

## **Snižování koncentrace rtuti v emisích velkých tepelných zdrojů**

**Pavel Kůs<sup>1</sup>, Martin Skala<sup>1</sup>, Lukáš Pilař<sup>1</sup>, David Koloušek<sup>2</sup>, Karel Ciahotný<sup>2</sup>, Alice Vagenknechtová<sup>2</sup>, Pavel Kobulej<sup>3</sup>, Roman Snop<sup>4</sup>, Oldřich Vinš<sup>5</sup>, Světlana Kozlová<sup>6</sup>**

<sup>1</sup>Centrum výzkumu Řež, Husinec Řež, [pavel.kus@cvrez.cz](mailto:pavel.kus@cvrez.cz)

<sup>2</sup>VŠCHT Praha

<sup>3</sup>Zeocem a.s.

<sup>4</sup>ČEZ energetické produkty s.r.o.

<sup>5</sup>AV EKO Color s.r.o.

<sup>6</sup>ÚJV Řež a.s.

### **Souhrn**

*Cílem příspěvku je poskytnout odborné veřejnosti informace o projektu TAČR (TH03030335), který byl zaměřen na vývoj sorbentů určených k sorpci polutantů uvolňovaných do životního prostředí (ŽP). Konkrétně se jednalo o snižování emisí rtuti (Hg) ve spalinách z velkých tepelných zdrojů (elektrárny, teplárny). V rámci projektu bylo analyzováno zefektivnění zachytu polutantů pomocí sorpce na pevných anorganických sorpčních materiálech. Přínosy projektu jsou především ekologické (snížení dopadu lidské činnosti na ŽP), avšak také ekonomické, tj. posílení české energetiky v evropském kontextu.*

*The aim of the paper is to provide the professional public with information about the TAČR project, which was focused on the development of sorbents intended for the sorption of pollutants released into the environment (ŽP). Specifically, it was about reducing mercury (Hg) emissions in flue gases from large combustion plants (power plants, heating plants). The project analysed the efficiency of pollutant capture by sorption on solid inorganic sorption materials. The benefits of the project are primarily ecological (reducing the impact of human activity on the environment), but also economic, i.e. strengthening the Czech energy sector in the European context.*

### **Poděkování:**

Tento příspěvek vznikl na základě podpory projektu TAČR – TH03030335, práce na experimentálním kotli Juliska byly provedeny v rámci TK01020101 „Snížení koncentrací Hg, HCl a HF z velkých průmyslových zdrojů.“

### **Úvod**

Prezentovaný projekt se zabýval vývojem sorbentů určených ke snižování emisí rtuti především z velkých energetických spalovacích zdrojů o tepelném příkonu vyšším jak 50 MWt, kterých se týká novela dokumentu BREF upravující jejich emisní limity. Tato novela byla schválena 17. 8. 2017 a nabyla platnost o čtyři roky později, tj. 17. 8. 2021 prováděcím rozhodnutím Komise (EU) 2017/1442. Uvedený termín je zatím v platnosti, ale dle „odvolání proti zrušení závěrů o BAT pro velká spalovací zařízení – kauza T-699/17“ 17. září 2021 Evropská komise rozeslala návrh nových závěrů o BAT pro velká spalovací zařízení. Podle doprovodného dopisu v návrhu nejsou oproti již zrušeným závěrům o BAT žádné změny a lze očekávat, že v případě schválení budou závěry o BAT publikovány v Úředním věstníku EU v prosinci 2021 nebo v lednu 2022 a budou oficiálně v platnosti. Další informace o průběhu budou dále publikovány.

