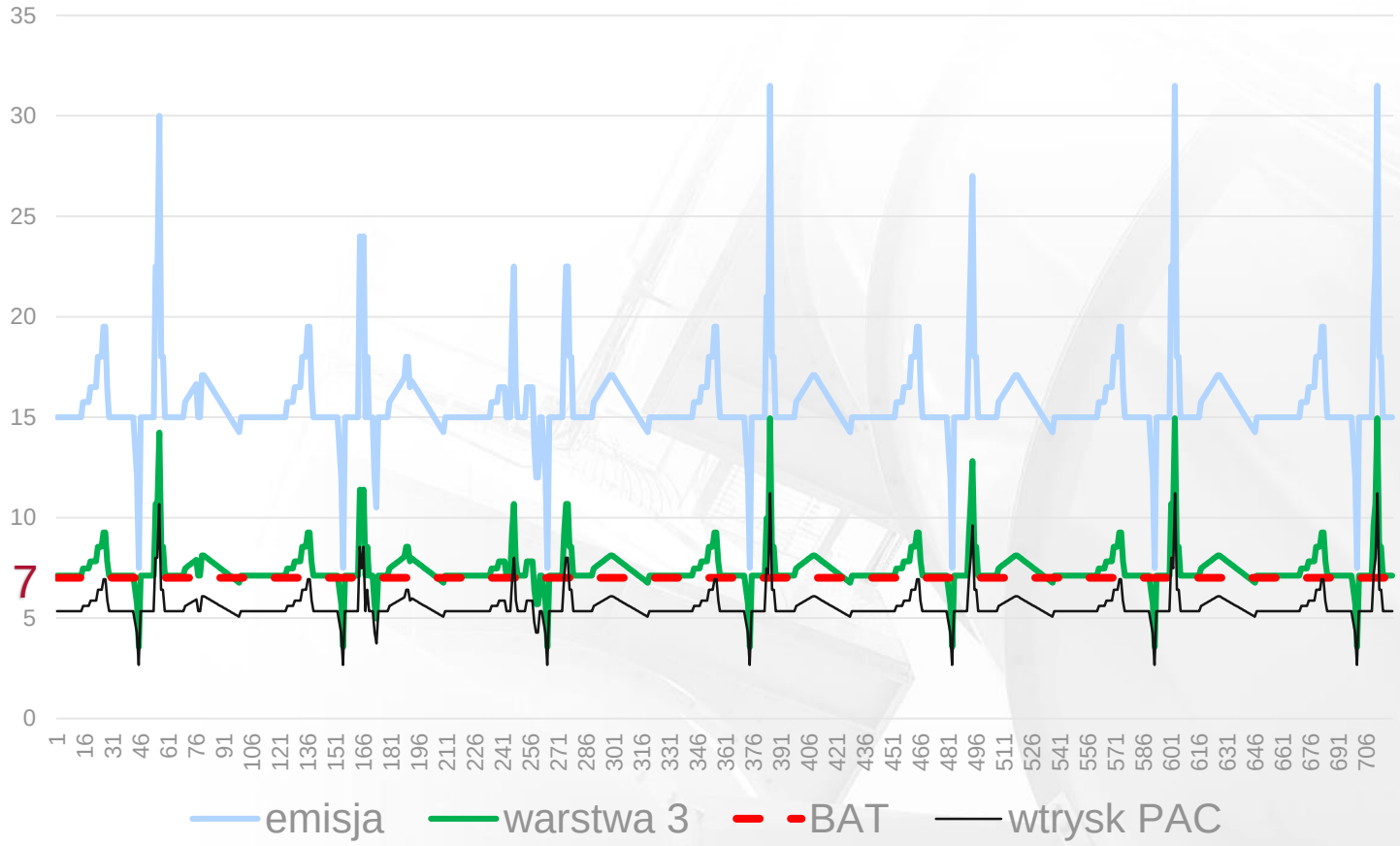
Przykładowy blok, ilość spalin: 2 mln Nm3/h

typ	Dozowana dawka [mg/Nm3]	Ilość PAC [kg/h]	Cena za kg PAC	Ilość PAC kg/m-c	Ilość PAC kg/rok	Ilość PAC TON/rok	koszt roczny
A	60	120	13,00 zł	87 600	1 051 200	1 051	13 665 600,00 zł
B	80	160	11,00 zł	116 800	1 401 600	1 402	15 417 600,00 zł
C	120	240	9,00 zł	175 200	2 102 400	2 102	18 921 600,00 zł
D	200	400	8,00 zł	292 000	3 504 000	3 504	28 032 000,00 zł
Hybryda	200	okresowo	10,00 zł	14 400	172 800	173	1 728 000,00 zł

