

Sergiusz Mandrela

Opracowanie modelu matematycznego zjawiska
emisji metali ciężkich do powietrza, wody i
ziemi w wyniku spalania paliw stałych w
obiektach energetycznych

Rozprawa doktorska

Promotor:

prof. dr hab. inż. Wojciech Adamczyk

Dyscyplina naukowa:

Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka

Politechnika Śląska

Gliwice, 2023

Spis treści

1. Wprowadzenie	6
1.1. Cel Pracy	11
1.2. Przegląd literatury	12
1.3. Zawartość rozdziałów	16
2. Badania laboratoryjne materiału polimerowego	18
2.1. Stanowisko pomiarowe	23
2.2. Przygotowanie próbek polimerowych do badań	26
2.2.1. Procedura pomiarowa	28
2.3. Badania	29
2.4. Budowa modelu numerycznego procesu sorpcji	34
2.4.1. Analiza wyników	39
3. Badania pilotowe modułów adsorpcyjnych SPC	46
3.1. Stanowisko badawcze	46
3.2. Wyniki testów obiektowych dla Elektrowni Pątnów II	50
3.2.1. Analiza zmiany masy modułu	53
3.3. Wyniki testów obiektowych dla Elektrowni Bełchatów	53
3.4. Porównanie wyniku przeprowadzonych testów dla dwóch analizowanych elektrowni	55
3.5. Budowa modelu numerycznego	57
4. Badania sorbentów	66
4.1. Badanie sorbentów	68
4.1.1. Analiza Zawartość Hg w spalonym węglu brunatnym	73
4.1.2. Redukcja Hg (pomiar ciągły i manualny)	74
4.2. Analiza skuteczności dozowania soli bromu	85
4.2.1. Wyniki badań	86
4.3. Porównanie skuteczności przetestowanych technologii	91
4.4. Model redukcji rtęci sorbentem	96
4.4.1. Model dyfuzyjny Fick'a	96

4.4.2. Model Elovicha	98
4.4.3. Aproksymacyjny model liniowy pseudo pierwszego rzędu	99
4.4.4. Model kinetyczny pseudo-drugiego rzędu	100
4.5. Modelowanie procesu adsorpcji na węglu aktywnym	101
4.6. Model Euler-Lagrange (DPM)	104
4.7. Model redukcji rtęci	107
4.8. Implementacja modelu redukcji rtęci	108
4.9. Dane wejściowe do modelu redukcji rtęci	110
4.10. Podsumowanie modelu redukcji rtęci z wykorzystaniem sorbentów sypkich	115
4.11. Przykładowe zastosowanie modelu redukcji rtęci dla obiektu rzeczywistego	116
5. Analiza techniczno ekonomiczna analizowanych technologii	122
5.1. Instalacja magazynowania i wtrysku węgla aktywnego	124
5.2. Instalacja dozowania soli bromu	128
5.3. Instalacja modułów	133
5.4. Instalacja hybrydowa	136
6. Podsumowanie	141
Bibliografia	143
Strony internetowe	152
Streszczenie	154

Podziękowania

Rozprawa doktorska została zrealizowana w ramach doktoratu wdrożeniowego realizowanego ze środków finansowych programu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego pn. „Doktorat wdrożeniowy” ustanowionego zgodnie z postanowieniami art. 26 ust. 3f i nast. ustawy z dnia 30 kwietnia 2010 r. o zasadach finansowania nauki.

Jestem niezmiernie wdzięczny mojemu promotorowi, prof. dr hab. inż. Wojciechowi Adamczykowi za ogromną cierpliwość, wiarę w moje możliwości, otwarte i wzbogacające dyskusje podczas naszych spotkań. Jestem również wdzięczny za wsparcie w odkrywaniu nowych pomysłów i dzielenie się swoją bogatą wiedzą.

Chciałbym również podziękować dr inż. Arkadiuszowi Ryfa za ogromne merytoryczne wsparcie podczas tworzenia projektu.

Niniejsza praca naukowa w przedstawionej formie nie byłaby możliwa bez udziału firmy SBB ENERGY S.A., zwłaszcza promotora pomocniczego Roberta Żmudy, który był inicjatorem działań związanych z redukcją emisji metali ciężkich, a także inicjatorem wdrażania innych innowacyjnych technologii w firmie.

Cześć badań została wykonana dzięki pomocy finansowej Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, w ramach projektu pn. „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), POIR.01.02.00-00-0198, 2017-2019, współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach I Osi priorytetowej „Wsparcie prowadzenia prac B+R przez przedsiębiorstwa Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020, Działanie 1.2 „Sektorowe programy B+R”.

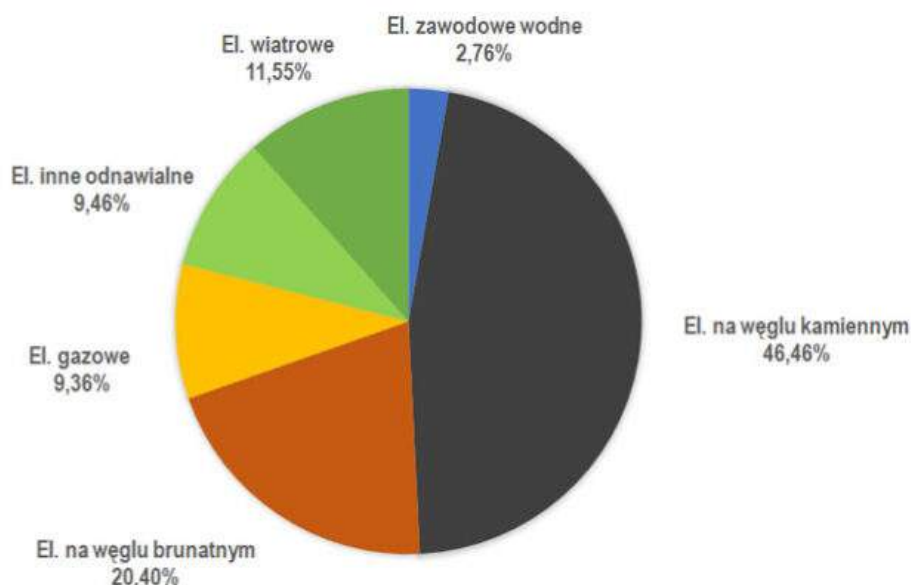
Na koniec, pragnę podziękować żonie Celestynie za nieustanne motywowanie, bez którego ta praca nie zostałaby ukończona.

Sergiusz Mandrela

1

Wprowadzenie

Energetyka zawodowa w Polsce oparta jest głównie o paliwa kopalne jak pokazano na rysunku 1.1. Wzrastające wymagania dotyczące ograniczeń w emisji [8] dla paliw kopalnych wynikają z chęci ochrony klimatu. Wprowadzona w 2016 r. dyrektywa IED stawia przed energetyką zawodową nowe wyzwania ochrony środowiska, związane głównie z rygorystycznymi normami emisji SO_2 , NO_x , pyłów oraz metali ciężkich. Dokument ten łączy w jednym akcie siedem dyrektyw związanych z zagadnieniami środowiskowymi funkcjonowania instalacji przemysłowych (Dyrektywa 96/61/WE, Dyrektywa 2001/80/WE, Dyrektywa 2000/76/WE, Dyrektywa 1999/13/WE, Dyrektywa 78/176/EEC, Dyrektywa 82/883/EEC, Dyrektywa 92/112/EEC) wyznaczając trend europejskiej polityki w zakresie ochrony środowiska. Pomimo szybkiego wzrostu udziału produkcji energii elektrycznej z odnawialnych źródeł energii, Polska wciąż zależna jest od produkcji energii z paliw kopalnych (głównie z węgla), której udział w produkcji energii elektrycznej w kwietniu 2023 roku wyniósł 46.46% dla węgla kamiennego i 20.4% dla węgla brunatnego [103].



Rys. 1.1. Struktura produkcji energii elektrycznej w kwietniu 2023 r. [103]

Elektrownie produkujące energię elektryczną i/lub ciepło w oparciu o węgiel brunatny lub kamienny są jednym z głównych antropogenicznych źródeł emisji rtęci (Hg) [18, 48].

Wysoka toksyczność Hg przyczynia się do znacznych szkód w środowisku i stanowi bezpośrednie zagrożenie dla zdrowia ludzi [99, 58]. Zawartość Hg w pokładach węgla jest śladowa, ale biorąc pod uwagę ilość spalane paliwa, średnia emisja rtęci z typowej polskiej elektrociepłowni węglowej waha się od 52 do 57 kg_{Hg}/rok [33, 41, 40]. Obowiązujący dokument określający z ang. Best Available Techniques Reference Document (BREF), dla dużych obiektów energetycznych wskazują na konieczność redukcji rtęci w przedziale od 70 do 98% dla węgla kamiennego i od 30 do 70% dla węgla brunatnego. W oparciu o obowiązującą i planowaną dyrektywę europejską emisja rtęci mogłaby zostać ograniczona do wartości bliskiej 1 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$ odniesione do 6% zawartości tlenu w spalinach (USR). Obecnie przepisy dotyczące stężenia rtęci w spalinach są coraz bardziej restrykcyjne. Istnieje zatem potrzeba zaproponowania skutecznej i ekonomicznie uzasadnionej techniki redukcji rtęci. Osiągnięcie wymaganej głębokiej redukcji rtęci nie będzie łatwe dla elektrowni spalających wyłącznie węgiel kamienny, a jeszcze trudniejsze dla kotłów opalanych węglem brunatnym, które zazwyczaj zawierają większe ilości rtęci w stosunku do węgla kamiennego. Dodatkowo standardy emisji zostały rozszerzone o nowe rodzaje zanieczyszczeń, w tym CO, HCl, HF, N₂O, Hg. W przypadku rtęci, istniejące elektrownie węglowe będą musiały osiągnąć następujące poziomy:

- <1–9 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$ dla elektrowni na węgiel kamienny o mocy poniżej 300 MW (<1–10 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$ dla węgla brunatnego),
- <1–4 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$ dla elektrowni na węgiel kamienny o mocy ≥ 300 MW (<1–7 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$ dla węgla brunatnego).

Nowe regulacje przyczyniły się do zaspokojenia nowych potrzeb technologicznych polskiego i europejskiego sektora przemysłu. Dostosowanie się do przepisów jest w dalszym ciągu sporym wyzwaniem dla polskiej energetyki. Zaktualizowane standardy dotyczące emisji rtęci wymagają zastosowania nowych technologii zintegrowanych i/lub oczyszczania spalin. Dotychczas redukcja rtęci odbywała się w sposób pośredni z wykorzystaniem procesów zachodzących w instalacjach mokrego odsiarczania, elektrofiltrach czy instalacjach odazotowania. Rtęć w spalinach występuje w różnych formach, jednak najbardziej niebezpieczną i trwałą formą jest Hg⁰ (forma elementarna) [31, 29]. Dominuje w spalinach, ma najdłuższy czas przebywania w atmosferze (od od sześciu miesięcy do dwóch lat) i może rozprzestrzeniać się na odległość setek kilometrów od źródła emisji [99]. W związku z tym istnieje potrzeba prowadzenia badań i opracowywania nowych i skutecznych metod usuwania rtęci. Głównym źródłem rtęci, jak już wspomniano jest spalanie paliw kopalnych wykorzystywanych do produkcji energii. Podczas spalania rtęć elementarna ulega zgazowaniu. W obecności związków halogenowych rtęć utlenia się Hg²⁺. Utleniona rtęć jest usuwana głównie w płucce układu mokrego odsiarczania spalin, chociaż część rtęci jest również adsorbowana przez popiół lotny i usuwana przez udział elektrostatyczny lub

filtr tkaninowy. Obecnie w celu redukcji rtęci powszechnie stosowany jest wtrysk węgla aktywnego do spalin oraz stosowanie dodatków do paliw [38, 78]. Metody te charakteryzują się niskimi nakładami inwestycyjnymi, ale wysokimi kosztami operacyjnymi.

Emisja rtęci do powietrza zachodzi poprzez ulatnianie się Hg^0 , a także przez porywanie cząstek rtęci przez wiatr związanych z cząsteczkami pyłu (często określanymi jako ulotne emisje pyłu). Względna wielkość tych dwóch rodzajów źródeł emisji Hg różni się w zależności od warunków specyficznych dla danego miejsca. Jednak ze względu na długi okres użytkowania Hg^0 w atmosferze emisje te w większości przyczyniają się do globalnego wzrostu puli Hg, podczas gdy wpływ ulotnych emisji pyłu jest raczej zjawiskiem lokalnym [26]. Zaktualizowany globalny bilans rtęci pokazuje bezwzględny wpływ działalności człowieka na cykl rtęci i wynikający z tego wzrost rtęci gromadzonej w glebie i oceanach. Zaktualizowany globalny budżet na rtęć w 2018 r. wskazuje iż roczne złoża były o 480 ton wyższe niż emisje, co wskazuje na znaczne wzbogacenie środowiska.

Zaproponowane rozwiązania w ramach realizowanej rozprawy doktorskiej wpisują się w lukę technologiczną sektora energetycznego. Na rynku dość ograniczone jest doświadczenie w zakresie redukcji Hg, a wybór właściwej technologii jest niezbędny do optymalizacji kosztów eksploatacyjnych w osiąganiu efektów środowiskowych. Istnieje również duże ryzyko, że obecne normy dla emisji rtęci mogą ulegać dalszym modyfikacją. Wychodząc naprzeciw temu zapotrzebowaniu w ramach pracy doktorskiej podjęto się próby stworzenia innowacyjnego systemu usuwania rtęci ze spalin. Zaproponowana metodologia opiera się na połączeniu wtrysku bromowanego sproszkowanego węgla aktywnego, dozowania dodatków paliwowych oraz zastosowania innowacyjnego polimerowego materiału membranowego. Ideą zaproponowania techniki hybrydowej jest zapewnienie możliwości ograniczenia emisji rtęci bez konieczności wprowadzania wielu istotnych modyfikacji w systemie oczyszczania spalin. Zaproponowane podejście do oczyszczania spalin jest nowym rozwiązaniem, które dotychczas w takiej konfiguracji nie było stosowane w polskiej i europejskiej energetyce.

Zwykle w celu redukcji rtęci stosuje się wtrysk węgla aktywnego do gazów spalinowych przed układem odpylania spalin. Gdy w węglu znajdują się małe ilości halogenów, stosuje się dodatki np. CaBr_2 jest rozpylany na paliwie jako dodatek do paliwa. W przypadku niektórych kotłów z zainstalowanymi systemami mokrego odsiarczania można zastosować inhibitory reemisji w celu dalszej redukcji rtęci. We wszystkich tych przypadkach rtęć nie jest sekwestrowana, lecz po prostu przenoszona z fazy gazowej do popiołu lub zrzutu instalacji mokrego odsiarczania. Zaproponowane zastosowanie polimerowego materiału membranowego pozwoli na adsorpcyjną sekwestrację rtęci, którą można zebrać po okresie użytkowania i bezpiecznie zutylizować. Zastosowanie hybrydowej technik wychwytu rtęci daje możliwość redukcji emisji Hg bez konieczności wprowadzania wielu znaczących modyfikacji w systemy oczyszczania spalin. Ponadto dzięki zastosowaniu

mediów adsorpcyjnych znacznie zmniejszy się emisja rtęci z popiołów lub skruberów, co jest ogromną korzyścią omawianego w pracy rozwiązania

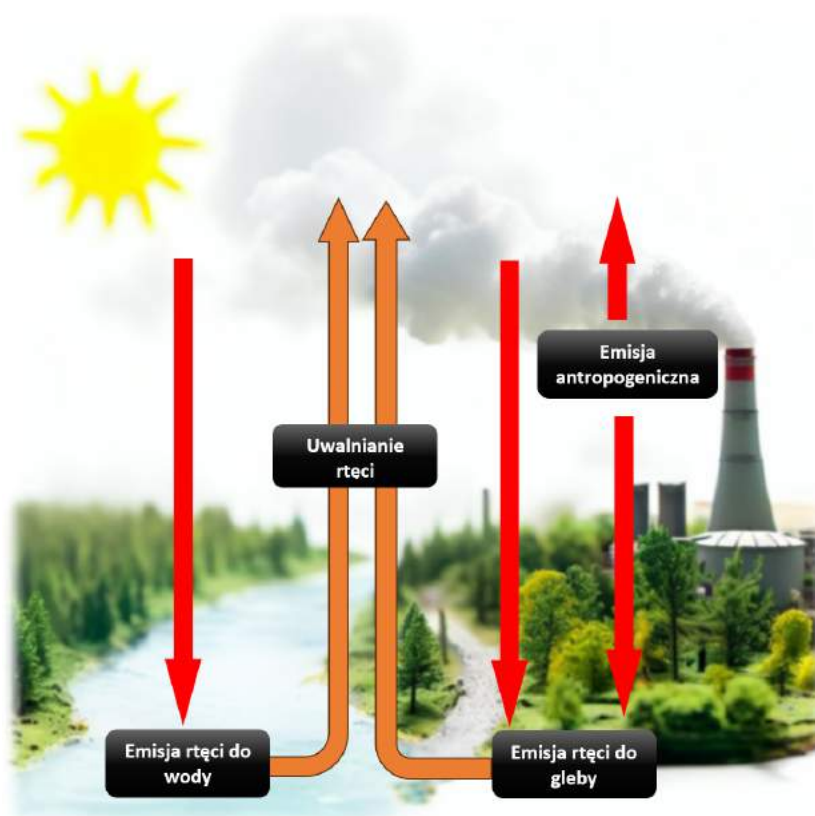
Rozprawa została podzielona na dwie zasadnicze części, pierwsza dotyczy badania procesu adsorpcji przez moduły polimerowe, natomiast druga część skupia się na badaniu wpływu różnych substancji adsorpcyjnych na proces redukcji rtęci. W ramach podejmowanych prac została zaprojektowana i zbudowana instalacja pilotażowa z modułami polimerowymi do badania adsorpcji rtęci. Konstrukcja instalacji pilotażowej umożliwiła gromadzenie niezbędnych danych podczas kampanii pomiarowych. Wykonane badania dostarczyły informacji na temat redukcji Hg przy kontrolowanym natężeniu przepływu gazów spalinowych. W drugiej części badano wpływ dodatków paliwowych oraz innych substancji adsorpcyjnych np. węgla aktywowanego na proces redukcji rtęci. Dzięki przeprowadzonym badaniom, opracowano modele matematyczne o różnych poziomach szczegółowości dla badanych metod redukcji rtęci. Opracowane modele docelowo umożliwiają modelowanie procesu adsorpcji w w analizowanych warunkach.

Ciągle rosnące wymagania w zakresie zwiększania sprawności poszczególnych procesów technologicznych, wymusza ich optymalizację, prowadzącą do ograniczenia zużycia mediów, a przez to do obniżenia kosztu operacyjnego OPEX. W tym celu tworzy się narzędzia wspomagające zarówno procesy decyzyjne jak i dobór optymalnych parametrów procesów. Jednym z rozwiązań jest zastosowanie odpowiednich technik obliczeniowych, takich jak numeryczna mechanika płynów (ang. Computational Fluid Dynamics CFD). Technika CFD pozwala na przestrzenną i czasową wizualizację zmiennych opisujących dane zjawisko fizyczne. W tym celu rozwiązywany jest układ równań różniczkowych dla poszczególnych wielkości skalarnych oraz wektorowych, takich jak równanie ciągłości, energii czy pędu. Konkretny zestaw równań zależy od rozwiązywanego zagadnienia. Dzięki uzyskiwanym informacjom pochodzącym z rozwiązania układu różniczkowych równań transportu, możliwe jest wskazanie mankamentów analizowanego urządzenia, czy też procesu technologicznego. W oparciu o uzyskane dane, możliwe jest prowadzenie optymalizacji procesu, a tym samym możliwe jest uzyskanie wymaganego wskaźnika, jak np. obniżenia strat ciepła do otoczenia, czy poprawy warunków spalania lub ograniczenia emisji szkodliwych związków. Zastosowanie techniki CFD wymaga od inżynierów głębokiej wiedzy matematycznej oraz wiedzy o analizowanym zagadnieniu.