Projekt byl zaměřen na zefektivnění odstranění plynné rtuti (volné formy označené jako Hg<sup>0</sup> a oxidované formy označené Hg<sup>2+</sup>) ze spalin pomocí sorpce na pevných sypkých sorpčních materiálech. Sorpčním materiálem zkoumaným v projektu byl anorganický sorbent na bázi zeolitů. V rámci projektu byly syntetizovány zeolitické materiály či modifikovány přírodně se vyskytující zeolity. Tyto anorganické sorbenty mohou být aplikovány jako alternativa k sorpci rtuti na aktivním uhlí a jejich modifikací, která je

již vyzkoušená v provozním průmyslovém měřítku. Vzhled k vyšší tepelné stabilitě nabízí anorganické sorbenty oproti aktivnímu uhlí širší spektrum použití s ohledem na teplotu a podmínky v místě aplikace.

V rámci projektu spolupracovalo několik průmyslových firem (ČEZ Energetické produkty s.r.o., ÚJV a.s. – Divize Energoprojekt, Zeocem a.s. a AV EKO Color s.r.o.) a výzkumných organizací (Centrum výzkumu Řež s.r.o. a VŠCHT Praha).

## Rozhodnutí komise a přidělení projektu

Od 17. 8. 2021 platí nové emisní limity pro rtuť (Komise (EU) 2017/1442) na velkých tepelných zdrojích. Tyto limity jsou ukázány v **Tab. 1**.

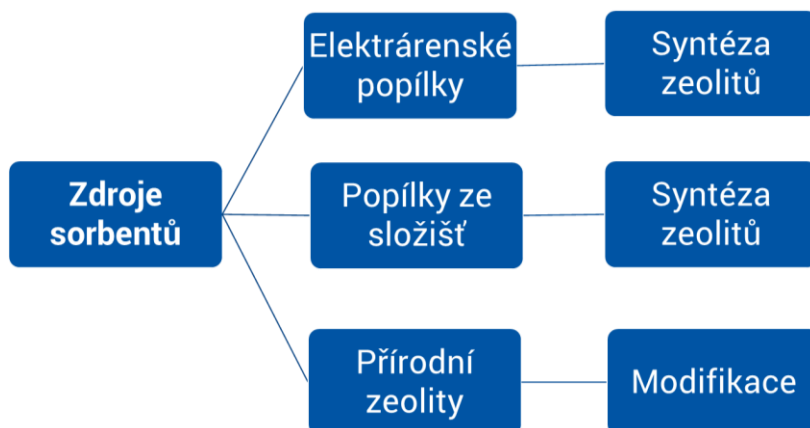
**Tab. 1 Emisní limity pro rtuť a tepelné zdroje**

Spalovací zařízení o jmenovitém tepelném příkonu (MW <sub>t</sub> )	emise Hg (μg/Nm <sup>3</sup> )		hodnocené období	monitoring
	nový zdroj	stávající zdroj		
<b>uhlí: černé uhlí</b>				
< 300	1 - 3	1 - 9	průměr vzorků získaných během jednoho roku	4 krát ročně
> 300	1 - 2	1 - 4 <sup>(1)</sup>	roční průměr	Kontinuální měření
<b>uhlí: hnědé uhlí</b>				
< 300	1 - 5	2 - 10	průměr vzorků získaných během jednoho roku	4 krát ročně
> 300	1 - 4	1 - 7 <sup>(1)</sup>	roční průměr	Kontinuální měření

Pro řešení projektu TAČR – TH03030335 byl sestaven tým odborníků z průmyslových firem a vědeckých pracovišť. Díky této spolupráci jednotlivých organizací projekt pokrýval celý vývojový cyklus nového produktu od výběru vhodné suroviny (mapování vlastností elektrárenských popílků), přes syntézu a ověření funkčnosti, po poloproduční výrobu sorbentu a vyhodnocení důsledků jeho aplikace v technologii velkých spalovacích zdrojů.

## Průběh řešení projektu – Zajištění zdrojů sorbentů

Základem projektu bylo zajištění dostatečného množství sorbentů. V projektu byli dva průmysloví partneři, ČEZ Energetické produkty (ČEZ EP) a Zeocem, kteří poskytli dostatečné množství sorbentů, resp. vstupních materiálů pro budoucí syntézu nových sorbentů (Obr. 1).