SBB ENERGY

Hybryda:

- 3 warstwy
- opcjonalny wtrysk



SBB ENERGY

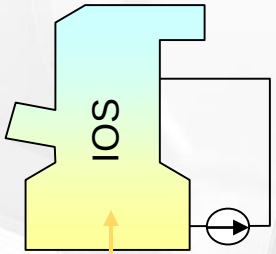
Dozowanie soli bromu

Dodatki do paliw – utlenianie Hg^0 – Hg^{2+} (sole Br, Cl, I) $CaBr_2$, NaBr

Dozowanie dodatków strącających do IOS

$$H_2SO_3 + HgCl_2 + H_2O = Hg^0 + H_2SO_4 + 2HCl$$

Reemisja Hg

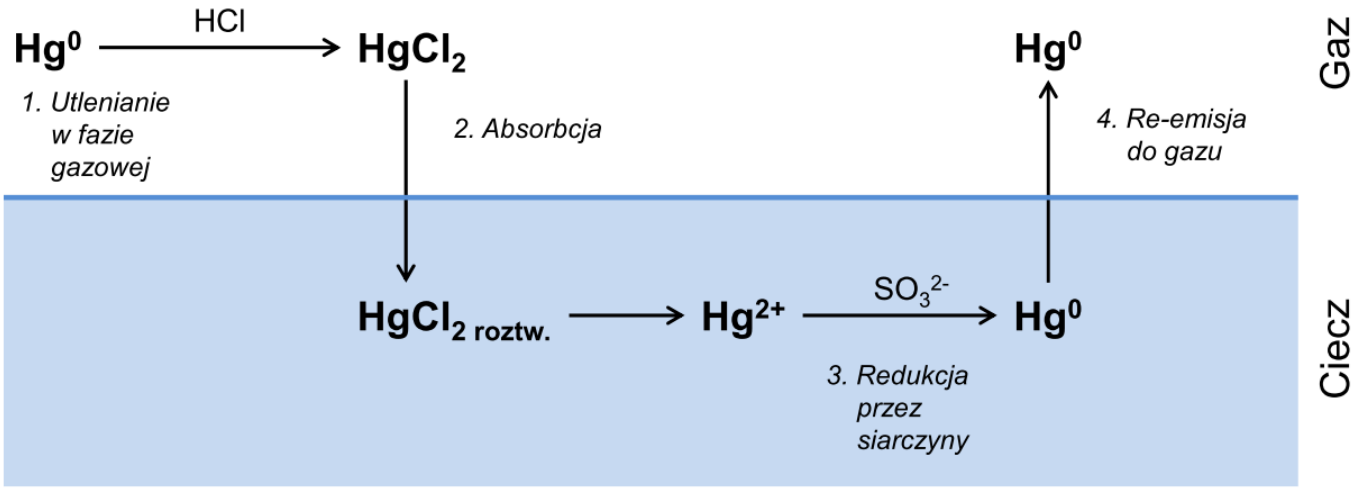


Utrzymywanie odpowiedniej wartość potencjału REDOX **200 - 400 mV**

Dodatki substancji strącających Hg^{2+} – zapobieganie reemisji: TMT15, Na_2S, NaHS.

SBB ENERGY

Dodatki do IOS (re-emisja rtęci)



OGRANICZANIE REEMISJI:

Stabilizacja procesu w absorberze MIOS

Stabilna wartość potencjału REDOX

200 - 400 mV

Dodatki środków strącających do zawiesiny absorbera MIOS

– dozowanie bezpośrednio na poziomy zraszania:

- TMT15,
- Na_2S,
- NaHS.