W dysertacji główna uwaga skierowana jest na zastosowanie technik obliczeniowych, pozwalających na modelowanie przepływów wielofazowych z rozproszoną fazą stałą. Przepływy tego typu znajdują szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Jako przykłady, można podać proces rozpylania wody w układach klimatyzacyjnych, rozpylanie paliwa ciekłego w silnikach spalinowych oraz turbogazowych, proces rozpylania sorbentów w przemysłowych instalacjach energetycznych, transport pneumatyczny, czy przemysł farmaceutyczny. Wynikowe rozkłady interesujących użytkownika zmiennych, mogą być

uzyskane przez rozwiązanie równań rządzących zjawiskiem dzięki wykorzystaniu techniki CFD. Do tego celu może być stosowanych szereg modeli obliczeniowych, które zostaną omówione w dalszej części pracy.

Należy tutaj również przyjąć pewną formę wytłumaczenia. Zgodnie z tytułem rozprawy w pracy powinno być poruszone także zagadnienie związane z emisją rtęci wody i ziemi. W przypadku emisji do ziemi praca nie odnosi się wprost do zachodzących procesów mających wpływ na przenoszenie rtęci do wody. Nie mniej jednak jak pokazano na rysunku 1.2 poruszana w pracy tematyka emisji rtęci z spalanego węgla wprost wiąże się z emisją rtęci do wody oraz gleby, chociażby w wyniku deszczów lub składowania popiołów zanieczyszczonych rtęcią. Rtęć po uwolnieniu do środowiska może pozostawać w obiegu przez tysiące lat. Szacuje się, że w ciągu ostatnich 500 lat działalność człowieka spowodowała uwolnienie 1 do 3 mln ton rtęci do środowiska [74]. Szacuje się, że do 350 000 ton rtęci jest magazynowana w oceanach na całym świecie, około 60 razy więcej niż całkowita ilość przechowywane w atmosferze [75]. Około dwie trzecie z rtęć w oceanach jest wynikiem działalności człowieka w tym uwalnianej w wyniku spalania paliw kopalnych stosowanych do celów energetycznych [44].



Rys. 1.2. Obieg rtęci w atmosferze uwolnionej w wyniku emisji antropogenicznej

1.1. Cel Pracy

W ramach rozprawy doktorskiej podjęta została próba opracowania metodologii pozwalającej na wybór odpowiedniej technologii ograniczania emisji rtęci z bloków węglowych. W przypadku stosowania wyłącznie standardowych technik ograniczenia emisji rtęci, np. poprzez wprowadzanie do spalin węgla aktywowanego zmieniająca się jest forma emisji. Wprowadzony węgiel miesza się z popiołem i często wraz z popiołem wykorzystywany jest jako materiał budowlany lub jest gromadzony na składowiskach, co z punktu widzenia cyklu emisji rtęci nie rozwiązuje problemu. W celu ograniczenia niekorzystnych skutków standardowych technik redukcji rtęci w pracy doktorskiej podjęto próbę przebadania nowego materiału pod kątem akumulacji rtęci umożliwiając jej składowanie w bezpieczny dla środowiska sposób.

Celem pracy było przeanalizowanie możliwości zastosowania modułów adsorpcyjnych do redukcji rtęci na podstawie badań laboratoryjnych oraz pilotażowych mając na uwadze ograniczenie emisji rtęci do gleby oraz wody. Badania w tym zakresie prowadzone były na kilku poziomach, począwszy od badań laboratoryjnych, poprzez badania pilotowe oraz wykonanie testów obiektowych oraz wykorzystanie modeli matematycznych. W tym celu zostało opracowane autorskie stanowisko laboratoryjne oraz procedura nasycania materiału polimerowego w celu przyspieszenia długotrwałego procesu adsorpcji rtęci. Dzięki zebranim danym opracowany został matematyczny model adsorpcji rtęci w materiale polimerowym. Możliwość zastosowania materiału polimerowego została także przebadana w warunkach obiektowych poprzez wykorzystanie dedykowanej instalacji pilotażowej zabudowanej na odcinku wyprowadzenia spalin zlokalizowanym pomiędzy scrubberem i kominem.

W celu opracowania podejścia hybrydowego, łączącego własności adsorpcyjne modułów polimerowych zostały przeprowadzane dodatkowe badania obejmujące wtrysk substancji adsorpcyjnych jak węgiel aktywowany oraz dodatki paliwowe. W celu dostarczenia odpowiednich danych pomiarowych poziomy rtęci były mierzone w kilku wyznaczonych lokalizacjach bloku węglowego. Wtrysk sorbentów na bazie węgla aktywnego będzie realizowany przed oraz za obrotowym podgrzewaczem powietrza. Pośrednio w trakcie tych prac opracowany został model matematyczny pozwalający na modelowanie procesu redukcji rtęci na węglu aktywowany.

Przeprowadzone badania powinny pozwolić odpowiedzieć na pytanie, jaką zastosować kombinację omawianych technologii, która spełni nowe limity rtęci przy możliwie najniższym nakładzie inwestycyjnym i operacyjnym koszcie. W tym celu opracowany został prosty model ekonomiczny porównujący poszczególne technologie na przykładzie wybranego obiektu. Wydaje się być tutaj słuszne stwierdzenie, iż rozwiązanie hybrydowe powinno być odpowiedzią na zidentyfikowaną lukę technologiczną.

1.2. Przegląd literatury

Rtęć (Hg) jest metalem, który jest dostępny w środowisku naturalnym, a jego niewielkie ilości występują w minerałach kopalnych, najczęściej w postaci siarczku rtęci (HgS). Największym antropogenicznym źródłem emisji rtęci jest spalanie paliw kopalnych, przy czym rtęć uwalniana jest w postaci elementarnej Hg^0 [76]. Gdy pary metali zetkną się z halogenami (chlorki, bromki, fluor) są częściowo przekształcane w rtęć utlenioną Hg^{2+} i częściowo adsorbowane przez popiół lotny [91]. Rtęć występuje również w gazach wylotowych innych procesów przemysłowych. Według Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) [115] kontakt nawet z niewielką ilością rtęci w powietrzu, wodzie czy glebie powoduje poważne zagrożenie życia i zdrowia. WHO zalicza rtęć do dziesięciu najbardziej niebezpiecznych toksycznych chemikaliów. Zatrucie rtęcią ma niebezpieczne konsekwencje społeczne i wpływa na stan środowiska. Gromadzi się ona w organizmach żywych (ludzi, zwierząt i roślin) przez całe ich życie, co sprawia, że leczenie zatrucia rtęcią jest niezwykle trudne. Zatem jedyną rozsądną polityką zapobiegania temu schorzeniu jest ograniczenie emisji rtęci do środowiska [24].

Dopuszczalne stężenia rtęci uwalnianej z elektrowni zależą od rodzaju spalanego paliwa i są określane na różnych poziomach przez kilka krajów. Zgodnie z dyrektywą Parlamentu Europejskiego [107] dopuszczalna emisja rtęci z bloków energetycznych >300 MWt wynosi 1–2 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$ dla węgla kamiennego i 7 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$ dla węgla brunatnego. Przewiduje się dalsze zaostrzenie norm emisji do 1 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$. W USA dopuszczalna emisja wynosi obecnie odpowiednio 1.7 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$ i 15.3 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$ [111]. Wkrótce normy te zostaną znacznie obniżone do około 0.03 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$ dla węgla kamiennego i 5 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$ dla węgla brunatnego [5].

Pewien poziom redukcji można osiągnąć modyfikując istniejące instalacje, takie jak denitryfikacja [90] (utlenianie rtęci z Hg^0 do Hg^{2+}), elektrofiltry (ESP) [45], filtry workowe (wychwytywanie popiołów lotnych zawierających Hg), czy instalacje mokrego odsiarczania spalin (IOS) (usuwanie utlenionej rtęci ze ściekami) [37, 51, 61]. Należy pamiętać, że rtęć obecna w wychwyconym pyłu może również stanowić zagrożenie dla dalszego wykorzystania takiego pyłu [81]. Takie działania mogą być wystarczające dla stosowanych standardów emisyjnych i instalacji opalanych węglem kamiennym, ale nie są wystarczające dla tych, które wykorzystują węgiel brunatny. Aby sprostać coraz bardziej rygorystycznym normom emisji rtęci, należy wdrożyć dodatkowe działania. Dostępne metody obejmują dodawanie dodatków do paliw oraz wtryskiwanie do spalin substancji adsorpcyjnych rtęci, takich jak węgiel aktywny. Zaostrzenie norm emisyjnych i podnoszenie świadomości społecznej jest motywacją do wprowadzania kolejnych innowacyjnych technologii dedykowanych do wychwyty rtęci.

Wiele badań literaturowych donosi o wtryskiwaniu dodatków do kanałów spalinowych zlokalizowanych za obrotowym podgrzewaczem powietrza kotłem. Najpopularniejszym dodatkiem jest węgiel aktywny [92, 97, 50, 85], który można dozować zarówno w postaci czystej, jak i zmodyfikowanej. Modyfikację węgla aktywnego uzyskuje się zwykle poprzez jego impregnację odpowiednimi bromkami, siarczkami lub chlorkami [101, 20, 53, 52, 98]. Praktyczną realizacją wtrysku węgla jest zastosowanie drobno sproszkowanego węgla aktywnego do przepływających spalin przed elektrofiltrem [91]. Wprowadzony węgiel adsorbuje zarówno rtęć elementarną, jak i utlenioną [91]. Rtęć zaadsorbowana na powierzchni węgla aktywnego jest następnie usuwana w elektrofiltrze jako rtęć związana z popiołem [50]. Najważniejszymi parametrami wpływającymi na skuteczność usuwania rtęci przez węgiel aktywny są granulacja i porowatość węgla oraz jego rozpylenie w kanale spalinowym. Takie podejście ma wiele zalet, z których najważniejsze to możliwość dostosowania ilości zatłaczanego węgla do aktualnego stężenia rtęci w spalinach oraz niskie nakłady inwestycyjne (CAPEX). Z drugiej strony technologia wymaga dużych ilości węgla, co nie tylko podnosi koszty operacyjne (OPEX), ale także zwiększa zawartość węgla w wylapywanym popiole, co obniża jego wartość handlową. Istnieją również badania dotyczące wpływu temperatury spalin na wydajność procesu adsorpcji przez węgiel aktywny [94]. W rozprawie doktorskiej przeprowadzono dodatkowe badania mające na celu określenie efektywności redukcji rtęci przez węgiel aktywowany w zależności od lokalizacji jego podawania.

W celu ograniczenia emisji rtęci można również wprowadzać do części oczyszczania spalin inne dodatki [88, 39, 55, 23, 25], takie jak sorbenty wapnia, koks naftowy, zeolity [86] i popioły lotne, ale obecnie, jak już wcześniej wspomniano najczęściej stosowanym medium jest bromowany węgiel aktywny [93]. Ostatnio pojawiły się badania, w których analizowano bardziej złożone dodatki [47], przeanalizowano złożony adsorbent (CuS/MWCNT), który wiąże rtęć z HgS, natomiast w pracy [89] została przeanalizowana koncepcja zastosowania interkalowanego K do wychwytywania rtęci ze spalin. Ciekawe badania obejmujące możliwość zastosowania innych rodzajów sorbentów, na bazie odpadów, związków nieorganicznych lub minerałów zostały także szeroko opisane w pracy [54]. W ramach prowadzonych badań wykazano skuteczność analizowanych sorbentów w usuwaniu rtęci w skali laboratoryjnej [87] oraz przemysłowej. Należy tutaj podkreślić, że przeprowadzone prace i uzyskane rezultaty badań przyczyniły się do opisania metodologii badań, prowadzonych w różnej skali, w zakresie kontroli emisji rtęci powstającej ze spalania węgla. Można tutaj śmiało podkreślić, iż dzięki zrealizowanym badaniom naukowców Akademia Górniczo-Hutniczej pod kierownictwem profesora Mariusza Macherzyńskiego w trakcie realizacji pracy udało się uniknąć szeregu błędów, gdzie w innym przypadku było by to niemal niemożliwe ze względu na brak wcześniejszego doświadczenia w podejmowanej tematyce rozprawy.

Opracowywanie nowych rozwiązań technologicznych, modernizacja istniejących rozwiązań, tworzenie narzędzi diagnostycznych wymaga stosowania niezawodnych narzędzi inżynierskich. Przykładem jest zastosowanie modeli obliczeniowych bazujących na numerycznej mechanice płynów CFD (ang. Computational Fluid Dynamics). Na przestrzeni lat popularność modeli CFD wzrosła do tego stopnia, że trudno jest sobie obecnie wyobrazić proces projektowania bez zastosowania zaawansowanych technik numerycznych, nie tylko tych dotyczących zjawisk przepływowych, ale również w zadaniach typowo mechanicznych. Dzięki ciągłemu rozwojowi modeli matematycznych stosowanych do opisu procesów fizycznych, możliwe jest wykorzystanie narzędzi CFD do rozwiązywania bardzo złożonych problemów, nie tylko typowo inżynierskich, ale także, jakże bliskich każdemu człowiekowi, medycznych. W pracy opisana została możliwość wykorzystania komercyjnego oprogramowania CFD Ansys[®] Fluent [1] do modelowania przepływów w omawianych w pracy konstrukcjach oraz etapach budowy modeli matematycznych. Obliczeniową dynamikę płynów (CFD) można wykorzystać do testowania wydajności różnych metod redukcji rtęci. CFD wykorzystano do przewidywania wychwytu rtęci ze spalin przez zeolity [84], gdzie analizowano nieruchome złożo o kształcie plastra miodu. Matematyczny model wychwytywania rtęci przez wtrysk węgla aktywnego do kanału spalinowego został opracowany w (Zhou 2015). Przeprowadzono symulację CFD elektrofiltru w celu określenia skuteczności łącznego usuwania pyłu i rtęci [101].

Na przestrzeni lat opracowano wiele komercyjnych oraz bezpłatnych kodów CFD. Z reguły dostępne oprogramowanie pozwala użytkownikowi na dostosowanie poszczególnych równań transportu do wymaganej postaci, odpowiedniej dla rozwiązywanego zagadnienia. Niektóre z dostępnych na rynku kodów CFD posiadają zamkniętą strukturę. W takim przypadku nie ma możliwości modyfikacji kodu, co w wielu sytuacjach może wykluczać użycie takich programów. Bez zastosowania autorskich modeli matematycznych, np. w celu wykorzystania własnych, cząstkowych modeli matematycznych, innych niż zainstalowane w gotowym oprogramowaniu, rozwiązanie niektórych zagadnień może być znacznie utrudnione, a w wielu przypadkach nawet niemożliwe. Zamknięta struktura wyklucza praktycznie możliwość wykorzystania takich kodów w pracach badawczych, gdzie najczęściej używane komercyjne kody CFD jak Ansys[®] Fluent [1], ANSYS[®] CFX [104], czy STAR-CD [106] posiadają półotwartą strukturę, w której użytkownik ma możliwość ingerencji w działanie procedury obliczeniowej wykorzystując autorskie modele, procedury i parametry. Otwarte kody źródłowe, takie jak OpenFOAM [113], Dolfyn [109], Arches [114] czy MFIX [112] pozwalają użytkownikowi na pełny dostęp do kodu źródłowego. Podczas gdy modyfikacja półotwartego kodu jest stosunkowo prosta, obsługa oprogramowania, typu *open-source* wymaga dogłębnej znajomości zarówno fizyki modelowanych zjawisk, jak i struktury wykorzystywanego kodu. Tak jak to zostało wspomniane, w książce

została omówiona możliwość wykorzystania komercyjnego oprogramowania Ansys[®] do modelowania przepływów wielofazowych.

Wraz z koniecznością ograniczenia kosztownych badań laboratoryjnych, testów obiektowych, czy w przypadku zabiegów medycznych, powikłań pozabiegowych, jak wcześniej wspomniano, coraz częściej stosowane są modele numeryczne do odwzorowania danego procesu. Jednym z trudniejszych zagadnień jest przepływ wielofazowy. Procesy chemiczne, obecność różnych skal przestrzennych i czasowych, silne sprzężenia pomiędzy fazą gazową i stałą oraz wzajemne oddziaływania pomiędzy elementami płynu sprawiają, że zadanie nie jest trywialne. Jako przykład można rozważyć proces fluidyzacji. Już najprostszy model matematyczny tego procesu jest zadaniem złożonym. Dodatkowe występowanie takich procesów jak: spalanie, gazyfikacja, fragmentacja, ścieranie i aglomeracja cząstek, sprawia, że zadanie to jest jeszcze bardziej wymagające.

Jednym z wyzwań stawianych osobom rozwijającym modele symulacyjne procesów wielofazowych jest potrzeba opracowania dokładnego, szybkiego i stabilnego narzędzia obliczeniowego. Dostępne techniki obliczeniowe zdolne do oddania charakteru przepływu można podzielić na cztery główne grupy:

- mikro: modele dyskretne jak Discrete Element Model (DEM) [22, 71, 95, 46],
- makro: modele empiryczne [63, 60],
- mezo- i makro: jak modele Euler-Euler (EE) [70, 10],
- makro: hybrydowe modele Euler-Lagrange (HEL) [11, 16, 14, 15].

Poza podziałem modeli ze względu na skalę, dostępne modele numeryczne, które mogą być wykorzystywane do modelowania przepływu wielofazowego, można podzielić na dwie grupy. W zależności od sposobu/podejścia, w jaki traktowana jest faza stała, stosowane jest podejście wielopłynowe Euler-Euler lub podejście mieszane/hybrydowe Euler-Lagrange. Najczęściej wykorzystywanym podejściem dla gęstych przepływów jest model Eulera, w którym faza gazowa oraz rozproszona traktowane są równocześnie jak wzajemnie przenikające się fazy ciągłe. W takim podejściu zapewniona jest ciągłość pomiędzy poszczególnymi fazami. Głównymi wadami tego modelu jest długi czas obliczeń wynikający z konieczności stosowania gęstych siatek numerycznych. W przypadku modelowania procesu rozpylania materiału sypkiego podejściem eulerowskim, rzeczywisty rozkład średnic zastąpiony jest jedną charakterystyczną średnicą, co znacznie zredukuje czas obliczeń. Uwzględnienie rzeczywistego rozkładu cząstek ma szczególne znaczenie w przypadku modelowania procesu spalania lub zgazowania, gdzie cząsteczki ulegają procesowi ścierania oraz pęknięcia spowodowanego np. pęcznieniem w trakcie grzania od gorących gazów spalinowych. W celu uwzględnienia rozkładu cząstek w modelu eulerowskim, rekomendowane jest wykorzystanie równania bilansu populacji, obszernie

opisanego w pracach [57, 27, 56]. Dużą wadą tej metody jest jej mała stabilność w trakcie obliczeń numerycznych, co dyskwalifikuje ten sposób w przypadku obliczeń przepływów wielofazowych w dużych kotłach przemysłowych. Tym niemniej po zastosowaniu pewnych uproszczeń oraz wprowadzeniu szeregu zabiegów, podejście to z powodzeniem znalazło zastosowanie w skali przemysłowej [62, 12]. Alternatywnym sposobem uwzględnienia rozkładu średnic jest podzielenie całego zakresu na kilka grup i traktowanie każdej takiej grupy jako osobnego płynu. Ten sposób z kolei prowadzi do bardzo długich okresów obliczeń.

Innym podejściem umożliwiającym uwzględnienie rozkładu cząstek jest wykorzystanie modelu Lagrange'a, gdzie śledzony jest ruch każdej cząstki w domenie obliczeniowej bez uwzględnienia wzajemnego oddziaływania między cząstkami. Ograniczeniem tej metody jest udział objętościowy fazy stałej, który nie powinien przekraczać 10% [1] co z punktu widzenia omawianego w pracy zagadnienia jest wystarczające.