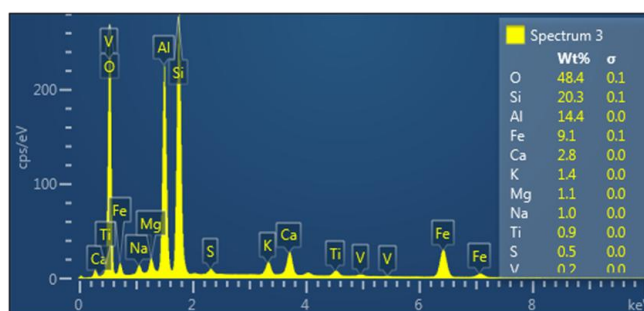
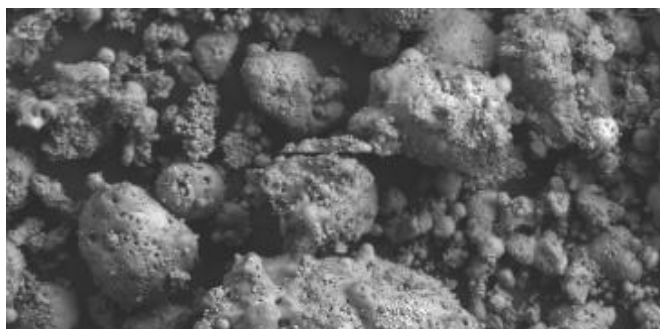
**Obr. 1 Schéma syntézy a modifikace sorbentů**

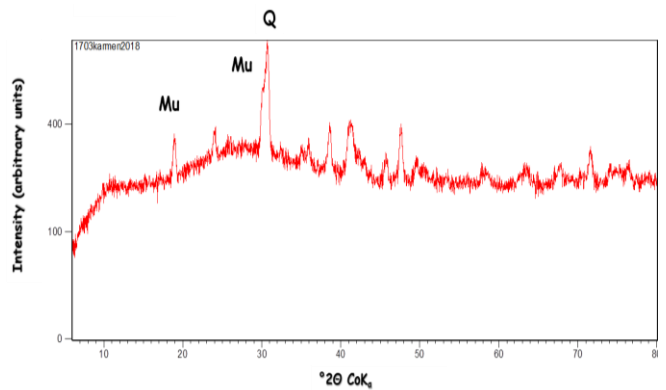
Společnost ČEZ EP, v rámci projektu dodávala do projektu několik druhů možných sorbentů – elektrárenský popílek např. z Elektrárny Tušimice a popílek ze složišť, nacházejících se např. u elektrárny Mělník. Fotografie na Obr. 2 znázorňují odběry vzorků popílků na úložišti a z elektrostatického odlučovače.



**Obr. 2 Vzorkování popílků na lokalitě (vlevo), elektrostatický odlučovák (vpravo nahoře), odebraný materiál (vpravo dole)**

Každý odebraný vzorek byl podroben analýze pomocí metod práškové XRD a vybrané vzorky pak i elektronové mikroskopii SEM/EDX (Obr. 3).





**Obr. 3 Ukázka z charakterizace vstupních materiálů**

Přírodní zeolit pocházel z povrchového lomu v Nižném Hrabovci na Slovensku patřícího společnosti Zeocem a.s. Zpracování této suroviny, jako je drcení, sušení a třídění na příslušné frakce se provádí v Bystrém vzdáleném cca 30 km od lomu v Nižném Hrabovci.

