

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244189 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **432863**

(22) Data zgłoszenia: **2020.02.07**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.08.09 BUP 19/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.12.11 WUP 50/2023**

(51) MKP:

B01D 53/64 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:
RAFAKO SPÓŁKA AKCYJNA, Racibórz, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
MIECZYŚLAW ADAM GOSTOMCZYK, Wrocław, PL
MARIA JĘDRUSIK, Wrocław, PL
ARKADIUSZ ŚWIERCZOK, Oława, PL
DARIUSZ ŁUSZKIEWICZ, Wrocław, PL
MARIOLA KOBYLAŃSKA-PAWLISZ, Racibórz, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Józefa Halina Winogradnik, Wrocław, PL

(54) Tytuł:

Sposób usuwania rtęci ze spalin emitowanych z elektrowni węglowych

PL 244189 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania rtęci ze spalin emitowanych z elektrowni węglowych, obejmujący obniżanie zawartości rtęci i zapobieganie ponownej emisji rtęci z absorberów należących do Instalacji Mokrego Odsiarczania Spalin (IMOS).

Elektrownie opalane węglem są największymi emitarami wysoko toksycznej rtęci, którą zwykle usuwa się ze spalin za pomocą związków węgla, w mieszaninie z zasadowym materiałem pochłaniającym. W wielu metodach obniżania emisji rtęci do atmosfery, proces spalania węgla prowadzony jest w obecności substancji utleniających z udziałem adsorpcyjnych popiołów lotnych. W stosowanych metodach redukcji rtęci w gazach, do spalanych materiałów dodaje się substancje utleniające rtęć Hg^0 do Hg^{2+} , sorbenty, a także katalizatory procesów utleniania rtęci.

Z opisu patentowego US 8110163 znany jest sposób wyłapywania i redukcji zawartości rtęci z przemysłowych gazów powstających w trakcie spalania paliw kopalnych poprzez wprowadzanie do skrubera poliditiokarbaminianów. W innym rozwiązaniu według EP 1742719 usuwanie gazowej rtęci (Hg) z gazów odlotowych polega na kontaktowaniu gazu odlotowego z sulfotlenkami organicznymi lub ich emulsją w wodzie. W wynalazku ujawnionym w patencie US 9797598, kontrolę emisji gazowej rtęci w gazach spalinowych prowadzi się poprzez ciągłe dostosowywanie dawek utleniacza rtęci, który jest dodawany do węgla w celu utlenienia rtęci elementarnej i wodnego środka strącającego rtęć, w postaci politiowęglanu sodu, dodawanego do zawiesiny sorpcyjnej mokrego odsiarczania spalin (FGD), w celu wytrącenia utlenionej rtęci i jej usuwania w postaci stałej.

Jednym ze sposobów dostarczania źródła siarki do reakcji z utlenioną rtęcią są wodne jony siarczkowe, umożliwiające uzyskanie nierozpuszczalnej formy rtęci w postaci siarczku rtęci. W sposobie znanym z patentu US 9073008 rtęć usuwa się w płuczce gazowej przy pomocy alkalicznej ciekłej zawiesiny cząstek siarczku żelazawego, które umożliwiają utworzenie siarczku rtęciowego, w postaci łatwego do usunięcia osadu.

Zgodnie z patentem US 7037474 roztwór siarczków w zawieszynie sorpcyjnej rozpylany jest w półsuchej instalacji odsiarczania oraz w instalacji mokrego odsiarczania spalin. Do cieczy sorpcyjnej w specjalnym reaktorze dostarcza się aktywny środek usuwający rtęć, taki jak: siarczek sodu, siarczek potasu, wodorosiarczek sodu, wodorosiarczek potasu, siarkowe ścieki lub ługi siarczanowe. Zgodnie ze sposobem w reaktorze oczyszczany gaz miesza się z roztworem aktywnego środka w celu wytrącenia rtęci zawartej w gazie i sekwestracji rtęci w zbiorniku reaktora; z którego odbierany jest gaz wolny od rtęci.