1.3. Zawartość rozdziałów

Rozprawa doktorska została podzielona na siedem rozdziałów. Pierwszy rozdział stanowi część wprowadzającą do podjętej tematyki badawczej. Rozdział drugi obejmuje badania laboratoryjne przeprowadzone w małej skali do wyznaczenia własności materiału polimerowego. Opisany został również model matematyczny oraz jego implementacja do oprogramowania Ansys FLUENT, który to umożliwia modelowanie procesu redukcji rtęci. Dodatkowo przedstawiono przykład obliczeń numerycznych dla analizowanych danych procesowych.

W kolejnym rozdziale, po opracowaniu modelu numerycznego na podstawie danych laboratoryjnych, zostały omówione badania przeprowadzone na instalacji pilotowej w dwóch analizowanych lokalizacjach. Uzyskane wyniki badań pilotowych zostały obszernie opisane. Ponadto została omówiona budowa modelu numerycznego instalacji pilotowej wraz z jego walidacją na podstawie zabranych danych. Zostały omówione dane wejściowe, model geometryczny, zastosowane modele domykające oraz wyniki uzyskanych symulacji numerycznych.

W czwartym rozdziale dysertacji, zostało omówione zastosowanie sorbentów do redukcji emisji rtęci. Przedstawiono wyniki testów obiektowych wraz z analizą danych pomiarowych. W ramach pracy opracowano model numeryczny instalacji dozowania sorbentów sypkich wraz z implementacją własnych funkcji użytkownika do oprogramowania Ansys FLUENT w celu modelowania procesu redukcji rtęci. Aby nie ograniczyć treści książki wyłącznie do danych eksperymentalnych, został tu opisany także model literaturowy pozwalający na modelowanie procesu redukcji przez węgiel aktywowany. W tym przykładzie

wielofazowe podejście zostało wykorzystane do odwzorowania zachowania się materiału sypkiego w uproszczonym modelu numerycznym.

Rozdział piąty skupia się na analizie techniczno-ekonomicznej omawianych w pracy technologii. Przeanalizowano również podejścia hybrydowe w aspekcie stosowania mieszanych technik redukcji rtęci w obiektach energetycznych.

W kolejnym rozdziale zostały udostępnione kody źródłowe wykorzystywane w poszczególnych symulacjach.

Ponadto, w dalszej części pracy znajduje się wykaz projektów badawczych, jak i najważniejszych publikacji naukowych na podstawie których materiał do rozprawy doktorskiej został opracowany.

2

Badania laboratoryjne materiału polimerowego

Celem prowadzonych badań jest opracowanie technologii redukcji rtęci ze spalin generowanych na obiektach energetycznych zasilanych węglem brunatnym na bazie modułów polimerowych (SPC - Sorbent Polymer Catalyst) firmy GORETM przedstawionych na rysunku 2.1. Technologia GORETM opiera się na adsorpcji rtęci cząsteczkowej oraz utlenionej przez czynnik sorpcyjny, bez potrzeby wtrysku innych substancji, takich jak sypkie sorbenty czy inne związki chemiczne. W związku z tym instalacja taka nie ma wpływu na ilość oraz skład popiołu lotnego. Duża powierzchnia aktywna powinna zapewnić wysoką skuteczność usuwania rtęci, a odpowiednia struktura materiału – małe opory przepływu.

W tej części pracy zbadano kluczowe cechy modułów polimerowych do usuwania rtęci, w której rtęć jest adsorbowana przez sorbent wbudowany w membranę polimerową (Sorbent Polymer Catalyst – SPC). Ponieważ materiał ten jest raczej nowy na rynku, nie ma kompleksowych badań jego możliwości redukcyjnych. Niektóre informacje na temat tej techniki kontroli rtęci można znaleźć w odnośnikach [7] oraz [110]. SPC to materiał stały w postaci cienkich arkuszy montowanych w kanale spalin na szczycie instalacji mokrego odsiarczania spalin (IOS) lub dalej w kanale spalin. W porównaniu z jego odpowiednikami, tj. wtryskiem węgla aktywowanego, zastosowanie SPC wymaga znaczącej modyfikacji absorbera (mokry system oczyszczania spalin) lub kanału spalin, co prowadzi do zwiększenia kosztu CAPEX. Z drugiej strony podczas pracy SPC wymagane jest tylko okresowe spłukiwanie, co skutkuje bardzo niskim kosztem OPEX. Dodatkowo rtęć jest trwale związana chemicznie w SPC, co po upływie żywotności SPC (około 10 lat) minimalizuje koszty ostatecznej utylizacji zużytych membran.

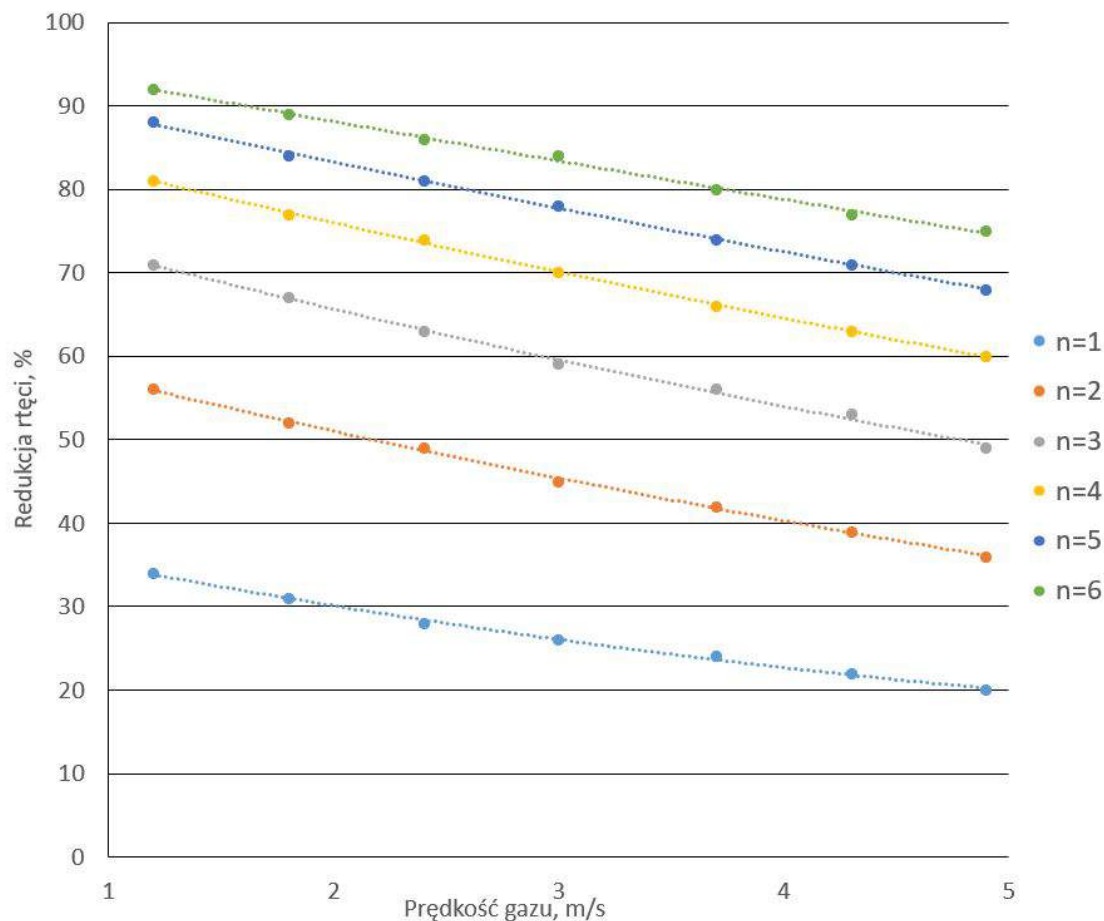
Ze względu na fakt, iż eksploatacja modułów polimerowych szacowana jest na 10 lat nie jest możliwe sprawdzenie zachowania się modułów w ramach projektu na instalacjach pilotowych lub warunkach rzeczywistych. Dlatego też w ramach pracy zdecydowano na przeprowadzenie testów laboratoryjnych na materiale polimerowym wstępnie nasyconym rtęcią. Takie testy mają dać odpowiedź na pytanie jak czas eksploatacji wpływa na efektywność wychwytu rtęci.



Rys. 2.1. Moduły polimerowe firmy GORE™

W uzyskanych danych od producenta określono parametry mające wpływ na poziom redukcji rtęci. Głównym parametrem wpływającym na poziom redukcji rtęci jest prędkość przepływającego gazu w przestrzeni pomiędzy poszczególnymi sekcjami modułu. Rekomendowane przez producenta są prędkości z zakresu 1–4 m/s. Wpływ prędkości na redukcję rtęci pokazano na Rys. 2.2. Wraz ze wzrostem prędkości przepływających gazów poziom redukcji zmniejsza się ze względu na ograniczenie czasu kontaktu zanieczyszczonych gazów z powierzchnią adsorpcyjną. Udostępnione dane przez GORE™ przedstawiają spadek adsorbowanej rtęci wraz z prędkością, który dobrze opisują wielomiany drugiego stopnia. Na całkowity poziom adsorbowanej rtęci wpływają dwa procesy. Pierwszym jest wnikanie rtęci z gazu do materiału, a drugim dyfuzja rtęci do wnętrza materiału i jego adsorpcja na centrach aktywnych. Intensywność wnikania rtęci do materiału zależy od współczynnika wnikania masy, który to rośnie wraz ze wzrostem prędkości. Skoro eksperymenty dowodzą, że wraz ze wzrostem prędkości ilość zaadsorbowanej rtęci maleje oznacza to, że dominującym mechanizmem jest tu dyfuzja rtęci do wnętrza materiału. Na Rys. 2.2 widać także, że dokładanie kolejnych warstw zwiększa poziom redukcji. Analiza danych wskazuje, że każda warstwa cechuje się takim samym procentowym zmniejszeniem zawartości rtęci. Oznacza to, że kolejne warstwy są

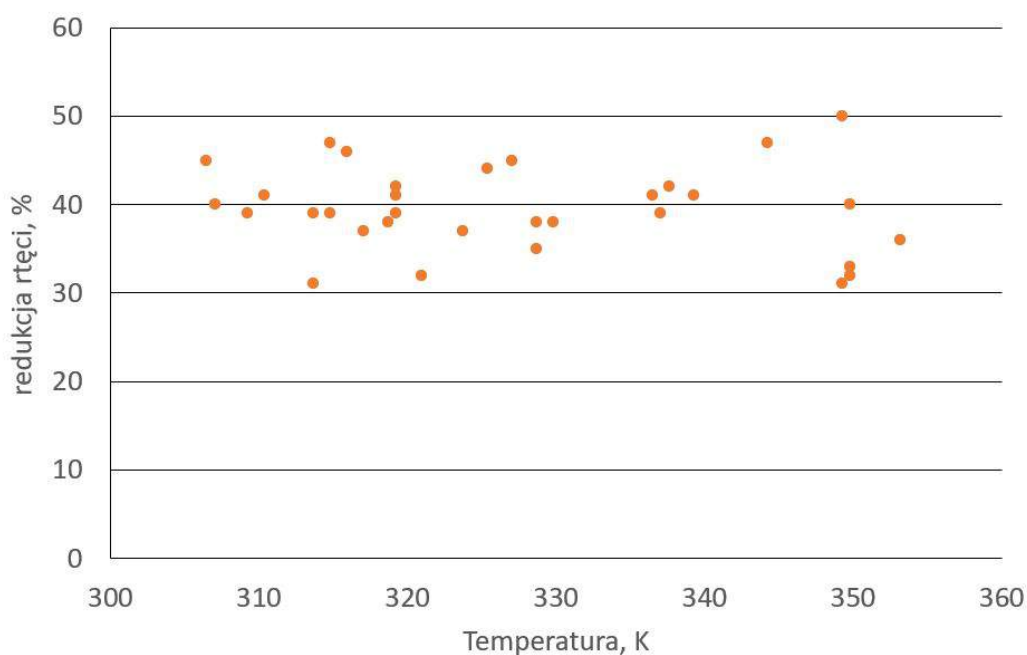
coraz mniej efektywne, dlatego do redukcji ilości rtęci o ponad 90% wymagane jest 6 warstw materiałów pracujących przy niskiej prędkości gazu.



Rys. 2.2. Wpływ prędkości na poziom redukcji rtęci dla różnej liczby lwarstw n (opracowanie własne na podstawie informacji producenta GORE™)

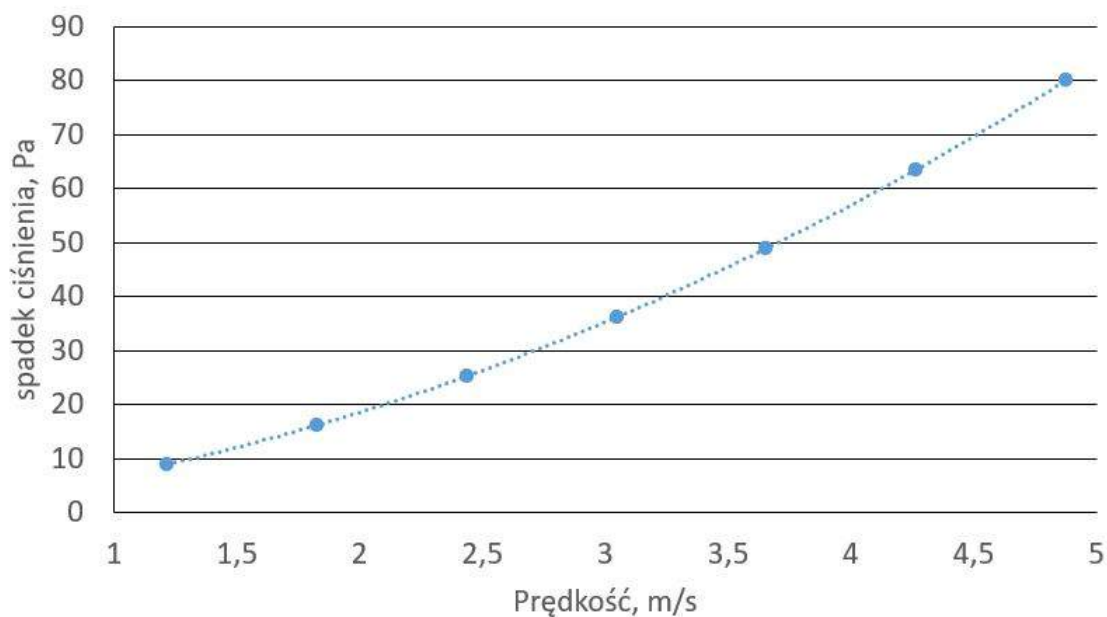
Kolejnym parametrem, który został przeanalizowany była temperatura gazów. Przeanalizowane zostały temperatury w zakresie 305–355 K (32–82 °C), a wyniki analizy zaprezentowano na Rys. 2.3. Jak można zauważyć, dane są znacząco rozrzucone i wskazują niewielką tendencję spadkową dla rosnącej temperatury. Analizowanym parametrem, na podstawie danych producenta była także zawartość rtęci w gazie. Producent udostępnił dane dla zawartości rtęci w suchym gazie w przedziale od 10 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$ do niemal 600 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$. W analizowanym przedziale poziom redukcji nie zmienił się znacząco, co oznacza, że materiały polimerowe bardzo dobrze się sprawdzają dla dużych zawartości rtęci w spalinach. Wtedy bowiem redukcja o 20-30 procent oznacza adsorpcję dużej masy rtęci z gazu.

W aspekcie modelowania instalacji pilotowych konieczne jest określenie spadku ciśnienia spowodowanego zainstalowaniem materiałów zawierających materiał polimerowy.



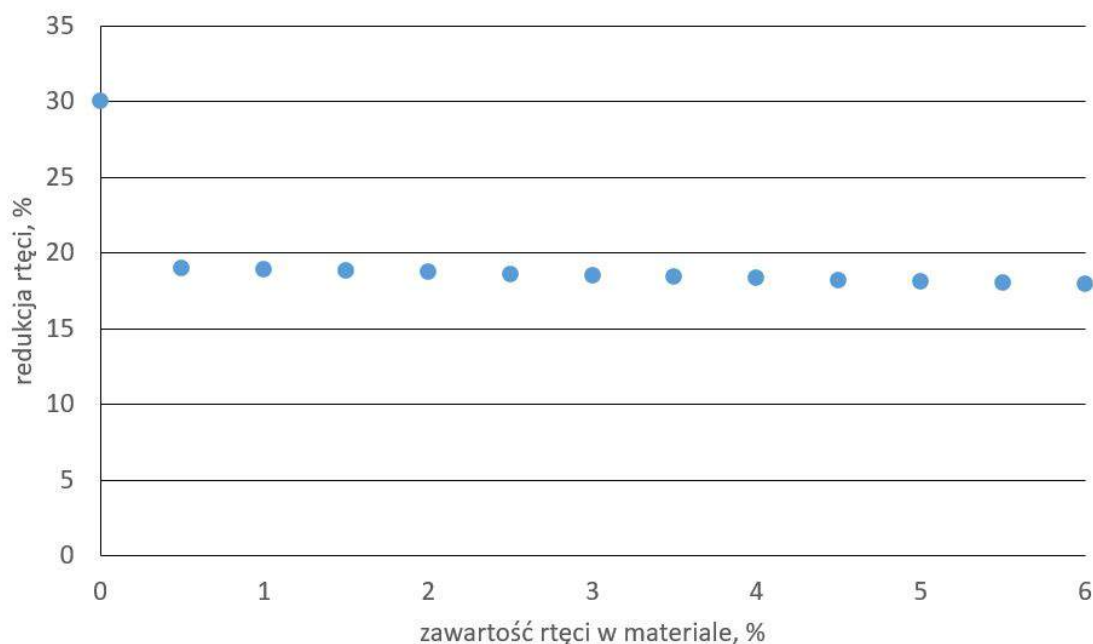
Rys. 2.3. Wpływ temperatury na poziom redukcji rtęci (opracowanie własne na podstawie informacji producenta GORE™)

Jako że, wypełnienie zmniejsza przekrój, przez który przepływa gaz, zwiększeniu ulega prędkość gazu, co powoduje dodatkowy spadek ciśnienia. Wartość spadku ciśnienia zależy od prędkości gazu na dopływie do warstw. Drugim ważnym parametrem jest obecność kropeł ciecchy na powierzchni materiałów. Typowo bowiem materiały pracują w warunkach kondensacji, co powoduje, że po ich powierzchni spływają krople kondensatu. Obecność kondensatu powoduje dalsze zmniejszenie się przekroju, przez który przepływa gaz, a co za tym idzie, większy spadek ciśnienia. Zależność spadku ciśnienia dla pojedynczej warstwy materiału pracującego w warunkach suchych od prędkości gazu na dolicie pokazano na Rys. 2.4. W sytuacji, gdy materiały pracują w warunkach kondensacji spadek ciśnienia należy, według danych producenta GORE™, zwiększyć o 20%.



Rys. 2.4. Wpływ prędkości na spadek ciśnienia, dla suchego materiału (opracowanie własne na podstawie informacji producenta GORE™)

Ostatnim z analizowanych parametrów jest zawartość procentowa rtęci w materiale polimerowym. W miarę upływu czasu materiały pracujące w instalacji oczyszczania gazu adsorbują coraz więcej rtęci. Eksploatacja materiałów jest przewidziana na około 10 lat. W tym czasie materiały mogą, na skutek adsorpcji, zwiększyć masę o około 4%. Producent GORE™ przeanalizował redukcję rtęci dla zawartości od 0 do 6%. Wpływ zawartości rtęci w materiale na poziom redukcji pokazano na Rys 2.5. Jak widać, wraz ze wzrostem zawartości rtęci w materiale, poziom redukcji rtęci w gazie nieznacznie maleje. Warto zauważyć, że czyste materiały cechuje znacząco wyższy poziom redukcji, niż te zawierające nawet nieznaczne jej ilości. Na podstawie przedstawionych danych można zauważyć, że poziom redukcji maleje o około 0.2% na każdy procent rtęci zaadsorbowanej w materiale.