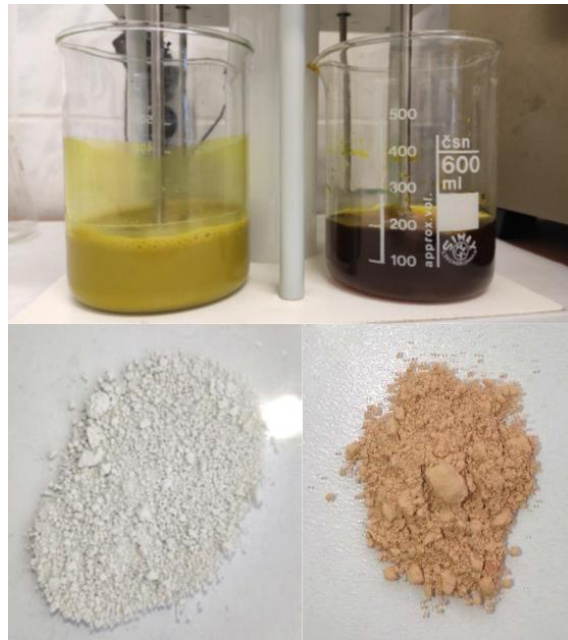


**Obr. 4 Povrchový lom Nižný Hrabovec firmy Zeocem a.s.**

### **Průběh řešení projektu – Syntéza zeolitů z popílků a modifikace zeolitů**

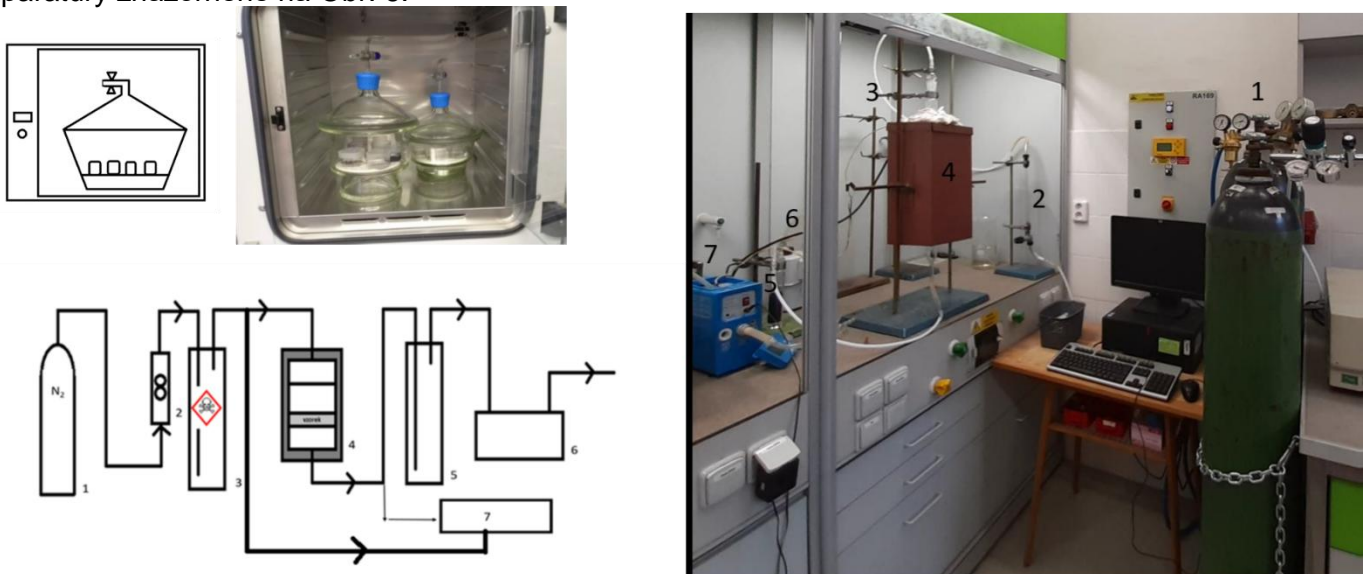
Syntéza zeolitů z popílků byla popsána v příspěvku s názvem *Využití popílků a modifikovaných přírodních zeolitů za cílem snížení emisí Hg ve spalínách prezentovaném na konferenci TVIP 2019*. Modifikace přírodních zeolitů měla za cíl nanosení impregnačního činidla na vnitřní povrch porézní struktury přírodního zeolitu, které způsobí zefektivnění zachytu (sorpce) rtuti (v důsledku pevnější vazby rtuti na sorbent vlivem chemické vazby) v impregnovaném sorbentu.