W innym patencie US 6855859 opisano sposób polegający na obróbce gazów spalinowych w płuczce w celu przekształcenia rtęci elementarnej w rtęć utlenioną przy pomocy chloru; a po etapie obróbki chlorem zawiesiny sorpcyjnej wytrącaniu z niej siarczku rtęci, przy pomocy siarkowodoru i uwodnionego siarczku i jego usuwaniu z płuczki. Wprowadzanie roztworu siarczków do zawiesiny sorpcyjnej jest sposobem skutecznym, ale wymaga nieproporcjonalnego nadmiaru aktywnego środka usuwającego rtęć, ponieważ siarczek reaguje też z innymi kationami występującymi w zawieszynie, zwłaszcza z Mn^{2+} , którego stężenie jest zazwyczaj dwięście razy większe niż stężenie Hg^{2+} . Sposób jest niestety dość kosztowny, ze względu na to, że do skutecznego związania jonów rtęci konieczne jest stosowanie dużego nadmiaru jonów siarczkowych, których większość tworzy siarczki manganu.

Sposób usuwania rtęci z gazu spalinowego, według innego patentu US 6214304, polega na podawaniu do spalin o temperaturze około $300^{\circ}C$, wodnego alkalicznego roztworu, zwłaszcza roztworu siarczku sodu uprzednio podgrzanego do temperatury od $100-200^{\circ}C$, w celu przekształcenia rtęci w siarczek rtęci, który usuwany jest w separatorze pyłu. Kłopotliwa w przypadku tego rozwiązania jest wzmożona emisja H_2S z podgrzewanego roztworu, a zastosowanie do rozpylania gorącej pary lub powietrza wymaga dodatkowych nakładów na jego realizację, zwłaszcza nadzorowanie dodatkowych operacji. Znany z patentu chińskiego nr CN101850212 sposób polega na dodawaniu roztworu Na_2S do roztworu zraszającego absorber SO_2 .

Sposób usuwania rtęci ze spalin emitowanych z elektrowni węglowych wyposażonych w instalacje mokrego odsiarczania spalin (IMOS) polega na tym, że oczyszczone w odpylaczu gazy spalinowe, przesyłane do absorbera, w kanale spalin, przed absorberem, poddaje się bezpośrednio działaniu, rozpylonej mieszaniny wodnych roztworów siarczku sodu (Na_2S) i węglanu sodu (Na_2CO_3), w której korzystnie proporcja składników aktywnych wynosi 2 części masowe Na_2S na 1 część masową Na_2CO_3 . Przy czym krople rozpylonego roztworu Na_2S i Na_2CO_3 , mające średnicę poniżej $120 \mu m$, kontaktuje się przed absorberem ze spalinami o temperaturze $110-220^{\circ}C$, co najmniej przez 1,5 s. Korzystnie

mieszaninę 10 procentowego roztworu Na_2S i 5 procentowego roztworu Na_2CO_3 rozpyla się w kanale spalin, przez dysze dwuczynnikiowe zasilane sprężonym powietrzem, w temperaturze otoczenia.

W kanale spalin z gazów zanieczyszczonych rtęcią Hg^{T} (Hg^{T} rtęć całkowita = Hg^{2+} rtęć utleniona + Hg^0 rtęć metaliczna) i dwutlenkiem siarki (SO_2), w wyniku kontaktu z wodnym roztworem mieszaniny Na_2S i Na_2CO_3 , w każdej kropli jony utlenionej rtęci Hg^{2+} w reakcji z Na_2S przechodzą w siarczek rtęci (HgS), a dwutlenek siarki (SO_2) tworzy z wodą kwas siarkawy, który neutralizowany jest przez Na_2CO_3 , co pozwala na utrzymanie stężenia Na_2S na poprzednim poziomie i wykorzystanie nadmiaru do powstania HgS . Następnie w absorberze instalacji mokrego odsiarczania spalin (IMOS), z kierowanych do niego spalin usuwa się produkty reakcji (HgS , Na_2SO_3 , Na_2SO_4 i H_2S), przy zwiększającym się samodzielnym pH środowiska reakcji, wykluczającym reemisję wychwyconej w absorberze rtęci.