Rys. 2.5. Wpływ zawartości procentowej rtęci w materiale polimerowym na poziom redukcji (opracowanie własne na podstawie informacji producenta GORE™)

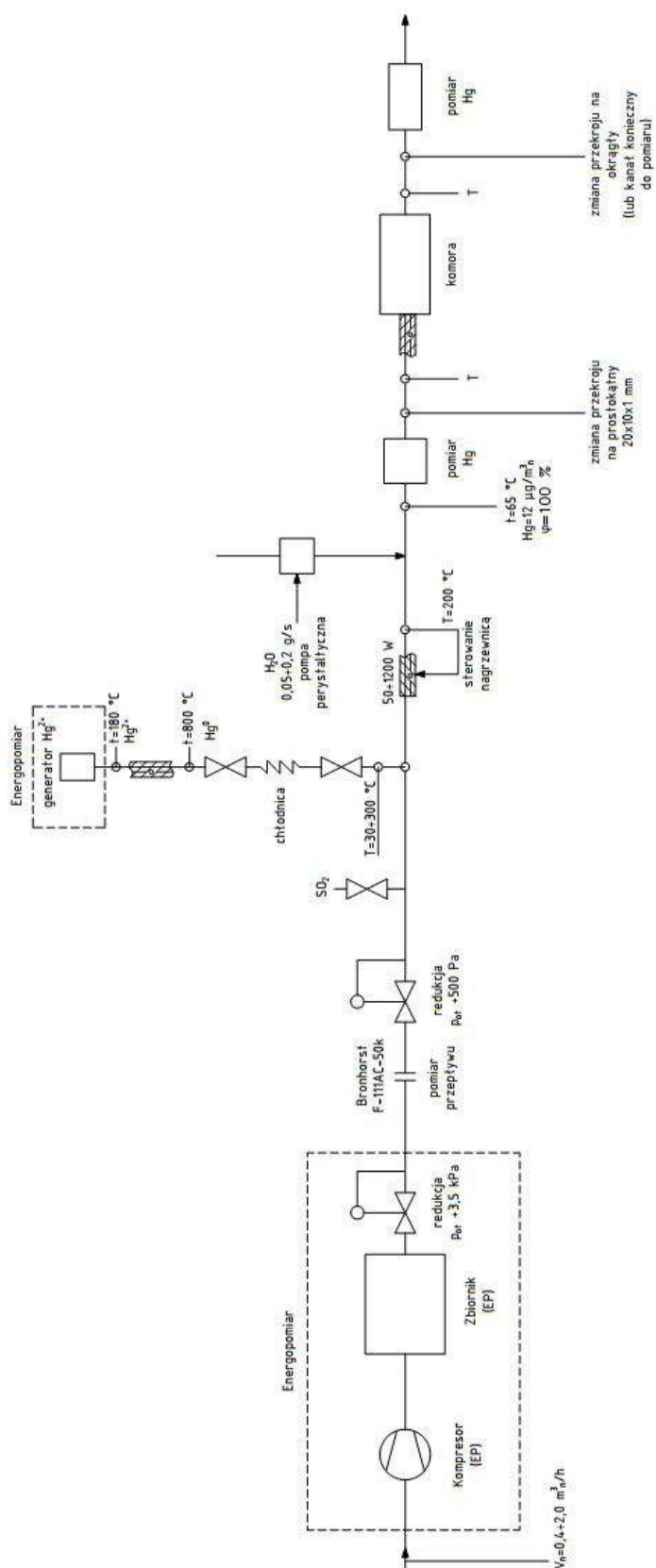
2.1. Stanowisko pomiarowe

Jak już wspomniano, zabudowa modułów polimerowych w instalacji pilotowej lub w obiekcie energetycznym instalacji IOS nie pozwoli na zbadanie wpływu adsorpcji rtęci przez moduły polimerowe oraz przeanalizowanie innych parametrów na efekt redukcji rtęci. Z tego względu zdecydowano się na budowę dodatkowej instalacji – stanowiska do badań procesu adsorpcji w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych. Badaniom podlegały niewielkie próbki materiału polimerowego wstępnie nasycone rtęcią w dodatkowym module opisanym w sekcji 2.2. Na stanowisku sprawdzony zostanie wpływ parametrów gazu opływającego moduły na proces pochłaniania rtęci. Ze względu na trudność wytworzenia spalin o kontrolowanym składzie zdecydowano, że nośnikiem rtęci będzie powietrze atmosferyczne. Podstawowymi parametrami, które będą sprawdzane będą: prędkość przepływającego gazu, specjacja rtęci (metaliczna/utleniona), zawartość rtęci w próbce oraz zawartość rtęci w gazie. Jako, że wymiary badanych próbek będą niewielkie, kluczowe jest precyzyjne dawkowanie rtęci do gazu tak, aby otrzymać wymaganą jej koncentrację.

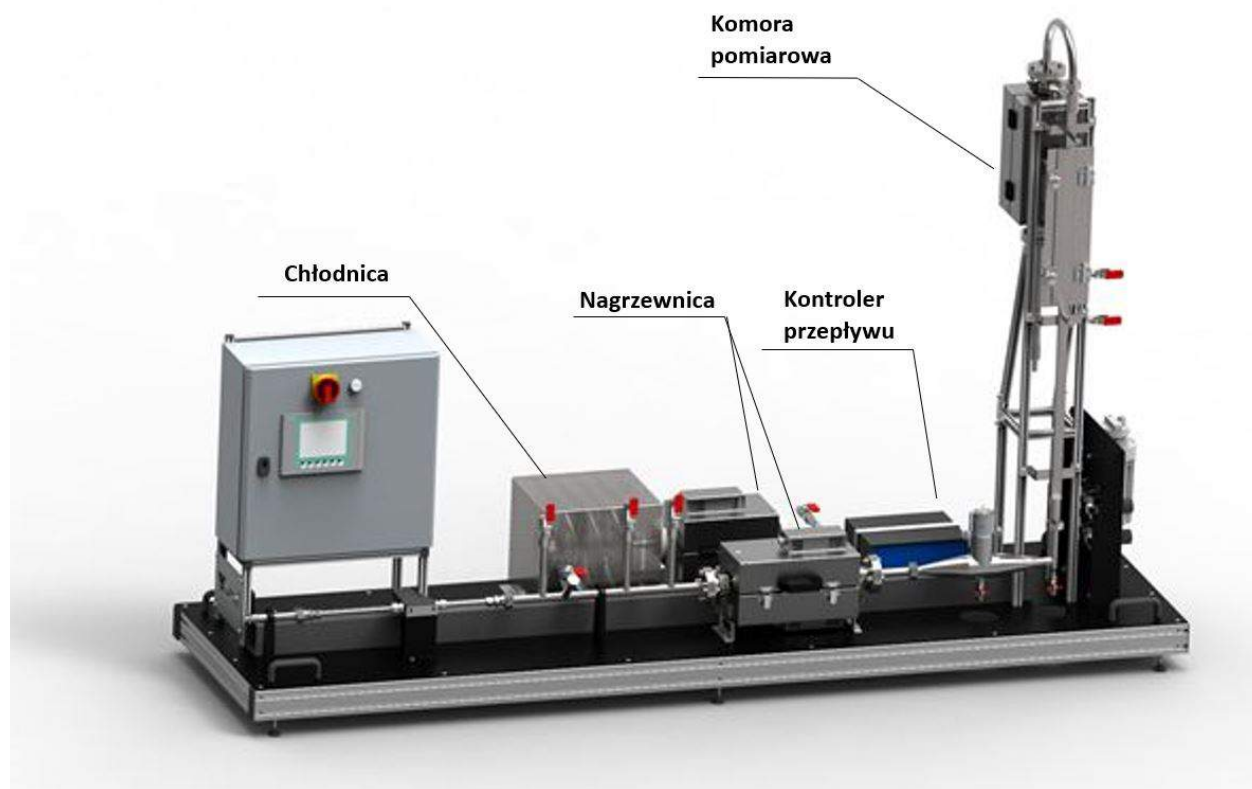
Schemat instalacji laboratoryjnej pokazany został na Rys. 2.6, a wizualizacja instalacji na Rys. 2.7. Powietrze do instalacji pobierane jest z otoczenia i sprężane jest w sprężarce. Sprężarka wyposażona jest w zbiornik wyrównawczy oraz reduktor ciśnienia. Za sprężarką

zainstalowany jest kontroler przepływu Bronkhorst F-201AV-50K [2], którego zadaniem jest utrzymywanie wymaganego przepływu powietrza. Rtęć wytwarzana jest w generatorze HovaCAL MF_DS1 [3] w postaci utlenionej (Hg^{2+}) i wraz z gazem transportowym (azot) miesza się z powietrzem. W przypadku, gdy konieczne jest uzyskanie rtęci metalicznej uruchamiana jest nagrzewnica umieszczona za generatorem rtęci. Przy przepływie przez nagrzewnicę gaz transportowy wraz z rtęcią ogrzewają się do 800°C , a rtęć w takiej temperaturze redukuje się do Hg^0 .

Gaz zawierający rtęć miesza się z powietrzem za kontrolerem przepływu, a następnie zawartość rtęci w mieszaninie mierzona jest przy pomocy analizatora Nippon [4]. Generator rtęci HovaCAL [3] oraz analizator Nippon [4] na czas prowadzonych badań zostały wydzierżawione. Następnie, gaz zawierający wymaganą ilość rtęci kierowany jest do nagrzewnicy, a następnie do komory nawilżającej. Nagrzewnica pozawala na uzyskanie wymaganej temperatury na wlocie do komory pomiarowej. Za nawilżenie gazu odpowiada USC Control Box Ultrasonic Nozzle Assembly [6] który generuje bardzo drobną mgiełkę wodną. Zaprojektowanie oraz zamontowanie tej części stanowiska stanowiło największe wyzwanie. O ile same proporcje gazu i mgiełki wodnej oraz ich temperatury mogły zostać precyzyjnie wyznaczone z bilansów termodynamicznych, to już sam proces mieszania stanowił duży problem. Przy zamontowaniu generatora mgiełki wodnej zgodnie z instrukcją producenta okazało się bowiem, że większość wody nie odparowuje, a kondensowała się na ściankach komory nawilżającej. Tym samym gaz za nawilżaczem miał zbyt wysoką temperaturę, a za niską wilgotność. Poprawa stanu rzeczy wymagała zaprojektowania dodatkowego elementu w postaci pionowej komory nawilżającej gdzie powietrze i mgiełka miesza się w przeciwnym kierunku. Instalację, po wprowadzeniu poprawek, pokazano na Rys 2.7. Ilość wody regulowana jest przy pomocy pompy perystaltycznej względem pomiaru temperatury i wilgotności gazu na wlocie do komory pomiarowej. Po otrzymaniu zadanych parametrów gaz kierowany jest do komory pomiarowej wypełnionej próbkami materiału polimerowego. Za komorą powietrze jest kierowane do nagrzewnicy, której zadaniem jest podgrzanie gazu przed pomiarem rtęci w analizatorze. Podgrzanie zapobiega kondensacji wody, a tym samym zapobiega uszkodzeniu analizatora. Jako, że przy pomiarach można wykorzystać jeden analizator zawartości rtęci, będzie on podpięty jednocześnie do obydwu punktów pomiarowych, a próbki pobierane będą naprzemiennie. Na podstawie badania zawartości rtęci w gazie przed i za komorą określony zostanie najważniejszy parametr badań czyli procentowa redukcja zawartości rtęci.



Rys. 2.6. Schemat ideowy instalacji laboratoryjnej do badania efektywności wychwytu rtęci przez wypełnieniem polimerowym



Rys. 2.7. Widok izometryczny na instalację laboratoryjną

2.2. Przygotowanie próbek polimerowych do badań

W pierwszym etapie z materiału polimerowego znajdującego się w modułach przygotowywane zostały próbki o wymiarach określonych przez komorę adsorpcyjną stanowiska laboratoryjnego 2.7. Następnie próbki te były poddane procesowi nasycania do wymaganego poziomu rtęci. W tym celu zaprojektowane zostało stanowisko do nasycania materiałów polimerowych przedstawione na Rys. 2.8.

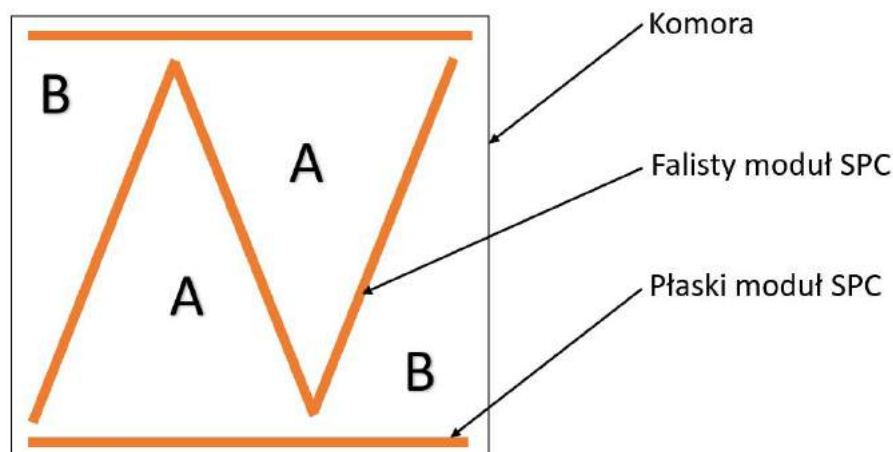
Próbki nasycające są poprzez kontakt z powietrzem nasyconym rtęcią. Jako, że zawartość rtęci w powietrzu wzrasta wraz z temperaturą, stosowanie podwyższonej temperatury znacząco skraca czas potrzebny do osiągnięcia wymaganej zawartości rtęci w materiale polimerowym. Z tego względu stanowisko wyposażono w płaszcz wodny o pojemności 10 litrów wraz z wodowskazem. W płaszczu wodnym zainstalowana została grzałka wyposażona w termostat, zapewniająca temperaturę powietrza wewnątrz ok. 70°C. Temperatura wewnątrz komory z rtęcią mierzona była przy wykorzystaniu zainstalowanej termopary. Płaszcz wodny otacza dno oraz boczne ściany komory, w której nasycające były próbki. Wewnątrz komory do nasycania znajdował się szklany pojemnik na

rtęć, pojemnik na wodę, oraz stelaż służący do układania próbek. Jako, że podczas pracy materiał polimerowy pracuje w warunkach nasycenia wilgocią, nasycanie zdecydowano się przeprowadzić w dwóch wariantach: na sucho oraz w warunkach nasycenia parą wodną. W tym drugim przypadku wewnątrz komory nasycającej umieszcza się wypełniony pojemnik z wodą. Konstrukcja i wykonanie stanowiska zapewnia szczelność i możliwość przeprowadzania procesu nasycania próbek bez konieczności ciągłej kontroli.



Rys. 2.8. Stanowisko do nasycania materiałów polimerowych

Moduł do pochłaniania rtęci ze spalin obejmuje ułożone na przemian warstwy w kształcie płaskim i falistym, jak przedstawiono na rysunku 2.9. Aby zweryfikować jednorodność komponentów polimerowych, próbki do badań pobrane zostały z różnych miejsc modułu. Przygotowanie próbek wymaga wycięcia z płaskiej warstwy (płaty) fragmentów o szerokości 2 cm. W przypadku elementów falistych taka szerokość obejmuje dwa zagięcia (Rys. 2.8). Wszystkie wycięte próbki zostały odpowiednio oznaczone i następnie umieszczone wewnątrz komory nasycającej. Ułożenie próbek zostało dobrane tak, aby nie osiadała na nich kondensująca wilgoć, co mogłoby wpłynąć na proces pochłaniania rtęci. Dodatkowo przygotowano mniejsze, prostokątne próbki, umieszczone na stalowej siatce (Rys. 2.8). Mniejsze próbki zostały wykorzystane do wyznaczenia krzywej nasycania modułów rtęcią.



Rys. 2.9. Przekrój przez komorę pomiarową obrazująca ułożenie materiału [67]

2.2.1. Procedura pomiarowa

Celem ustalenia procedury pomiarowej, w pierwszej kolejności zważono w dygestorium wszystkie przygotowane próbki przed ich nasycaniem rtęcią. Próbki ważone były przy użyciu wagi laboratoryjnej o niepewności 0.001 g. Przed ważeniem, próbki znajdowały się przez 24 godziny w urządzeniu bez obecności rtęci. Ważenia każdego elementu dokonano w 4 seriach co 45s, 100s, 165s i 225s po wyjęciu ze stanowiska. Następnie, przy użyciu funkcji liniowej (współczynnik determinacji na poziomie 0,99) aproksymowano masę próbki dla 0 sekund, co było równoznaczne z przewidywaną masą jaka miała miejsce wewnątrz urządzenia – przed wyjęciem. Stwierdzono, że różnice pomiędzy wagą próbek po 225 sekundach a po 0 s (obliczoną) wynoszą od 13% do 23%. Tak szybka zmienność masy oraz nierównomierność w ilości pochłanianej wilgoci zobrazowała brak możliwości zbadania nasycenia próbki (zawartości procentowej rtęci) na podstawie różnicy pomiędzy wagą przed nasycaniem a po danym czasie procesu. Zdecydowano na wykonywanie pomiaru procentowej zawartości rtęci po chemicznym roztworzeniu próbki poprzez jej ekstrakcję z powstałego roztworu.

Próbki do zbadania zawartości rtęci były pobierane według zaplanowanego harmonogramu – po 2, 5, 8, 14 dniach. Na ich miejsce dostarczano nowe próbki, co pozwoliło na zobrazowanie krzywej nasycenia dla większej ilości punktów pomiarowych oraz dla wyższych wartości nasycenia. Podczas pomiarów kilkakrotnie uzupełniono poziom wody. Wyniki zawartości rtęci dla 14 próbek pobranych w czterech różnych dniach pokazano w Tabeli 2.1. Analiza wyników pokazuje bardzo dużą różnicę w koncentracji dla próbek z danego dnia oraz brak jakiegokolwiek jednolitej tendencji zmiany zawartości w czasie. Przyczyną takiego stanu rzeczy mogła być niejednorodność materiału polimerowego, osia-

danie kropeł cieczy na powierzchni modułów w czasie nasycania lub też desorpcja rtęci po wyjęciu próbek z komory nasycającej. Niestety procedura roztwarzania próbek niesie ze sobą szereg problemów. Po pierwsze roztwarzaniu mogą zostać poddane próbki niewielkich rozmiarów, co oznacza, że jeśli zawartość rtęci w module nie jest jednorodna to zbadanie jednej próbki wykorzystanej do badań kinetyki wymaga podzielenia jej na kilkanaście mniejszych części. Roztwarzanie jest także długotrwałe - badanie jednej próbki trwa, w zależności od zawartości rtęci w materiale, od dwóch do kilkunastu dni. Co oznacza, że w tym czasie może zajść desorpcja części rtęci do otoczenia, co zaburza pomiar. Ponadto cała rtęć może nie zostać wyekstrahowana z próbki. Dlatego też, zdecydowano się powtórzyć nasycanie dla nowych próbek bez obecności pary wodnej. Ze względu na powyżej opisane problemy do wyznaczenia zawartości rtęci zastosowano metodę wagową do określenia średniej zawartości rtęci w badanych modułach (nasycanych bez obecności pary wodnej) oraz zastosowano fluorescencyjną spektrografię rentgenowską do określenia ilości rtęci w modułach niezależnie od zawartości wilgoci.