V laboratorním měřítku byl výrobní postup testován v malých objemech či navážkách. Připravené sorbenty byly následně testovány na Ústavu plyných a pevných paliv a ochrany ovzduší VŠCHT Praha.



**Obr. 5 Modifikace přírodních zeolitů**

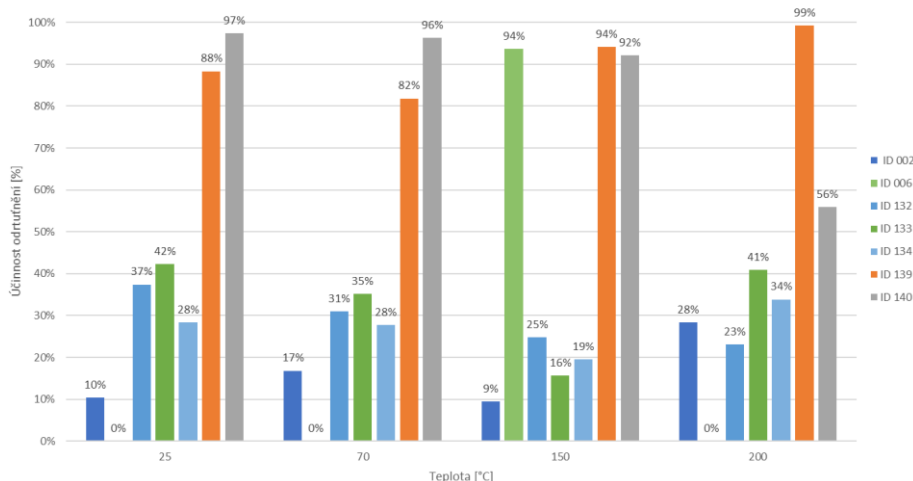
Samotné testování probíhalo dvojím způsobem – staticky v exikátoru a dynamicky pomocí průtočné aparatury znázorněné na Obr. 6.



**Obr. 6 Testovací aparatury – statická a dynamická metoda**

Ukázka z laboratorního testování je na Obr. 7. Graf ukazuje závislost odstranění rtuti z modelové směsi plynů na teplotě pomocí jednotlivých testovaných sorbentů.