Wynalazek dzięki rozpylaniu Na_2S w kanale spalin, rozwiązuje skutecznie problem usuwania rtęci z gazów spalinowych bez zwiększania kosztów, a dzięki udziałowi Na_2CO_3 wyklucza się emisję siarkowodoru do atmosfery, gdyż ewentualny nadmiar wydzielającego się H_2S , który pozostał po związaniu Hg^0 i Hg^{2+} , podlega absorpcji w absorberze.

Zaletą sposobu jest również to, że proces eliminowania rtęci poprzez kontakt z aktywnym środkiem usuwania rtęci, realizowany jest głównie w kanale spalin przed absorberem (IMOS), a dzięki zastosowaniu Na_2CO_3 wpływa na zwiększenie pH zawiesiny w absorberze i ogranicza ponowną emisję rtęci do atmosfery z absorberów SO_2 .

Problemu reemisji rtęci w procesach usuwania jonów rtęci prowadzonych tylko w absorberach, nie rozwiązują znane i stosowane dotychczas metody, ze względu na to, że sole rtęci utlenionej są dobrze rozpuszczalne w zawiesinie sorpcyjnej. Tych niedogodności pozbawiony jest sposób według wynalazku, ponieważ całkowicie eliminuje ponowną emisję rtęci z absorberów w instalacji odsiarczania spalin, do których kierowane są spaliny zawierające trudno rozpuszczalny HgS , a podwyższone pH znacznie zwiększa skuteczność usuwania zarówno Hg^{2+} , jak i SO_2 .

Dodatkową korzyścią z podawania roztworu Na_2S i Na_2CO_3 , do spalin a nie do zawiesiny sorpcyjnej jest prawie 3 krotnie mniejsze zużycie Na_2S , sposób nie wymaga istotnych zmian w konwencjonalnych instalacjach i nie powoduje wtórnego zanieczyszczenia środowiska, przy znacznie niższych kosztach usuwania rtęci.

Sposób według wynalazku został przedstawiony w przykładach realizacji i na rysunku ilustrującym miejsce wtrocku mieszaniny Na_2S i Na_2CO_3 dla bloku węglowego.

Przykład 1

Do strumienia spalin ze spalania węgla brunatnego ($1\,900\,000\text{ m}^3_{\text{u}}/\text{h}$) o temperaturze 185°C zawierających $32\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{u}}$ Hg^{T} i $6200\text{ mg SO}_2/\text{m}^3_{\text{u}}$, rozpyla się pod ciśnieniem powietrza rozpylającego wynoszącym 3 bary, przez dysze dwuczynnikiowe $500\text{ dm}^3/\text{h}$, mieszaninę wodnych roztworów Na_2S i Na_2CO_3 , w której zawartość Na_2S wynosi 10%, a Na_2CO_3 5%. Roztwór rozpyla się na krople, których średnica Sautera utrzymana jest na poziomie $100\text{ }\mu\text{m}$ i mierzy się w sposób ciągły stężenie Hg^{T} w spalinach przed i za absorberem SO_2 . W absorberze spaliny zraszane są zawiesiną CaCO_3 o $\text{pH}=5,6$ przy stosunku $\text{L}/\text{G}=20$. Eksperyment prowadzi się przez 24 godziny. Średnie stężenie Hg^{T} w spalinach przed absorberem wynosiło $32\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{u}}$, a po kontakcie z mieszaniną Na_2S i Na_2CO_3 za absorberem spadało do $8,7\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{u}}$, co odpowiada skuteczności oczyszczania na poziomie 73%. Dla porównania bez dozowania mieszaniny Na_2S i Na_2CO_3 stężenie Hg^{T} na wylocie do atmosfery wynosiło $19,5\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{u}}$, co odpowiada skuteczności usuwania rtęci na poziomie 39%.