Tabela 2.1

Zawartość rtęci w próbkach (%) w funkcji czasu nasycania w zmierzona w atmosferze nasyconej parą wodną

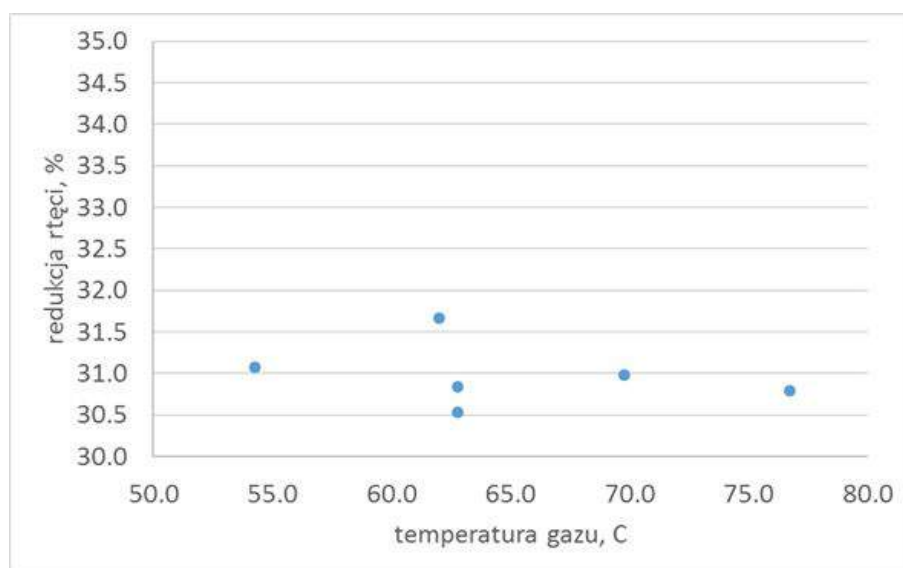
Czas nasycania	Zawartość rtęci, %				Średnia zawartość rtęci dla próbek z tego samego dnia, %
2 dni	0.28	0.63	0.41	0.38	0.425
5 dni	1.71	3.67	0.98	1.88	2.060
8 dni	1.83	2.49	3.49	1.84	2.413
14 dni	3.58	-	2.25	-	2.915

2.3. Badania

Głównym celem przeprowadzonych badań było dostarczenie danych pomiarowych do walidacji zaproponowanego modelu matematycznego opisującego proces adsorpcji rtęci w badanym materiale polimerowym. Niepewności pomiarowe, wyznaczone na podstawie dokumentacji technicznej analizatora oraz pomiarów przeprowadzonych dla pustej komory mieszczą się w granicach $0.4 \mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$, co przekłada się na około 2% błąd w szacowaniu poziomu redukcji. Pierwszym testowanym parametrem sprawdzanym na instalacji laboratoryjnej był wpływ temperatury na poziom redukcji rtęci. W ramach testów przeanalizowano temperatury z zakresu 54–77°C. Wyniki procentowej redukcji

zawartości rtęci przedstawiono na Rys. 2.10. W trakcie tych testów wykorzystano materiał bez wstępnego nasycenia rtęcią.

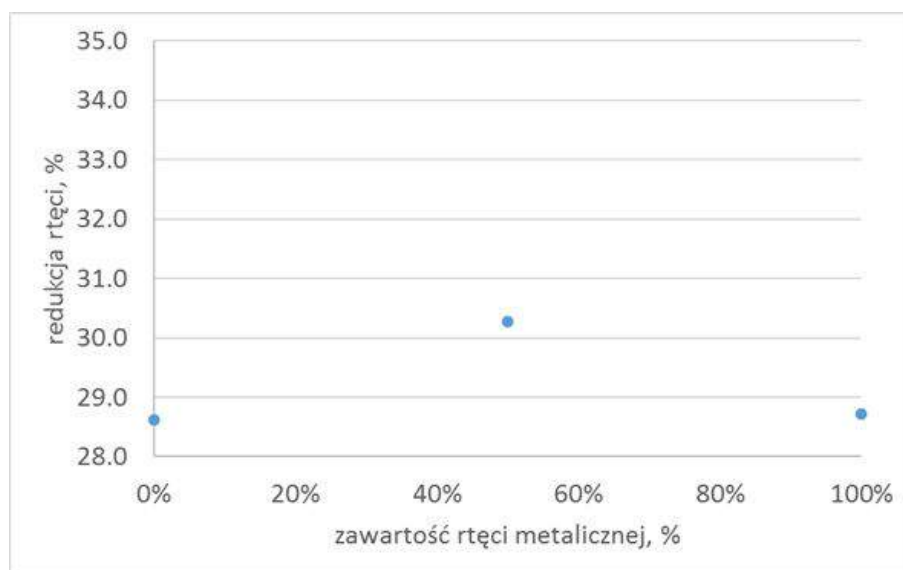
Jak widać na Rys. 2.10 zmierzony poziom redukcji zawiera się w przedziale 30.5–31.7 % i, podobnie jak raportowane przez producenta, pokazuje niewielki spadek wraz z zmianą temperatury. Analiza danych producenta (Rys. 2.3) pokazuje spadek na poziomie 0.012 % na każdy °C wzrostu temperatury, podczas gdy dane z instalacji laboratoryjnej wskazują na nieco większy współczynnik wynoszący 0.013 %/°C.



Rys. 2.10. Redukcja poziomu rtęci w gazie w funkcji temperatury gazu dla materiału bez wstępnego nasycenia rtęcią

Drugi z badanych parametrów to specjacja rtęci w przepływającym gazie. W spalinach rtęć występuje jako utleniona lub metaliczna (Hg^0). Jako, że generator rtęci wytwarza rtęć utlenioną (Hg^{2+}), to w celu wytworzenia rtęci metalicznej gaz przepuszczany jest przez nagrzewnicę. Wraz ze wzrostem temperatury w nagrzewnicy wzrasta udział rtęci metalicznej w gazie za nagrzewnicą. Wyniki pomiarów pokazano na Rys. 2.11. Analiza wyników pokazuje, że nie widać znaczącego wpływu specjacji rtęci na redukcję przez materiał polimerowy. Redukcja poziomu waha się w przedziale od 28.7 do 30.3%, co oznacza mniejszy rozrzut niż szacowana niepewność pomiarowa.

Zbadano także wpływ obecności kropeł wody na poziom redukcji rtęci. W tym celu dla identycznej konfiguracji przepływowo-termicznej do gazu podawano mgłę wodną o bardzo wysokim rozpyleniu. Woda ta po odparowaniu zwiększała wilgotność gazu do stanu nasycenia. Jako, że przy przepływie przez komorę pomiarową temperatura gazu obniża się, to nadmiar wilgoci kondensował. Kondensat osiadał na modułach, a gdy zbierała się jego większa ilość, spływał po powierzchni modułów do zbiornika ulokowanego w dolnej części pionowej rury opadowej. Taka sytuacja jest analogiczna z tym co jest obserwowane

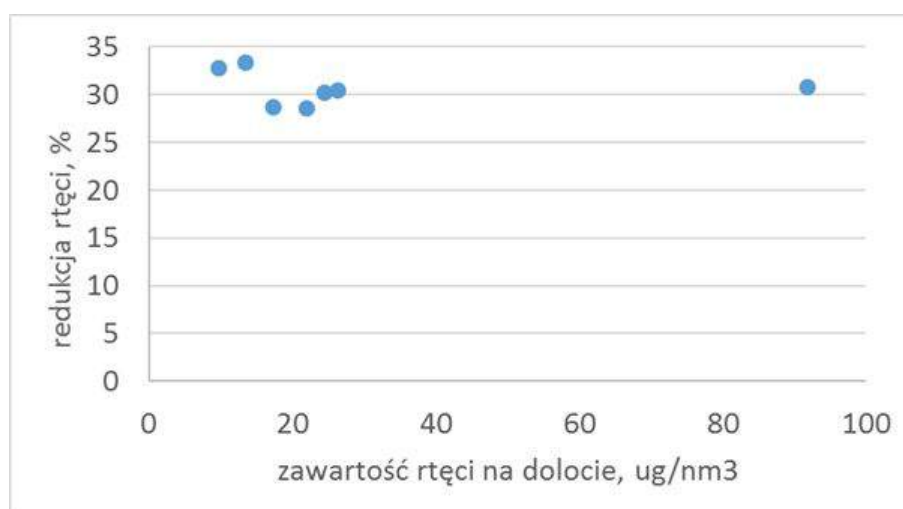


Rys. 2.11. Wpływ zawartości rtęci metalicznej na redukcję zawartości rtęci w gazie

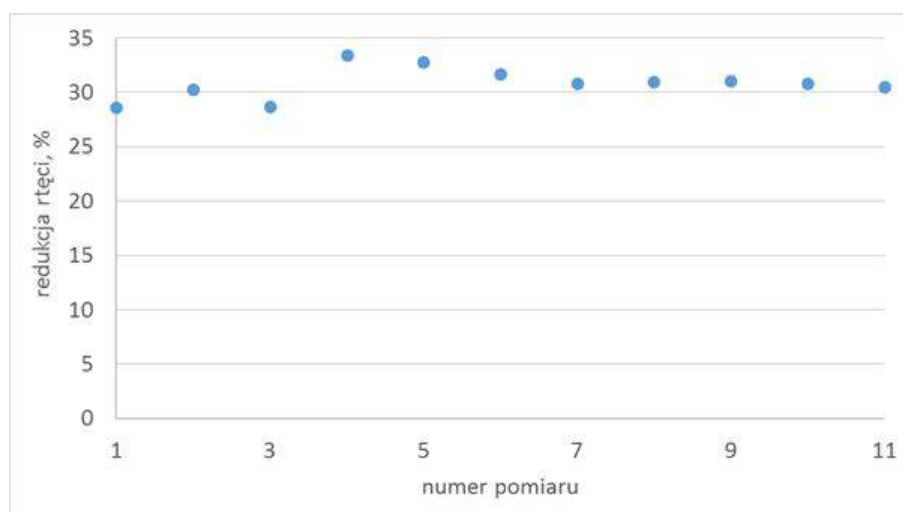
w przypadku instalacji modułów w skruberze mokrego odsiarczania. Przeprowadzone testy dowiodły, że poziom redukcji praktycznie nie zależy od zawartości wilgoci w gazie. Na poziom ten nie wpływa również kondensacja wody na powierzchni materiału polimerowego.

Kolejny etap prac miał na celu sprawdzenie wpływu udziału rtęci w gazie na poziom redukcji. Producent badanego materiału podaje, że procentowa redukcja poziomu rtęci nie zależy od zawartości w gazie. Aby to sprawdzić przeprowadzono testy dla zawartości rtęci w gazie z przedziału $10\text{--}90 \mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$, gdzie wyniki pomiarów zaprezentowano na Rys. 2.12. Jak można zauważyć, rozrzut w danych wynosi około 4%, jednak nie ma żadnego wyraźnego trendu, co pozwala stwierdzić, że w badanym zakresie poziom redukcji jest praktycznie stały.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że badane materiały charakteryzuje się największą efektywnością redukcji tam, gdzie zawartość rtęci jest największa i wtedy najmniejsza liczba warstw pozwala na znaczącą redukcję poziomu rtęci. Przez cały czas trwania pomiarów przeprowadzono 11 analiz poziomu redukcji rtęci dla badanego materiału, który nie był wcześniej nasycony parami rtęci. W zależności od pomiaru występowały różnice w temperaturze gazu, zawartości rtęci w gazie czy specjacji rtęci, ale jak już wcześniej pokazano te wielkości nie wpływają istotnie na poziom redukcji. Dla wszystkich analizowanych pomiarów jednakowa była za to prędkość gazu wynosząca 4 m/s. Wyniki pomiarów przedstawiono na Rys. 2.13. Dla materiałów niezawierających rtęci producent podaje poziom redukcji na poziomie 27–31 %, co koresponduje z wynikami prezentowanymi na Rys. 2.13. Wyniki uzyskane na instalacji laboratoryjnej pokazują redukcję w przedziale 28.5–33.5 %.

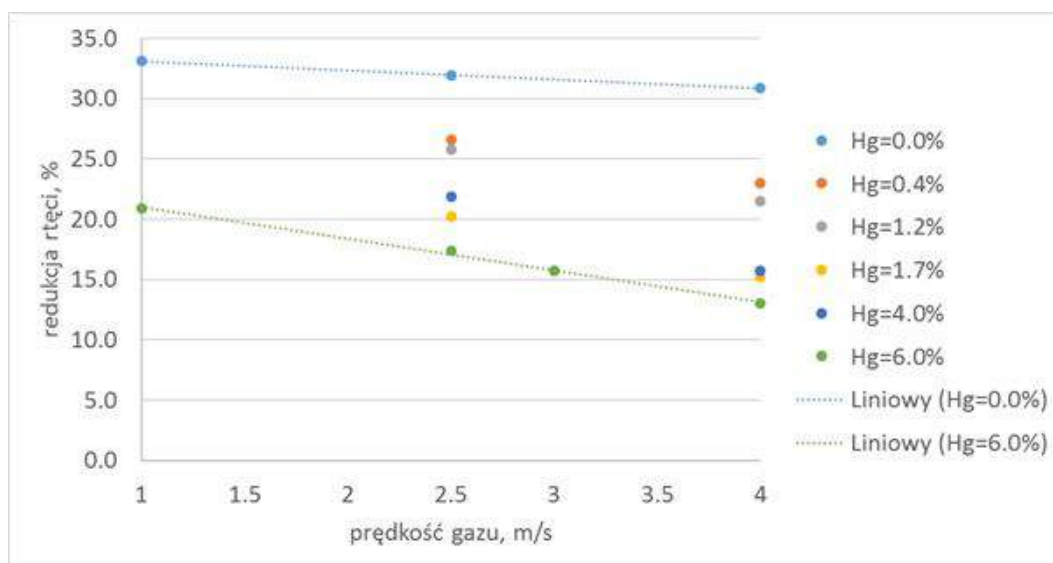


Rys. 2.12. Wpływ zawartości rtęci w gazie na poziom redukcji rtęci



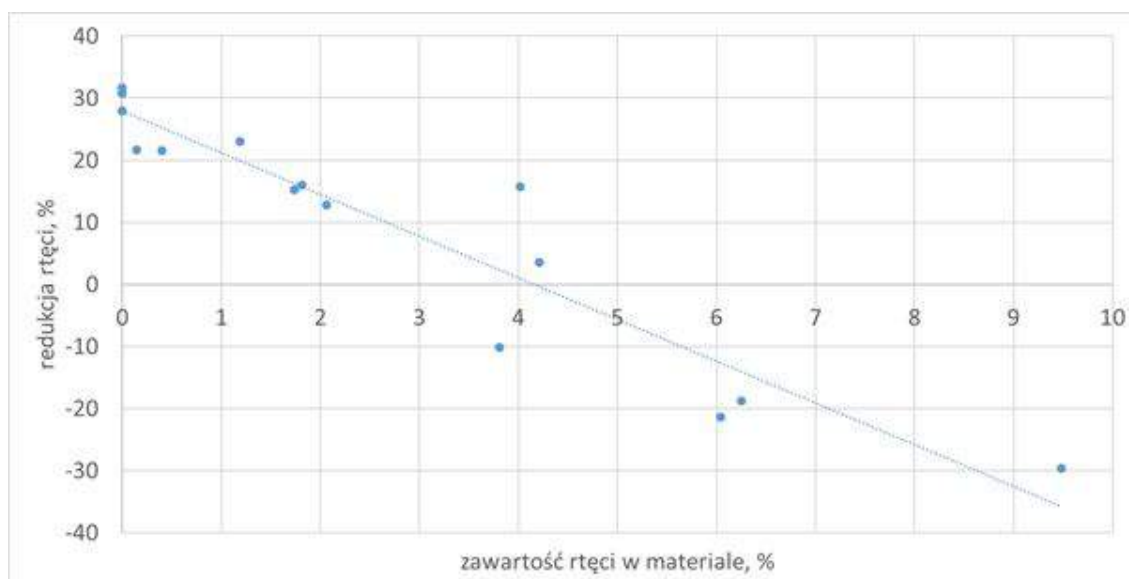
Rys. 2.13. Poziom redukcji rtęci dla próbek niezawierających rtęci

W ramach przeprowadzonych badań przeanalizowano także wpływ prędkości na poziom redukcji rtęci wykorzystując próbki materiału wstępnie nasyconego parami rtęci oraz pomiary przeprowadzono dla prędkości z zakresu 1–4 m/s, a wyniki analiz zaprezentowano na Rys. 2.14. Wyniki badań wskazują, iż poziom redukcji rtęci maleje wraz ze wzrostem prędkości gazu. Dla próbki wstępnie nienasyconej rtęcią pomiary przewidują redukcję w przedziale od 34% dla 1 m/s do 30,5% dla 4 m/s. Dla materiałów zawierających niewielką ilość rtęci ($Hg=0.4\%$) poziom redukcji znacząco spada i dla 4 m/s wynosi już tylko około 23%. Jak można zauważyć, wyniki pomiarów pokazują znaczący wpływ prędkości na poziom redukcji. Dodatkowo widać, że ten wpływ wzrasta wraz ze wzrostem zawartości rtęci. Oznacza to, że poziom redukcji maleje znacznie bardziej dla materiałów zawierających rtęć niż dla nienasyconych wstępnie rtęcią.



Rys. 2.14. Wpływ prędkości gazu na poziom redukcji rtęci

Badaniu poddano także wpływ zawartości rtęci w materiale polimerowym na poziom redukcji rtęci. Według danych producenta, jest znacząca różnica wyłącznie między materiałem niezawierającym rtęci a tym, który ją zawiera. Nie ma natomiast znaczących różnic pomiędzy różnymi zawartościami rtęci w materiale (Rys. 2.5). Przeprowadzone badania dowodzą jednak, że wraz ze wzrostem zawartości rtęci w materiale, poziom redukcji zmniejsza się znacząco. Wyniki pomiarów dla materiałów o różnej zawartości rtęci przy prędkości gazu 4 m/s zaprezentowano na Rys. 2.15. Na wykresie zauważyć można, że wraz ze wzrostem zawartości rtęci w materiale spada poziom redukcji z gazu. Najwyższym poziomem redukcji cechuje się materiał niezawierający znaczących ilości rtęci. Dla takich próbek, jak pokazano na Rys. 2.13, redukcja kształtuje się w przedziale 28.5–33.5%. Następny zakres cechują się redukcją poziomu rtęci w zakresie 21–24% i obejmuje materiał nasycony rtęcią w zakresie od 0.1–0.9%. Powyżej tej wartości, dla zakresu nasycenia z przedziału od 1% do ponad 3% poziom redukcji rtęci wynosi około 15%. Producent podaje redukcję poziomu rtęci w przedziale nasycenia materiału od 0.5% do 3% na poziomie 19–18%, co jest wartością wyższą o około 2–3% od zmierzonej na stanowisku laboratoryjnym.



Rys. 2.15. Wpływ zawartości rtęci w materiale hydrofobowym na redukcję rtęci w gazie

Drugi etap testów obejmował próbki, które zostały poddane dłuższemu procesowi nasycania. W próbkach tych zawartość rtęci wyniosła od 4 do 10% ich całkowitej masy. Na Rys. 2.15 widać, że przy masowej zawartości rtęci w próbkach przekraczającym 4% następuje przełom i próbki przestają adsorbować rtęć z gazu. W analizowanych warunkach następuje desorpcja rtęci do przepływającego gazu. Takie zachowanie się badanego materiału może wynikać z jego nieregularnej budowy, ale także z nierównomiernego nasycania się materiału w komorze. Oczywiście fakt desorpcji rtęci wynika z tego, że próbki wykonane z materiału polimerowego były nasycane w komorze w otoczeniu znacznie większych stężeń rtęci niż w przepływającym gazie. Oznacza to, że podczas normalnej eksploatacji, po pewnym czasie materiał przestanie pochłaniać rtęć. Według udostępnionych danych redukcje dla stężenia powyżej 3% wpasowują się w trend dla niższych. Przyjmując maksymalne dopuszczalne stężenie rtęci w materiale na poziomie 4% można stwierdzić, że czas pracy pierwszej warstwy modułów zainstalowanych w instalacji mokrego odsiarczania to około dziesięciu lat.