Střední účinnost odrtuňení v závislosti na teplotě

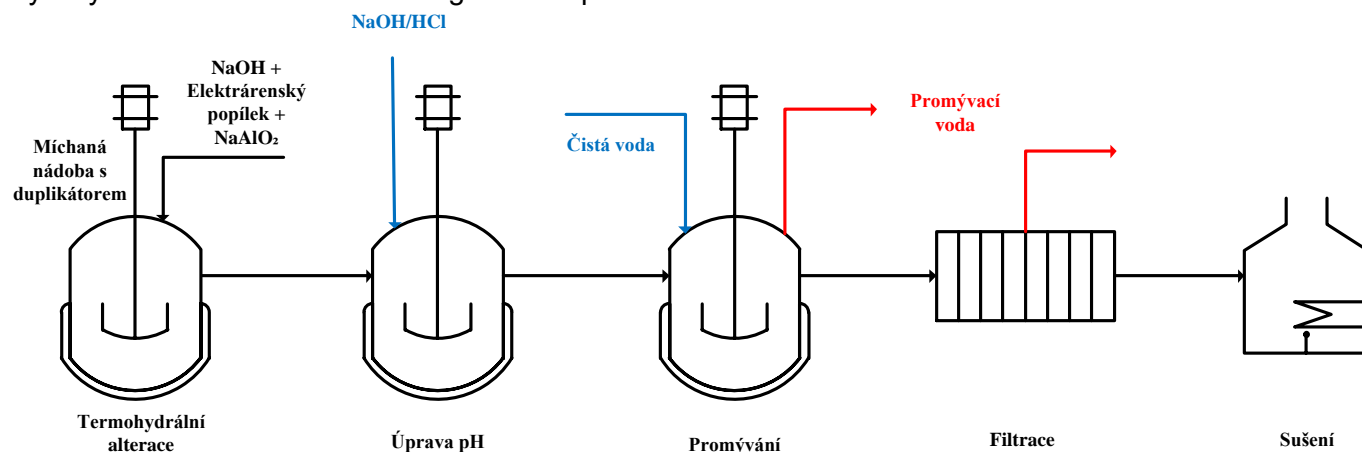


**Obr. 7 Ukázka výsledků**

V případě pozitivních výsledků z laboratorních testů byly vybrané vzorky testovány v poloprovozním měřítku.

Při syntéze zeolitů z elektrárenských popílků byla výroba vzorků sorbentů realizována ve spolupráci s firmou AV EKO Color a v případě modifikace přírodního zeolitu byla výroba vzorků sorbentů provedena ve firmě Zeocem.

Schéma výroby ve firmě AV EKO Color je uvedena na Obr. 8, kde základem pro výrobu zeolitů byla míchaná nádoba (duplikátor), následovala filtrace a posledním krokem bylo sušení. Velmi podobné schéma výroby modifikovaného přírodního zeolitu bylo použito i ve firmě Zeocem. V obou případech bylo vyrobeno několik desítek kilogramů sorpčního materiálu.



**Obr. 8 Základní výroba syntetického zeolitu**

## Průběh řešení projektu - Testování vyrobených sorbentů v reálných podmínkách

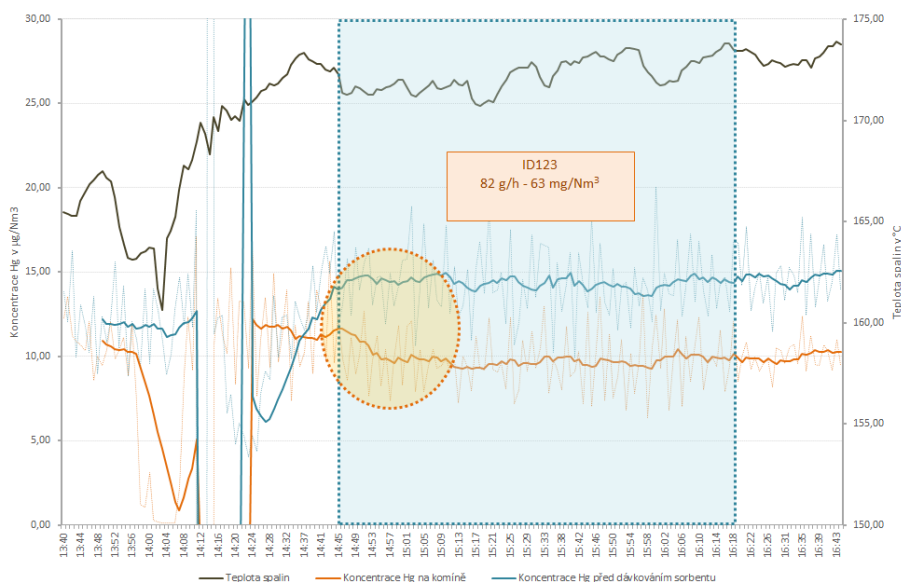
V rámci projektu bylo vyrobeno několik desítek kg syntetických zeolitů či modifikovaných přírodních zeolitů. Tyto sorpční hmoty byly testovány v reálném prostředí, na teplárně Trmice či experimentálním fluidním kotli FS ČVUT Juliska (Obr. 9). Jedná se fluidní kotel se stacionární bublinkovou fluidní vrstvou o tepelném výkonu cca 500 kW.