Miejsce dozowania mieszaniny do spalin przedstawiono na Fig. 1. Podczas procesu, w kanale spalin gazy zanieczyszczone rtęcią (Hg^{2+} i Hg^0) i dwutlenkiem siarki SO_2 kontaktuje się z wodnym roztworem mieszaniny Na_2S i Na_2CO_3 . W kanale spalin wytrąca się siarczek rtęci, w wyniku reakcji siarczku sodu z jonami utlenionej rtęci ($\text{Na}_2\text{S} + \text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{HgS} + 2\text{Na}^+$). Ponadto w każdej kropli kwas siarkawy, utworzony z usuwanego ze spalin dwutlenku siarki (SO_2) i wody ($\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$) reagując z siarczkiem sodu $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3$ dostarcza siarkowódór, którym wytrąca się usuwaną Hg^0 w wyniku reakcji $\text{Hg}^0 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HgS} + 2\text{H}^+$.

W absorberze zachodzi reakcja $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}^{2+} = \text{Ca}_2\text{SO}_4 + 2\text{Na}^+$, co zwiększa pH zawiesiny. W efekcie w absorberze instalacji odsiarczania spalin (IMOS), z kierowanych do niego spalin usuwa się szkodliwe zanieczyszczenia HgS , Na_2SO_3 , Na_2SO_4 i H_2S .

Przykład 2

Sposób jak w przykładzie 1, z tą różnicą, że w kanale spalin do strumienia spalin ($1\,144\,000\text{ m}^3_{\text{u}}/\text{h}$) o temperaturze 159°C zawierających $24\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{u}}$ Hg^{T} i $4650\text{ mg SO}_2/\text{m}^3_{\text{u}}$, ze spalania węgla brunatnego wprowadza się przez dysze dwuczynnikiowe $500\text{ dm}^3/\text{h}$, przy ciśnieniu powietrza rozpylającego 6 bar

i średnicy Sautera kropeł cieczy na poziomie 80 μm , mieszaninę zawierającą 5% roztwór Na_2S i 2,5% roztwór Na_2CO_3 i mierzy się w sposób ciągły stężenie Hg^{T} w spalinach przed i za absorberem SO_2 . W absorberze spaliny zraszane są zawiesiną CaCO_3 o $\text{pH} = 6,5$ przy stosunku $\text{L/G}=20$. Eksperyment prowadzi się przez 24 godziny. Średnie stężenie Hg^{T} w spalinach przed absorberem wynosiło 24 $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{u}}$, a po kontakcie z mieszaniną Na_2S i Na_2CO_3 za absorberem spadało do 2,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{u}}$, co odpowiada skuteczności oczyszczania na poziomie 90%. Dla porównania bez dozowania mieszaniny Na_2S i Na_2CO_3 stężenie Hg^{T} na wylocie do atmosfery wynosiło 14,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{u}}$, co odpowiada skuteczności usuwania rtęci na poziomie 40,4%.