2.4. Budowa modelu numerycznego procesu sorpcji

W pierwszej części zostało zaproponowane podejście do pozwalające na wyznaczenie efektywności redukcji dla instalacji rzeczywistej bazując na danych laboratoryjnych. Zespół komory pomiarowej (patrz Rys. 2.6) składa się z komory do instalacji próbek oraz dwóch portów pomiarowych znajdujących się na wlocie i wylocie komory. Komora pomiarowa to prosty prostokątny kanał o przekroju 20×15 mm i wysokości 300 mm. Komora została zaprojektowana tak, aby pomieścić próbkę składającą się z dwóch

płaskich elementów oraz jednego falistego elementu. Są one montowane w celu odtworzenia konfiguracji membran stosowanych w rzeczywistych systemach stosowanym w pełnej skali. Ten ostatni zawiera dziesiątki modułów, które tworzą wiele kanałów. Ponieważ bardzo trudno jest odtworzyć rzeczywistą geometrię kanału lub wykorzystać cały pakiet z materiałem polimerowym w badaniach eksperymentalnych, zdecydowano się użyć tylko niewielkiej części materiału. Próbka pomiarowo finalnie reprezentuje przepływ przez dwa kanały, jak w rzeczywistych zastosowaniach (patrz A na rys. 2.9) i dwie połówki kanałów (patrz B na rys. 2.9).

W omawianej konfiguracji stosunek aktywnej powierzchni na powierzchnię przekroju kanału był 1.63-krotnie wyższy niż w zastosowaniach przemysłowych. W związku z tym wprowadzono współczynnik korygujący. Różnicowy bilans masy w danym przekroju poprzecznym kanału przy założeniu kinetyki liniowej adsorpcji może być opisany następującą zależnością

$$A_{ch}vdC = -kCdL \quad (2.1)$$

gdzie A_{ch} jest przekrojem kanału, v definiuje prędkość gazu, C jest koncentracja rtęci wyrażoną w $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$, k jest współczynnikiem transportu (m/s), L jest długością kanału pomiarowego. Rozwiązując powyższą zależność dla danego profilu koncentracji wzdłuż komory pomiarowej (L) uzyskujemy

$$C_{wy} = C_{wl}e^{-\frac{P_{SPC}kL}{vA_{ch}}} \quad (2.2)$$

gdzie C jest koncentracją rtęci odpowiednio na wlocie wl i wylocie wy , P_{SPC} jest obwodem próbki będącej w kontakcie z przepływającym gazem. Wprowadzając równanie opisujące redukcję rtęci do powyższego równania

$$\varepsilon_{\text{Hg}} = \frac{C_{wl} - C_{wy}}{C_{wl}} \quad (2.3)$$

można uzyskać równanie opisujące redukcję rtęci w funkcji powierzchni materiału polimerowego. Zakładając, że ogólny współczynnik transportu nie zmienia się, możliwe jest skalowanie redukcji rtęci pomiędzy różnymi konfiguracjami modułów polimerowych. Zakładając, że współczynnik transportu k jest stały, oraz że pomiary były wykonywane w tych samych warunkach przepływowych jak w warunkach rzeczywistych, rozwiązując równanie (2.2) wyznaczając k i podstawiając równanie (2.3) otrzymujemy

$$k = -\frac{A_{ch}}{P_{SPC}} [v \ln(1 - \varepsilon_{\text{Hg}})] \quad (2.4)$$

Dlatego dla tej samej prędkości v , długości kanału L i współczynnika transportu k , redukcja zależy tylko od stosunku obszaru kanału do obwodu powierzchni kontaktowej z gazem P_{SPC} . Tak więc zestawiając te dwie zależności dla $k = k^*$ otrzymujemy

$$\frac{A_{ch}}{P_{SPC}} [v \ln(1 - \varepsilon_{\text{Hg}})] = \frac{A_{ch}^*}{P_{SPC}^*} [v \ln(1 - \varepsilon_{\text{Hg}}^*)] \quad (2.5)$$

Tak więc redukcja rtęci otrzymana w warunkach laboratoryjnych ε_{Hg} może być przeskalowana na warunki rzeczywiste $\varepsilon_{\text{Hg}}^*$

$$\varepsilon_{\text{Hg}}^* = 1 - (1 - \varepsilon_{\text{Hg}}) \frac{A_{ch}}{P_{SPC}} \frac{P_{SPC}^*}{A_{ch}^*} \quad (2.6)$$

Biorąc pod uwagę wspomnianą wcześniej zwiększona powierzchnie aktywną w badaniach laboratoryjnych finalna postać równania przyjmuje postać

$$\varepsilon_{\text{Hg}}^* = 1 - (1 - \varepsilon_{\text{Hg}})^{\frac{1}{1.63}} \quad (2.7)$$

Zagadnienie modelowania numerycznego z wykorzystaniem CFD dzieli się na trzy podstawowe etapy: **preprocessing** – obejmujący budowę analizowanej geometrii, dyskretyzację obszaru obliczeniowego oraz zdefiniowanie warunków brzegowych; **solver** – obejmuje wybór rozwiązywanych modeli oraz przeprowadzenie obliczeń w stanie ustalonym lub nieustalonym w czasie; **postprocessing** – to praca nad wynikami, oraz ich obróbka. Podczas pracy nad modelem należy wygenerować przynajmniej kilka siatek różniących się rozmiarami elementów aby uzyskać niezależność wyniku od siatki. Jest to konieczne dlatego, że równania różniczkowe cząstkowe dla skomplikowanej geometrii i warunków brzegowych można rozwiązać wyłącznie w sposób przybliżony. Wynikiem takiego działania jest utworzenie układu równań algebraicznych. Niewystarczający podział domeny obliczeniowej skutkować będzie nieprawidłowym rozwiązaniem. Należy zatem działać w taki sposób aby elementów było jak najmniej przy jednocześnie wynikach takich samych jak dla siatki bardzo gęstej, spowodowane to jest czasem obliczeń, im mniej elementów tym szybciej uzyskiwane jest rozwiązanie. Numeryczna Mechanika Płynów jest procesem iteracyjnym a co za tym idzie, czasochłonnym. Dlatego tak istotne jest odpowiednie przygotowanie geometrii, poprzez usunięcie nieistotnych dla przepływu, a kosztownych pod względem obliczeniowym miejsc. Wszystko bowiem co uniemożliwia prosty podział numeryczny analizowanej geometrii, przyczynia się do zwiększenia liczby elementów siatki numerycznej, a to wpływa bezpośrednio na długość obliczeń. Kolejnym, bardzo istotnym aspektem jest kształt objętości kontrolnych, im bowiem bardziej odbiega on od sześcianu tym gorsza jest zastosowana aproksymacja, co przy bardzo złych elementach (bardzo płaskich), może wpłynąć na zbieżność rozwiązania. Cechą charakterystyczną obliczeń numerycznych jest możliwość ich zrównoleglenia, czyli takiego podziału analizowanej objętości aby każdy przeznaczony do obliczeń rdzeń procesora komputera obliczał swoją liczbę komórek. Skraca to znacząco czas obliczeń, chociaż zwiększenie ilości rdzeni procesorów w stosunku do czasu obliczeń nie jest zależnością liniową.

Zanim przygotowany zostanie model numeryczny instalacji pilotowych konieczne jest opracowanie modelu samego wypełnienia. Jak już pisano wypełnienie jest złożone z naprzemiennie układanych płaskich i falistych płacht. Ze względu na dużą liczbę

kanałów oraz ich nieregularną strukturę niemożliwe jest odwzorowanie pełnej geometrii wypełnienia w modelu. Dlatego też zdecydowano o modelowaniu całego modułu jako strefy porowatej. W takim wypadku konieczne jest zdefiniowanie spadku ciśnienia w funkcji prędkości przepływającego gazu. Takie dane uzyskano od producenta modułów firmy W. L. Gore & Associates.

$$\Delta p = 6.2616 \cdot v^2 + 10.926 \cdot v \quad (2.8)$$

gdzie Δp definiuje spadek ciśnienia podczas przepływu przez pojedynczy moduł, v jest to prędkość gazu. Znajomość spadku ciśnienia pozwala na wyznaczenie parametrów modelu strefy porowatej zgodnie z procedurą opisaną w instrukcji użytkownika oprogramowania Ansys[®] Fluent [1]: $C_2=38.91$ oraz $1/a=1673468$. Współczynniki zostały powiększone o 20% dla uwzględnienia wpływu kondensacji pary wodnej z gazu.

Model adsorpcji rtęci w materiale polimerowym oparty został o dane uzyskane od producenta modułów i zaimplementowany w modelu przy wykorzystaniu tzw. funkcji użytkownika (ang. User Defined Functions – UDF). Głównymi parametrami wpływającymi na adsorpcję rtęci zgodnie z przeprowadzonymi badaniami laboratoryjnymi są: prędkość przepływającego gazu, koncentracja rtęci w module oraz temperatura gazu. Największy wpływ na adsorpcję ma prędkość gazu toteż stanowi ona podstawę do wyznaczenia głównego równania modelu

$$R_{Hg} = 0.5015 \cdot v^2 - 6.7202 \cdot v + 41.494 \quad (2.9)$$

który odpowiada modułowi kondycjonowanemu, tj. zawierający minimalną ilość rtęci. Dodatkowo zdefiniowano współczynnik korekcyjny uwzględniający temperaturę gazu jako

$$C_T = -0.0012 \cdot T + 1.3889 \quad (2.10)$$

oraz C_{Hg} od koncentracji rtęci w module:

$$C_{Hg} = -0.2 \cdot C \quad (2.11)$$

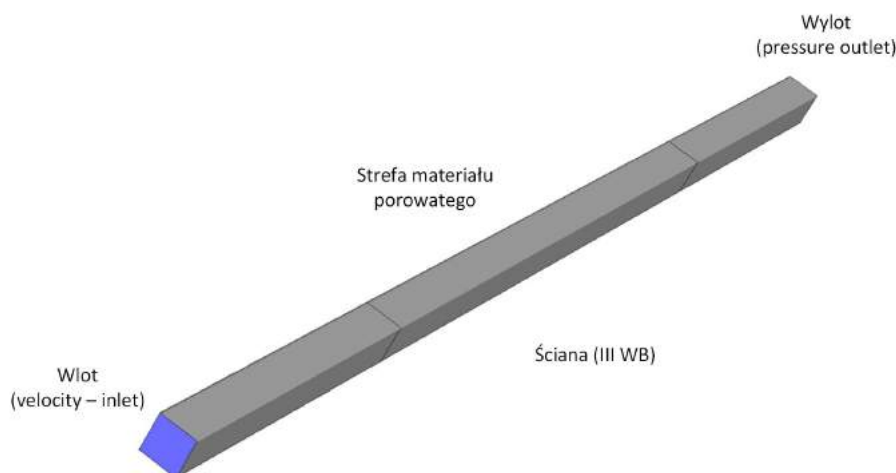
Dla przyszłej symulacji CFD stosowanej do instalacji pilotażowej opisanej w następnej sekcji konieczne jest zdefiniowanie ujemnego źródła rtęci zastosowanego do każdej komórki obliczeniowej znajdującej się w strefie redukcji rtęci. Takie źródło można zdefiniować jako [66]

$$S_{Hg} = \frac{1}{V} m y_{Hg} \left[1 - \left(\frac{100 - (R_{Hg} C_T + C_{Hg})}{100} \right)^{\frac{L}{L_c}} \right] \quad (2.12)$$

Gdzie u to prędkość przepływu gazu przez sekcję, T oznacza temperaturę gazu, V to objętość obliczeniowa komórki, Y_{Hg} definiuje ułamek masowy rtęci w komórce obliczeniowej, L to długość modułu SPC, który tutaj wynosił 0.4 m, L_c oznacza długość komórki numerycznej w kierunku przepływu gazu, gdzie zakłada się, że przepływ

ukierunkowany jest poziomo do instalacji pilotażowej (lub ścian modułów), a m_{Hg} oznacza masę rtęci.

Implementację modelu adsorpcji rozpoczęto od opracowania modelu pojedynczego modułu zainstalowanego w kanale. Geometria modelu użytego do tego testu została zaprezentowana na rysunku 2.16.



Rys. 2.16. Geometria prostego kanału z modułem polimerowym z zaznaczonymi warunkami brzegowymi

Model numeryczny obejmuje równania ciągłości, pędu, zachowanie masy (dla wszystkich składników), energii [1]. Równanie ciągłości dla fazy gazowej jest zdefiniowane za pomocą równania (2.13), natomiast równanie pędu w zapisie wektorowym to (2.14).

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \mathbf{u}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \rho \mathbf{g} \quad (2.14)$$

gdzie \mathbf{g} to grawitacja, ρ gęstość płynu, \mathbf{u} wektor prędkości, p definiuje ciśnienie fazy gazowej. $\boldsymbol{\tau}$ określa tensor naprężenia płynu [1] liczony z zależności

$$\boldsymbol{\tau} = \mu (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T) + \left(\lambda - \frac{2}{3} \mu \right) \nabla \cdot \mathbf{u} \bar{\mathbf{I}} \quad (2.15)$$

gdzie λ jest lepkością objętościową, a $\bar{\mathbf{I}}$ to tensor jednostkowy, μ definiuje lepkość dynamiczną płynu. W powyższym równaniu drugi z członów znajdujących się po prawej stronie w przypadku modelowania płynu nieściśliwego może być pominięty. Równanie zmiany energii w rozwiązywanej konfiguracji przyjmuje postać

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} h) = \frac{\partial p}{\partial t} + \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{u} - \nabla \cdot \mathbf{q} \quad (2.16)$$

Natomiast równanie zmiany udziału masowego związku chemicznego, gdy modelowany jest transport związków chemicznych np. oddzielnie tlen, azot oraz para wodna w powietrzu zdefiniowane jest następująco

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho Y_k) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} Y_k) = \nabla \cdot \mathbf{J}_k + S_k \quad (2.17)$$

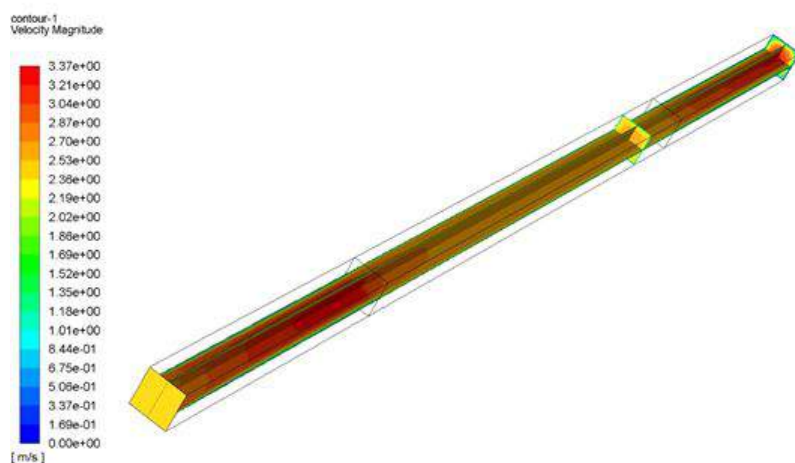
gdzie h definiuje zmianę entalpii fazy ciągłej, \mathbf{u} jest wektorem prędkości, Y_k to udział masowy związku chemicznego k , \mathbf{J} oznacza gęstość strumienia masy dla związku chemicznego k , a S_k jest członem źródłowym, który określa szybkość adsorpcji wykorzystując równanie (2.12) (S_{Hg}) podczas przepływu gazu przez analizowany moduł adsorpcji rtęci. Turbulencja modelowana była z wykorzystaniem modelu $k-\epsilon$ z zaawansowanymi funkcjami ściany (enhanced wall treatment) [1]. Rtęć modelowana była przy pomocy modelu *species transport* wykorzystując równanie (2.17) z uwzględnieniem dyfuzyjnego źródła. Gęstość gazu modelowana była w oparciu o równanie stanu gazu doskonałego, ciepło właściwe jako mixing law. W strefie modułu zastosowany został model medium porowatego [1], gdzie zastosowano współczynniki modelu $C_2=38.91$ oraz $1/a=1673468$.

2.4.1. Analiza wyników

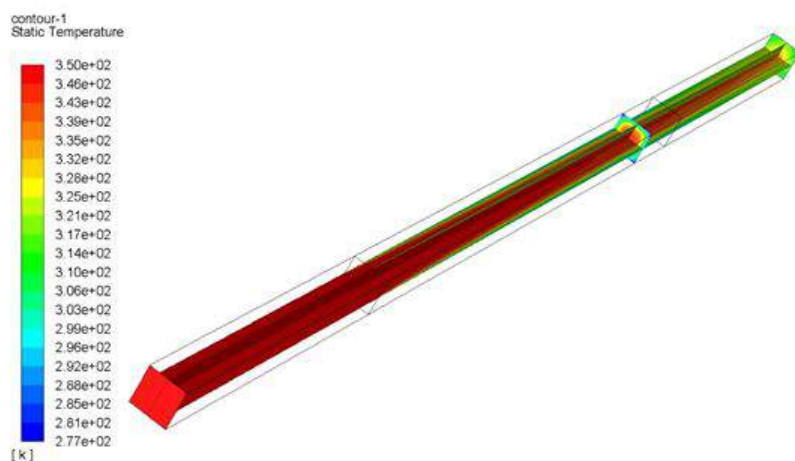
Na wlocie do domeny prędkość wynosi 2.35 m/s, temperatura 350 K, a udział masowy rtęci $5 \cdot 10^{-8}$. Na rysunku 2.17 pokazano rozkład prędkości w kanale. Na rysunku widać zmianę prędkości w odcinku rozbiegowym gdzie rośnie prędkość w osi a maleje przy ścianie. Profil prędkości wyrównuje się przy przepływie gazu przez strefę porowatą. W trzecim odcinku kanału ponownie rośnie prędkość w osi kanału. Na rysunku 2.18 pokazano rozkład temperatury w kanale.

Ze względu na uwzględnienie strat ciepła z zewnętrznej powierzchni kanału temperatura gazu obniża się wraz ze wzrostem odległości od wlotu do kanału. Największy spadek temperatury zachodzi w narożach kanału i sięga nawet 73 K. Średni masowy spadek temperatury wynosi zaś 21 K. Na rysunku 2.19 pokazano zmianę udziału masowego rtęci w kanale. Jak widać zmiana udziału rtęci zachodzi wyłącznie w części środkowej czyli w wypełnieniu gdzie aktywny jest model adsorpcji. Zgodnie z danymi otrzymanymi od producenta w takich warunkach redukcja rtęci liczona dla średnich masowych wartości prędkości, temperatury i koncentracji rtęci w module powinna wynosić 27.3% podczas gdy model numeryczny przewiduje redukcję na poziomie 26.6%. W końcowej części kanału rozkład przestrzenny zawartości rtęci zmienia się lecz wyłącznie na skutek mieszania, a średnia masowa zawartość rtęci w gazie pozostaje stała.

Na etapie tworzenia modelu przeanalizowano siedem siatek numerycznych o różnej wielkości elementu i konstrukcji warstwy przyściennej w ramach testu niezależności



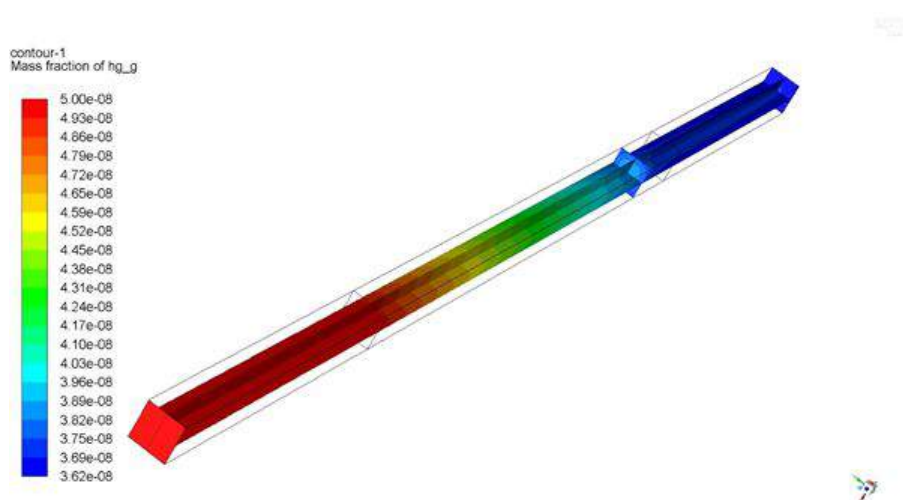
Rys. 2.17. Rozkład prędkości w przekroju poprzecznym kanału



Rys. 2.18. Rozkład temperatury w przekroju poprzecznym kanału

rozwiązania od siatki. Wyniki zestawiono w tabeli 2.3. W każdym z przypadków prędkość na dolicie wynosiła 1 m/s, temperatura 340 K a kanał był doskonale zaizolowany. Do dalszych obliczeń przyjęto siatkę A6 zawierającą 1.01 miliona elementów prostopadłościennych (HEX). Dla siatki A6 przeprowadzono szereg analiz testujących model dla różnych warunków brzegowych. Podsumowanie wyników zebrano w Tabeli 4.