**Obr. 9 Teplárna Trmice (vlevo), Experimentální kotel Juliska (vpravo)**

Výsledky z měření (experimentální kotel Juliska) ukazuje Obr. 10, kdy daný sorbent byl dávkován v množství cca 80 g/h ( $63 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ ). Testy byly provedeny při teplotě spalin vyšší jak  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  při spalování uhlí z dolu Jiří (průtok spalin  $1300 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{hod}$  a koncentrace Hg v palivu byla  $0,250 \text{ mg/kg}_{\text{suš}}$ ). Z hlediska teploty spalin se jedná o obvyklou teplotu v místě potenciálního dávkování daného sorbentu na reálném průmyslovém zdroji.).

Výsledkem dávkování daného množství sorbentu bylo snížení koncentrace Hg ve spalinách asi o jednu třetinu. Z provozních důvodů bylo během pokusu dávkováno menší množství sorbentu, než bylo teoreticky doporučené množství. Jedná se velice pozitivní výsledek a je možné doporučit daný sorbent k testování na reálných průmyslových blocích. Pozitivní výsledek podporuje i konfigurace experimentálního zařízení, zejména čištění spalin, kdy byl použit jen mechanický cyklonový odlučovač. Odlučovač neposkytoval dostatečný čas nutný pro sorpci Hg. Při reálném využití sorbentu, lze teoreticky očekávat výrazně vyšší záchyt Hg, jelikož bude využita kombinace sorbentu s látkovým filtrem či čtyři sekční elektroodlučovače.



**Obr. 10 Výsledky z měření na experimentálním kotli Juliska**

Výsledky jednoznačně ukazují pozitivní efekt dávkování daných sorbentů do kouřovodu pro snížení koncentrace Hg ve spalinách při daných teplotách. Je možné očekávat na základě zkušeností z výzkumu pevných sorbentů, že při nižší teplotě spalin bude účinnost záchytu Hg vyšší. Na základě

provedených experimentů doporučujeme ve výzkumu daných sorbentů dále pokračovat na reálných průmyslových zdrojích či sorbenty modifikovat.

## **Závěr**

Tříletý výzkumný projekt financovaný TAČR se zabýval čištěním spalin z velkých spalovacích zařízení a byl zaměřen na odstraňování rtuti pomocí syntetických zeolitů vyrobených z elektrárenských popílků a pomocí modifikovaných přírodních zeolitů. Celkem bylo vyrobeno 140 vzorků sorbentů, z nichž byla většina otestována v laboratorních podmínkách (statickým a dynamickým způsobem).

Čtyři z nejlepších sorbentů byly vyrobeny řádově v množství několika desítek kilogramů pro účely testování v reálných podmínkách, a to v Teplárně Trmice a experimentálním fluidním kotli FS ČVÚT Juliska. Během testů byl zjištěn pozitivní vliv dávkování sorbentu do proudu spalin, tj. snížení koncentrace rtuti ve spalinách.

## **Literatura**

[1] Pilař, L.; Borovec, K.; Kůs, P.; Skala, M. Výzkum sorbentů využitelných pro snížení koncentrace Hg ve spalinách vzniklých spalováním hnědých uhlí a alternativních paliv, All for Power 2021, 1 (1/2021) , 60-63

[2] Skala, M.; Kůs, P.; Ciahotný, K.; Pilař, L.; Kozlová, S.; CVR3886 - TH03030335-V5 - Ověření sorpčních vlastností vyrobených materiálů, CVŘ 2021

[3] Vagenknechtová, A., Ciahotný, K., Vojáček V.; Souhrnná zpráva o sorpčních vlastnostech syntetických a modifikovaných přírodních zeolitů a jejich charakterizace, VŠCHT Praha, 2021

[4] Skala M., Pilař, L.; Souhrnná zpráva o nasazení sorpčních materiálů v reálných podmínkách, CVR4008 2021

[4] Kůs P.; Kotowski J.; Skala M.; Koloušek D.; Ciahotný K.; Kyselová V.; Kobulej P.; Snop R.; Kozlová S.; Využití popílků a modifikovaných přírodních zeolitů za cílem snížení emisí Hg ve spalinách; TVIP; Hustopeče; 2019