Przykład 3

Analogicznym sposobem jak w przykładzie 1, do strumienia spalin (2 117 693 $\text{m}^3_{\text{u}}/\text{h}$) o temperaturze 190°C ze spalania węgla brunatnego wprowadza się przez dysze dwuczynnikowe 500 dm^3/h mieszaninę zawierającą 12% roztwór Na_2S i 6% roztwór Na_2CO_3 . Stosuje się w dyszy ciśnienie powietrza rozpylającego 2 bar i średnicę Sautera kropeł cieczy na poziomie 120 μm , i mierzy się w sposób ciągły stężenie Hg^{T} w spalinach przed i za absorberem SO_2 . Dodatkowo wykonano pomiary stężenia Hg^0 i Hg^{2+} w spalinach metodą Ontario-Hydro, przed i po dozowaniu mieszaniny Na_2S i Na_2CO_3 . W absorberze spaliny zrasza się zawiesiną CaCO_3 o $\text{pH} = 5,3$, przy stosunku $\text{L/G}=20$. Eksperyment prowadzi się przez 24 godziny. Średnie stężenie Hg^{T} w spalinach przed absorberem wynosiło 43 $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{u}}$, a po kontakcie z mieszaniną Na_2S i Na_2CO_3 za absorberem spadało do 1,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{u}}$, co odpowiada skuteczności oczyszczania na poziomie 96%. Dla porównania bez dozowania mieszaniny Na_2S i Na_2CO_3 stężenie Hg^{T} na wylocie do atmosfery wynosiło 36 $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{u}}$ co odpowiada skuteczności usuwania rtęci na poziomie 16,2%. W celu zbadania skuteczności ograniczenia reemisji rtęci z absorbera należącego do instalacji mokrego odsiarczania spalin (IMOS), wykonano pomiar stężenia Hg^0 w spalinach przed i za absorberem w przypadku gdy nie rozpylano mieszaniny Na_2S i Na_2CO_3 w kanale spalin. W tym przypadku stężenie Hg^0 przed absorberem wynosiło 29 $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{u}}$, a za absorberem 35,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{u}}$ co świadczy, że reemisja rtęci z absorbera wynosiła 18,3%. Natomiast gdy zgodnie z wynalazkiem wprowadzano mieszaninę Na_2S i Na_2CO_3 do spalin – stężenie Hg^0 przed absorberem wynosiło 27,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{u}}$ a za absorberem 1,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{u}}$, co oznacza, że zjawisko reemisji zostało ograniczone.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania rtęci ze spalin emitowanych z elektrowni węglowych, obejmujący redukcję ponownej emisji rtęci z absorberów, należących do instalacji mokrego odsiarczania spalin, polegający na tworzeniu nierozpuszczalnych siarczków rtęci (HgS), **znamienny tym**, że gazy spalinowe przed absorberem, w kanale spalin, w temperaturze 110 – 220°C, poddaje się bezpośrednio działaniu, rozpylonej na krople o średnicy poniżej 120 μm , mieszaniny wodnych roztworów Na_2S i Na_2CO_3 .
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proporcja składników aktywnych w roztworze wynosi 2 części masowe Na_2S na 1 część masową Na_2CO_3 .
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że czas kontaktu kropeł roztworu Na_2S i Na_2CO_3 ze spalinami wynosi minimum 1,5 s.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór Na_2S i Na_2CO_3 rozpyla się w spalinach przed absorberem, przez dysze dwuczynnikowe zasilane sprężonym powietrzem w temperaturze otoczenia.

Rysunek

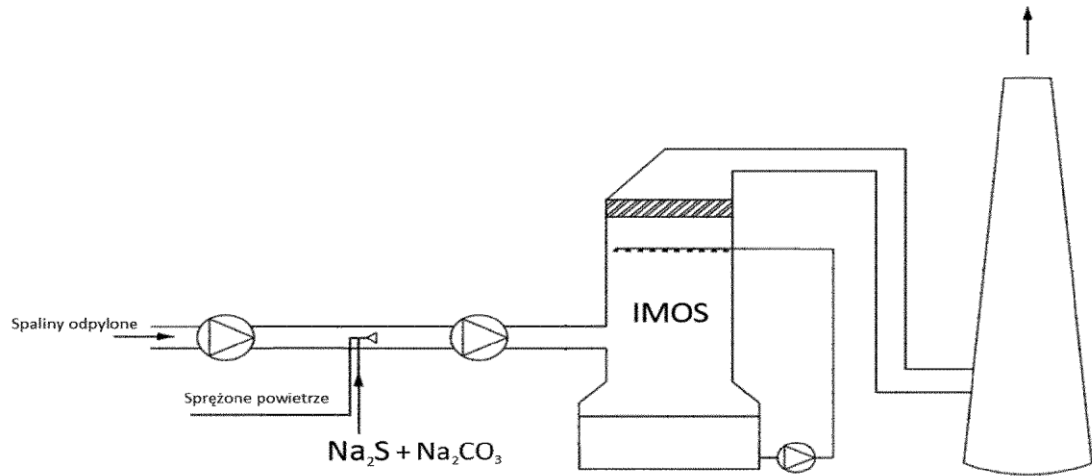


Fig. 1