Szereg testów przeprowadzonych dla różnych warunków brzegowych. Testowano taki zakres parametrów dla jakiego otrzymano dane od producenta modułów z wypełnieniem polimerowym. Różnice pomiędzy wynikami z modelu CFD a danymi od producenta nie przekracza 0.7% podczas gdy jego średnia wartość wynosi 0.35%, co jest wynikiem dobrym.



Rys. 2.19. Rozkład masowego udziału rtęci w przekroju poprzecznym kanału

Tabela 2.2

Zestawienie wyników testu niezależności rozwiązania od siatki

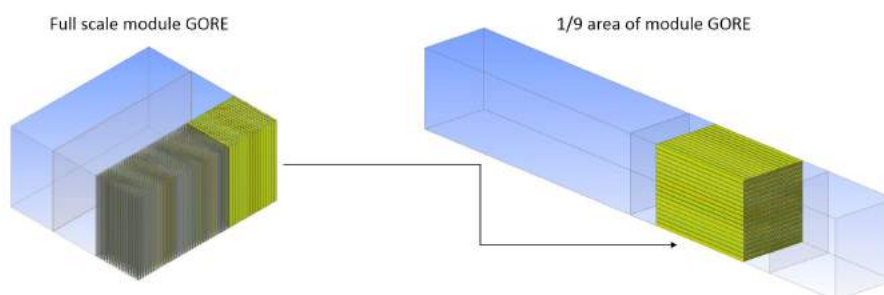
model	Hgin, [-]	Hgout, [-]	Tout, K	vout, m/s	Rm, %	RCFD, %	ΔR
A1	1,330E-08	8,832E-09	338	1,10	34,13	33,59	0,54
A2	1,330E-08	8,823E-09	338	1,15	34,13	33,66	0,47
A3	1,330E-08	8,818E-09	339	1,08	34,13	33,70	0,43
A4	1,330E-08	8,811E-09	340	1,03	34,13	33,75	0,38
A5	1,330E-08	8,810E-09	340	1,02	34,13	33,76	0,37
A6	1,330E-08	8,806E-09	340	1,00	34,13	33,79	0,34
A7	1,330E-08	8,806E-09	340	1,00	34,13	33,79	0,34

Tabela 2.3

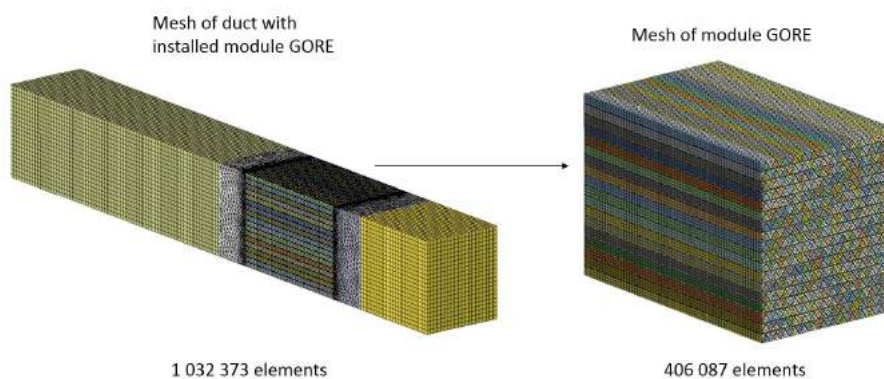
Zestawienie wyników dla różnych warunków brzegowych

model	Hg _{in}	Hg _{out}	T _{in}	T _{out}	u _{in}	u _{out}	Rm	RCFD	ΔR
	-	-	K	K	m/s	m/s	%	%	
C	1,33E-08	8,75E-09	338	338	1	1	34,69	34,21	0,48
D	1,33E-08	1,03E-08	300	300	4	4	23,29	22,93	0,36
E	1,33E-08	1,07E-08	380	380	4,7	4,7	19,58	19,40	0,18
F	1,33E-08	1,09E-08	380	380	4,7	4,7	18,58	18,39	0,19
G	1,33E-08	1,08E-08	380	375	4,7	4,64	18,82	18,65	0,17
H	5,00E-08	3,67E-08	380	328,9	4,7	2,35	27,31	26,60	0,70
H ₂	5,00E-08	3,66E-08	380	329,8	4,7	2,36	27,23	26,80	0,43
C ₂	1,33E-08	8,87E-09	340	340	1	1	33,60	33,32	0,28

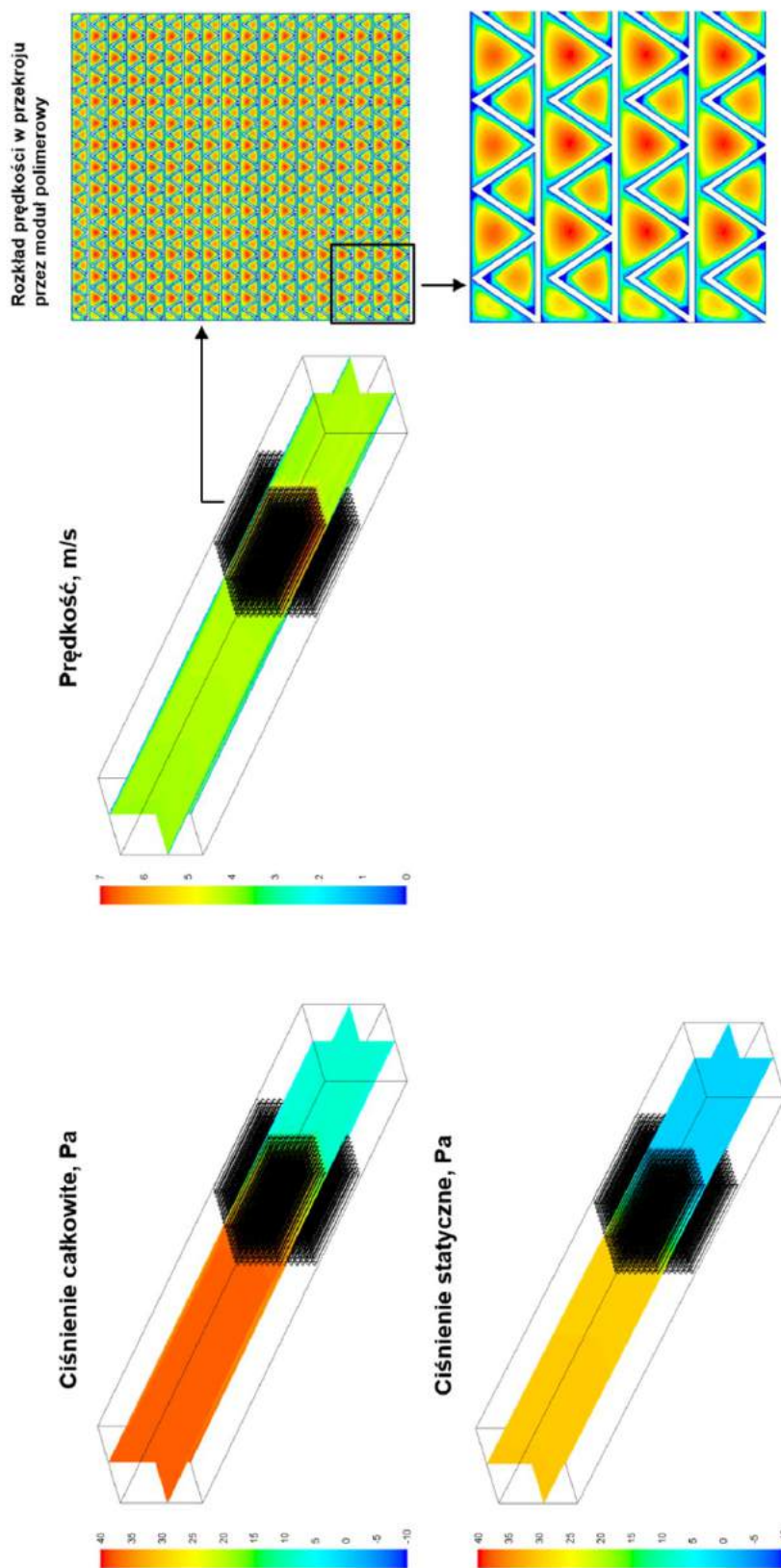
Model numeryczny zostanie docelowo wykorzystany do przeprowadzenia symulacji redukcji rtęci w rzeczywistym obiekcie z potencjalnym jego zastosowaniem do projektowania instalacji dla dowolnego rzeczywistego obiektu. Wcześniejsze symulacje ograniczały się wyłącznie do uproszczonej geometrii prostego kanału z modułem polimerowym. W tym etapie symulacje zostały przeprowadzone dla pełnoskalowego modułu umieszczonego w kanale. Model powstawał w kilku etapach. Rozpoczęto od budowy modelu matematycznego oraz analizy jego wrażliwości na gęstość siatki dyskretyzacyjnej. Aby zwiększyć dokładność modelu, jednocześnie nie wydłużając czasu obliczeń, zdecydowano się na jej zagęszczenie kosztem analizowanej powierzchni modułu. Ostatecznie do analizy przepływowej wykorzystano fragment reprezentujący 1/9 powierzchni przekroju modułu jak zostało to przedstawione na rysunkach 2.20 i 2.21. Uzyskane wyniki wskazały, iż wielkość elementów siatki stanowi wrażliwy element analizy ze względu na powierzchniowy charakter procesu, gdzie właśnie proces adsorpcji rtęci zachodzi wstępnie na powierzchni używanego w badaniach materiału. Zgodnie z informacjami uzyskanymi od producenta modułów, skuteczność redukcji emisji rtęci jest bezpośrednio związana z prędkością przepływu spalin. Model numeryczny odwzorowuje rzeczywiste warunki przepływowe celem weryfikacji danych dostarczonych przez producenta. Poniżej zamieszczono graficzne odwzorowanie wyników obliczeń prędkości przepływu przez moduły oraz ciśnienie statyczne.



Rys. 2.20. Model geometryczny modułu polimerowego

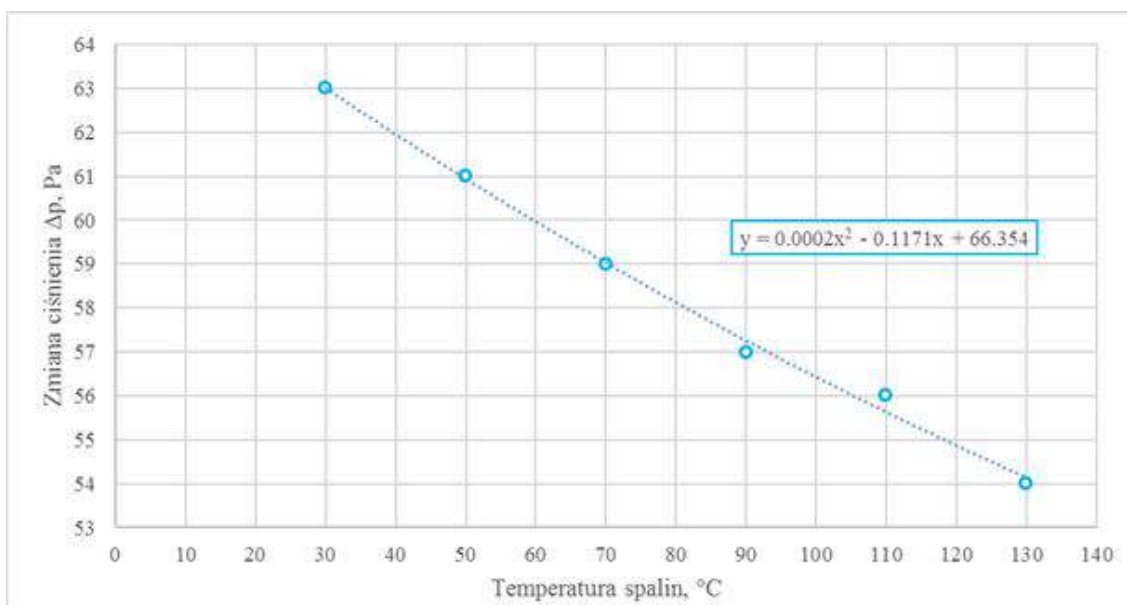


Rys. 2.21. Siatka numeryczna modułu polimerowego i kanału pomiarowego



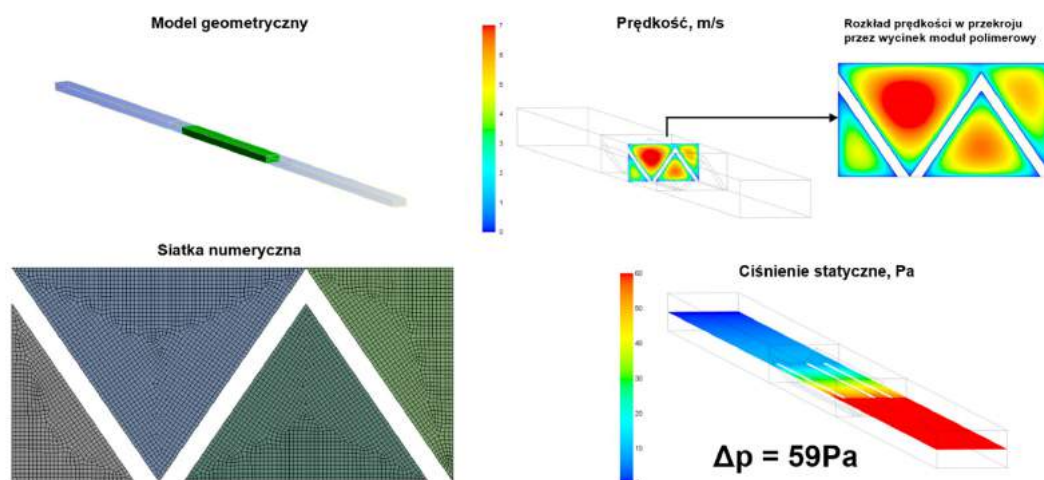
Rys. 2.22. Model przepływu przez kanał z wypełnieniem polimerowym

Kolejnym, istotnym pod względem technologicznym, aspektem są spadki ciśnienia wywołane przepływem spalin przez przeszkodę, jaką stanowią moduły. Producent modułów szacuje spadki dla jednego modułu GORE na 60 Pa przy prędkości spalin 4 m/s. Rysunek 2.23 ilustruje obliczone opory przepływu dla wycinka modułu polimerowego, gdzie wyniki są bardzo zbliżone do danych producenta.



Rys. 2.23. Zmiana spadku ciśnienia w zależności od temperatury spalin

W trakcie wykonywania pomiarów na instalacji pilotażowej uzyskane opory przepływu były wyższe niż deklaruje producent oraz te uzyskane w obliczeniach numerycznych. Przedstawiony na Rys. 2.24 spadek ciśnienia mógł wynikać z przyjętej geometrii kanałów w module – tu zakładano równomierne wymiary geometryczne a w rzeczywistości płachty materiału polimerowego są ułożone nieregularnie.

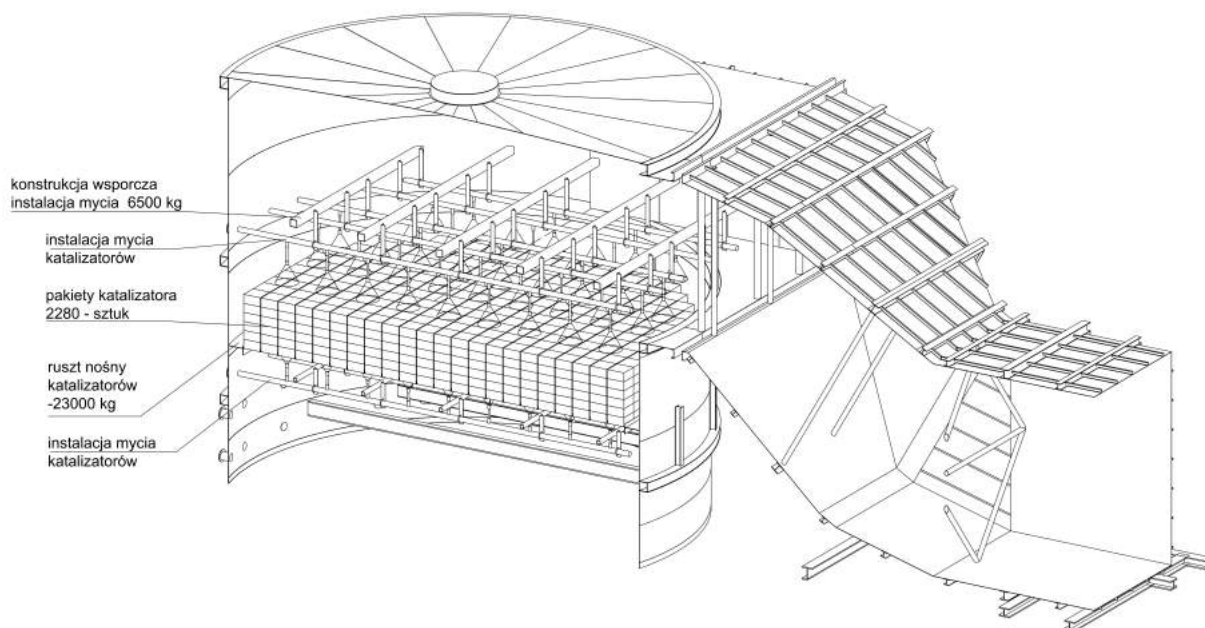


Rys. 2.24. Wyniki symulacji numerycznej dla pojedynczej sekcji konfiguracji modułu adsorpcyjnego

3

Badania pilotowe modułów adsorpcyjnych SPC

Koncepcja pracy instalacji opiera się na zabudowie odpowiedniej ilości warstw modułów polimerowych w mokrym skruberze instalacji odsiarczania, za eliminatorami mgły jak przedstawiono na Rys. 3.1. Jest to technologia w pełni modułowa, z możliwością dodawania kolejnych warstw, w zależności od poziomu rtęci i/lub potrzeby usuwania SO₂. Każdy moduł ma zdolność zaabsorbowania 1 kg rtęci. Grubość warstwy zależy od zawartości rtęci w spalinach oraz od konstrukcji skrubera i dostępnego miejsca do ich zabudowy co umożliwia łatwe skalowanie instalacji.