Podsumowanie

- Od roku 2016 SBB ENERGY SA analizuje aspekty związane z redukcją Hg,
- Posiadamy wiedzę popartą badaniami w zakresie redukcji emisji Hg i SOx ze spalin,
- Zdobyte doświadczenie pozwala dobrać odpowiednią technologię uwzględniając uwarunkowania techniczne i ekonomiczne przedsięwzięcia.

Dotychczasowe osiągnięcia

SBB ENERGY S.A. laureatem Polskiej Nagrody Popiołowej „FENIKS 2017” za projekt:
„Hybrydowe układy adsorpcyjne do redukcji emisji rtęci z zastosowaniem wysoko efektywnych komponentów polimerowych”

UPS

Laureat

Polskiej Nagrody Popiołowej

"Feniks 2017"

w kategorii FIRMA

SBB ENERGY Opole

Otrzymuje nagrodę FENIKS 2017 za Projekt:

„Hybrydowe układy adsorpcyjne do redukcji emisji rtęci",

a w szczególności za:

- Nietuzinkowe oraz nowatorskie podejście do problematyki oczyszczania gazów spalinowych z emisji rtęci,
- Dostrzeganie roli i miejsca ups w kluczowej idei projektu;
- Udowadnianie, iż ograniczanie zanieczyszczeń nie musi przekładać się na pogorszenie jakości ups;
- Technologia staje się elementem Bezodpadowej Energetyki Węglowej i rozwoju Gospodarki Obiegu Zamkniętego w Polsce.

W imieniu Zarządu Polskiej Unii UPS

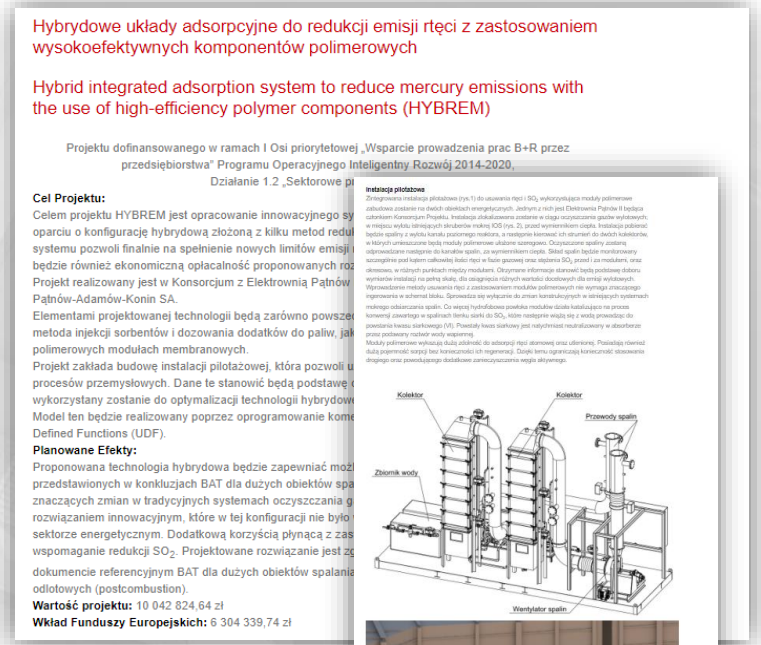
Artur Zając
Wiceprezes Zarządu

Mirosław Kowalkowski
Prezes Zarządu

Sopot, 26 października 2017 r.

SBB ENERGY

Strona internetowa



Hybrydowe układy adsorpcyjne do redukcji emisji rtęci z zastosowaniem wysokoefektywnych komponentów polimerowych

Hybrid integrated adsorption system to reduce mercury emissions with the use of high-efficiency polymer components (HYBREM)

Projektu dofinansowanego w ramach I Osi priorytetowej „Wsparcie prowadzenia prac B+R przez przedsiębiorstwa" Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020, Działanie 1.2 „Sektorowe p

Cel Projektu:

Celem projektu HYBREM jest opracowanie innowacyjnego sy
oparciu o konfigurację hybrydową złożoną z kilku metod redu
systemu pozwoli finalnie na spełnienie nowych limitów emisji
będzie również ekonomiczną opłacalność proponowanych roz
Projekt realizowany jest w Konsorcjum z Elektrownią Pątnów
Pątnów-Adamów-Konin SA.
Elementami projektowanej technologii będą zarówno powszec
metoda injekcji sorbentów i dozowania dodatków do paliw, jak
polimerowych modułach membranowych.
Projekt zakłada budowę instalacji pilotażowej, która pozwoli u
procesów przemysłowych. Dane te stanowić będą podstawę
wykorzystany zostanie do optymalizacji technologii hybrydow
Model ten będzie realizowany poprzez oprogramowanie kome
Defined Functions (UDF).

Planowane Efekty:

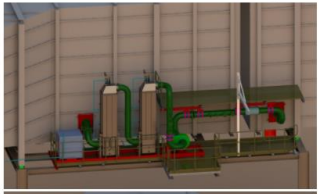
Proponowana technologia hybrydowa będzie zapewniać możl
przedstawionych w konkluzjach BAT dla dużych obiektów spa
znaczących zmian w tradycyjnych systemach oczyszczania g
rozwiązaniem innowacyjnym, które w tej konfiguracji nie było
sektorze energetycznym. Dodatkową korzyścią płynącą z zas
wspomaganie redukcji SO_2. Projektowane rozwiązanie jest zg
dokumencie referencyjnym BAT dla dużych obiektów spalania
odlotowych (postcombustion).

Wartość projektu: 10 042 824,64 zł

Wkład Funduszy Europejskich: 6 304 339,74 zł

Instalacja pilotażowa

Zintegrowana instalacja pilotażowa (rys.1) do usuwania rtęci i SO_2 wykorzystująca moduły polimerowe zabudowa zostanie na dwóch obiektach energetycznych. Jednym z nich jest Elektrownia Pątnów II będąca członkiem Konsorcjum Projektu. Instalacja zlokalizowana zostanie w ciągu oczyszczania gazów wylotowych; w miejscu wylotu istniejących skruberów mokrej IOS (rys. 2), przed wymiennikiem ciepła. Instalacja pobierać będzie spaliny z wylotu kanału poziomego reaktora, a następnie kierować ich strumień do dwóch kolektorów, w których umieszczone będą moduły polimerowe ułożone szeregowo. Oczyszczone spaliny zostaną odprowadzane następnie do kanałów spalin, za wymiennikiem ciepła. Skład spalin będzie monitorowany szczególnie pod kątem całkowitej ilości rtęci w fazie gazowej oraz stężenia SO_2 przed i za modułami, oraz okresowo, w różnych punktach między modułami. Otrzymane informacje stanowić będą podstawę doboru wymiarów instalacji na pełną skalę, dla osiągnięcia różnych wartości docelowych dla emisji wylotowych. Wprowadzenie metody usuwania rtęci z zastosowaniem modułów polimerowych nie wymaga znaczącego ingerowania w schemat bloku. Sprowadza się wyłącznie do zmian konstrukcyjnych w istniejących systemach mokrego odsiarczania spalin. Co więcej hydrofobowa powłoka modułów działa katalizująco na proces konwersji zawartego w spalinach tlenku siarki do SO_3, które następnie wiążą się z wodą prowadząc do powstania kwasu siarkowego (VI). Powstały kwas siarkowy jest natychmiast neutralizowany w absorberze przez podawany rozpiwór wody wapiennej.
Moduły polimerowe wykazują dużą zdolność do adsorpcji rtęci atomowej oraz utlenionej. Posiadają również dużą pojemność sorpcji bez konieczności ich regeneracji. Dzięki temu ograniczają konieczność stosowania drogiego oraz powodującego dodatkowe zanieczyszczenia węgla aktywnego.



http://sbbenergy.pl/pl/projekty/redukcja-emisji-rteci

Fundusze Europejskie
Inteligentny Rozwój

Unia Europejska
Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego

DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ

Dominika Bandoła *(d.bandola@sbbenergy.com)*

SBB ENERGY

Fundusze Europejskie Inteligentny Rozwój

Unia Europejska Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego

Krynica Zdrój, 16-18 października 2018 r.