Rys. 3.1. Możliwości pionowej instalacji modułów polimerowych firmy GORE™ w absorberze IOS

3.1. Stanowisko badawcze

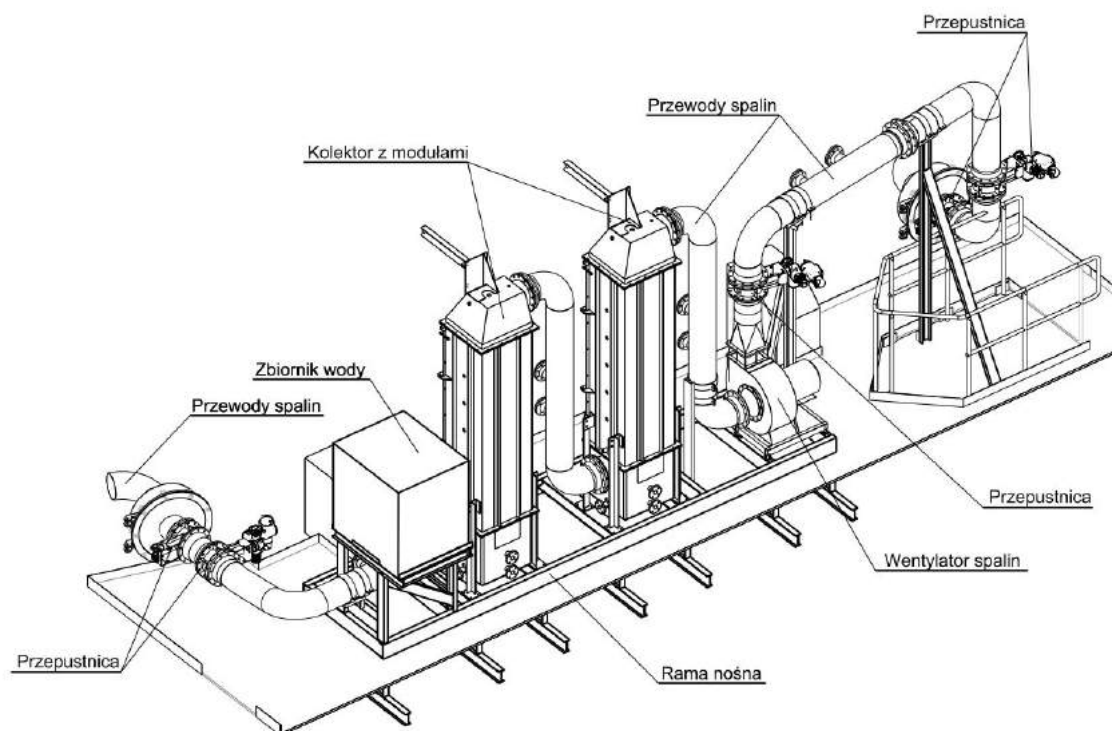
Do testów w ramach projektu zaprojektowano oraz zbudowano dwie instalacje pilotażowe umieszczone z wykorzystaniem połączenia „by pass” na kanałach wylotowych absorberów IOS (w okolicach kanału wylotowego) dwóch bloków energetycznych: w PGE Bełchatów oraz Elektrowni Pątnów II (ZEPAK). Powstałe instalacje pilotażowe mają za

zadanie symulację rzeczywistej pracy modułów SPC w skali półtechnicznej, a prowadzone badania mają potwierdzić możliwość uzyskania redukcji SO_2 poniżej $130 \text{ mg}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$ oraz redukcji Hg poniżej $1 \text{ } \mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$, w celu osiągnięcia wskazywanych w konkluzjach BAT limitów emisyjnych dla obiektów energetycznych spalających węgiel brunatny.

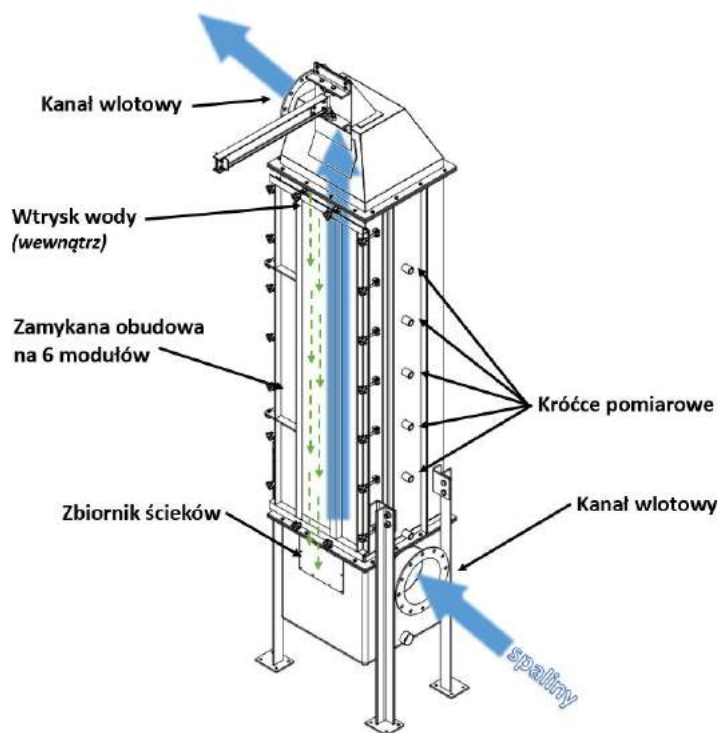
Podstawowe elementy konstrukcyjne kolumny testowej zostały przedstawione na rysunku 3.3, natomiast rysunek 3.2 ilustruje konstrukcję stanowiska instalacji pilotowej wykorzystywanej do badań obiektowych. Działanie instalacji pilotowej jest następujące, z kanału spalin opuszczających absorber, za pomocą wentylatora wyciągowego (A – na rysunku 3.4), pobierane jest około $2100\text{--}2500 \text{ Nm}^3_{\text{USR}}/\text{h}$ spalin. Następnie spaliny przepływają przez dwie kolumny, mieszczące łącznie 12 modułów w przypadku instalacji w PGE Bełchatów (rysunek 3.2) oraz jedną kolumnę z sześcioma modułami dla pilota dostarczonego do Elektrowni Pątnów II. Przed oraz za każdym z kolektorów mierzone były w sposób ciągły, ciśnienie i temperatura spalin (C – 3.4). Zwężka Venturiego zamontowana za wentylatorem wskazuje aktualny strumień spalin (D – 3.4). Układ ten działa automatycznie, w sposób sekwencyjny. Kanały spalin, kolektory oraz układ wody zmywnej zostały zaizolowane w celu wyeliminowania warunków zewnętrznych na działanie modułów, a szczególności miło na celu obniżenie strat ciepła do otoczenia, a tym samym ograniczenie kondensacji pary wodnej ze spalin w poszczególnych kolumnach. Dodatkowo instalacje pilotażowe wyposażono w układy zraszania, w obu przypadkach obejmujące:

- zbiornik z wodą, uzupełniany z sieci elektrowni, wyposażony w czujnik poziomu (E – na rysunku 3.4),
- rurociągi wraz z zaworami umożliwiającymi dokładne sterowanie procesem,
- pompę wody wraz z falownikiem (F – na rysunku 3.4),
- zraszalniki umieszczone w górnej oraz dolnej części każdej z kolumn (G – na rysunku 3.4),
- zbiornik ścieków z wizjerem oraz system ich odprowadzania (H – na rysunku 3.4).

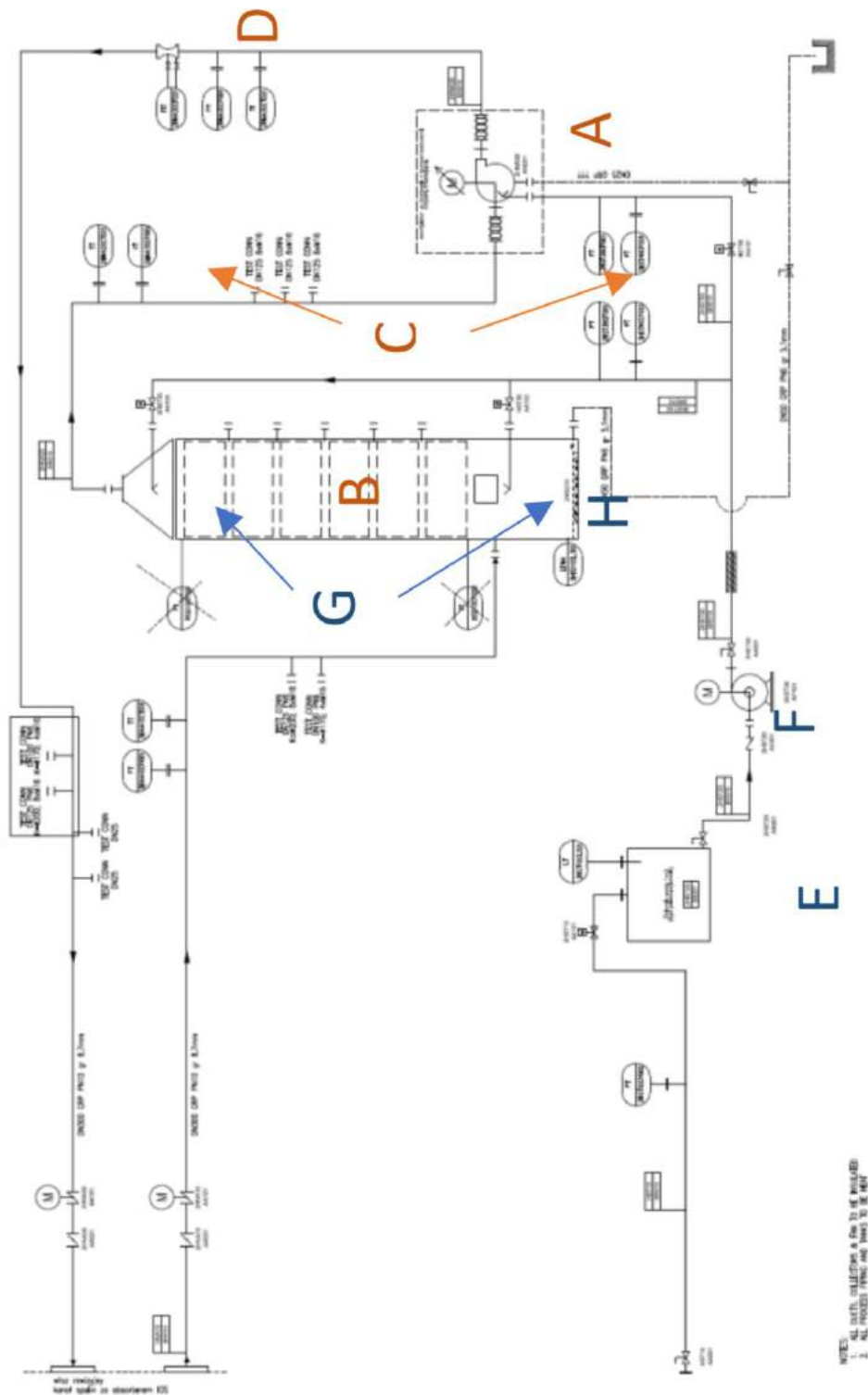
Założono, iż w celu kondycjonowania instalacji związanego z nasycaniem się rtęcią jej elementów składowych wymagana jest ciągła praca instalacji przez okres co najmniej **dwóch miesięcy**. Po zakończeniu tego etapu wykonane zostały finalne badania z wykorzystaniem ciągłego monitoringu emisji Hg. Kontrakcja pilotów została tak opracowana aby oba dostarczone do badań piloty były bezobsługowe. Posiadają one zabezpieczenia automatycznie przerywające pracę w przypadku awarii. Nie są one skomunikowane z panelem operatorskim elektrowni. Pracują samodzielnie, bez ingerencji w proces odsiarczania.



Rys. 3.2. Widok izometryczny instalacji pilotażowej z dwoma kolumnami



Rys. 3.3. Projekt kolumny na 6 modułów



Rys. 3.4. Schemat ideowy instalacji pilotowej zainstalowanej w Elektrowni Pątnów II

3.2. Wyniki testów obiektowych dla Elektrowni Pątnów II

W ramach prowadzonych prac przeprowadzono serie pomiarową stężenia Hg, SO₂, O₂, SO₃ oraz przepływu spalin. Zakres prac dla wykonanych testów obejmował:

- rozruch instalacji,
- wykonanie pomiarów wstępnych emisji SO_x, Hg obejmujących pomiar tła (bez zainstalowanych modułów) oraz pomiary w/w emisji z zainstalowanymi modułami polimerowy,
- równoczesne manualne pomiary stężenia SO₃ w fazie gazowej,
- równoczesne manualne pomiary stężenia rtęci całkowitej w fazie gazowej zgodnie z normą PN-EN 13211 w trzech punktach pomiarowych,
- pomiary przepływu spalin przez instalację pilotową,
- oznaczenie rtęci jako Hg w węglu zgodnie z normą *EPA Method 7473:2007*.

Ciągła praca instalacji obejmowała około 30 dni. W pozostałe dni ze względu na prace remontowych, odstawienia okresowego bloku lub usterek wynikających między innymi z warunków atmosferycznych, instalacji nie pracowała. W tabeli 3.1 przedstawiono podsumowanie zmierzonej zawartości rtęci w badanym paliwie dla różnych próbek, gdzie średnia udział rtęci dla zastosowanego węgla wynosił 153 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Tabela 3.2 przedstawia zestawienie wyników pomiarów wykonanych dla instalacji pilotowej obejmująca wyniki emisji rtęci, SO₂, O₂ dla różnych wartości przepływu spalin. Jednoznacznie można zaobserwować iż dla wszystkich wykonanych testów, zainstalowanie modułów prowadzi do redukcji emisji rtęci. Podobny efekt obserwowany jest dla dwutlenku siarki, gdzie osiągnięte są redukcje poniżej 130 $\text{mg}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$. Wykonane pomiary wskazują na redukcję rtęci od 67 do 77%, a więc osiągnięcie emisji na poziomie nieprzekraczającym 5.6 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$. Wartości osiągniętych redukcji pozwalają na spełnienie warunków narzucone przez BAT, tj. 7 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$. Obliczona na podstawie danych z GORE redukcja powinno wynieść w tym przypadku od 83.5–88.2%.

Tabela 3.1

Zmierzona zawartość rtęci w badanym paliwie

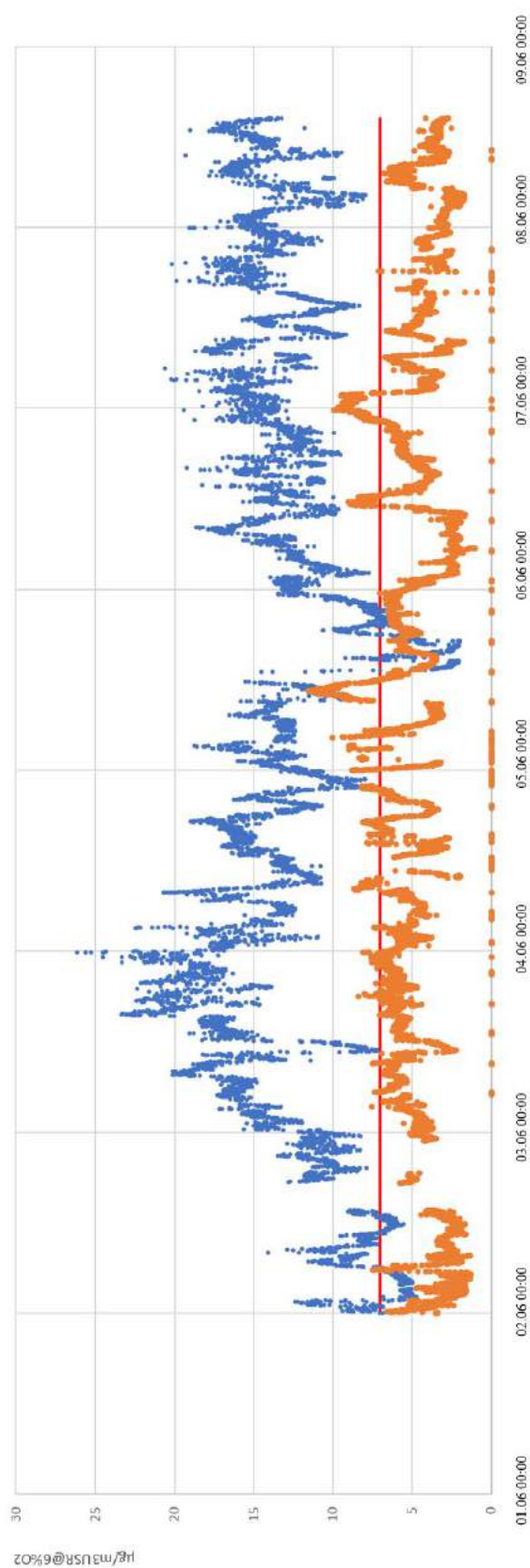
Próbka 1	mg/kg	0.136
Próbka 2	mg/kg	0.157
Próbka 3	mg/kg	0.131
Próbka 4	mg/kg	0.120
Próbka 5	mg/kg	0.221

Tabela 3.2

Wyniki pomiarów emisji rtęci, SO₂, O₂ dla różnych wartości przepływu spalin dla instalacji pilotowej znajdującej się w Elektrowni Pątnów II;

(A-przed kolumną z modułami, B-za kolumną z modułami)

Pomiar		O ₂ (A)	O ₂ (B)	Hg (A)	Hg (B)	SO ₂ (A)	SO ₂ (B)	Przepływ
		%		$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (usr)		mg/m^3 (usr)		m^3/h
1	średnia	4.9	6.3	14.0	5.6	215.3	203.2	5970
	min	4.4	5.9			175.7	169.0	5970
	max	5.3	6.6			252.1	234.2	5970
2	średnia	4.7	6.1	12.0	4.5	207.8	198.2	6150
	min	4.5	5.8			176.7	171.7	6150
	max	5.1	6.5			255.3	238.0	6150
3	średnia	4.6	4.6			134.2	25.7	6110
	min	4.3	4.6			117.5	14.1	6110
	max	4.9	5.3			150.7	30.9	6110
4	średnia	4.7	5.0	12.2	3.1	156.4	39.4	6238
	min	4.3	4.7			131.4	27.9	6238
	max	5.1	5.2			179.0	52.2	6238
5	średnia	5.4	5.6	8.6	2.0	244.7	70.5	6185
	min	4.9	5.1			182.2	55.8	6185
	max	7.3	6.8			299.9	84.5	6185



Rys. 3.5. Pomiar ciągły redukcji emisji Hg na instalacji pilotażowej zlokalizowanej na Elektrowni Pątnów II Sp. z o.o.

3.2.1. Analiza zmiany masy modułu

Wzrost wagi modułów polimerowych firmy GORE, w trakcie ich pracy w warunkach rzeczywistych rozpatrywany powinien być w dwóch aspektach:

- na skutek adsorpcji wody - moduł pracujący w warunkach nasycenia wilgocią adsorbują wodę w związku z czym jego masa rośnie w zakresie od 9–11% (w doniesieniu do wagi netto 34 kg). Dodatkowo trzeba wziąć pod uwagę fakt, że masa modułu silnie zmienia się w czasie zmiany warunków otoczenia (temperatury i wilgotności) z tego samego powodu tj. adsorpcji/desorpcji;
- na skutek adsorpcji rtęci – wzrost wagi modułów w odniesieniu do ilości zaadsorbowanej rtęci jest znacznie niższy i w całkowitym czasie eksploatacji nie przekracza 1 kg na moduł. Czas związany z osiągnięciem pełnego stanu nasycenia jest uzależniony od ilości Hg w spalinach.

W czasie prac analizowane były różne metody oznaczania zawartości zaadsorbowanej w modułach rtęci: od najprostszej w realizacji metody wagowej, poprzez ekstrakcję z roztworzonego materiału, na spektroskopii rentgenowskiej kończąc. Podczas pracy w warunkach rzeczywistych, jeden moduł redukuje około 20–25% przepływającej rtęci. Tak więc dla pierwszej warstwy instalacji docelowej, zakładając stężenie rtęci w spalin na poziomie około $12 \mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$, ilość absorbowanej rtęci to około $3 \mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$. Oznacza to że w ciągu jednego miesiąca na każdy 1 kg modułu wzrost masy wyniesie około 0.28 g. Oznacza to, iż podczas eksploatacji instalacji wzrost wagi w zakresie 2–3%, związanej z absorpcją rtęci, występuje w okresie 6–8 latach. W celach projektowych założono wagę brutto jednego modułu na poziomie 50 kg.

3.3. Wyniki testów obiektowych dla Elektrowni Bełchatów

W ramach prowadzonych prac przeprowadzono 2 serie pomiarowe w celu monitorowania stężenia Hg, O₂, SO₂ w spalinach przepływających przez instalacje pilotową dla jednego z bloków Elektrowni Bełchatów. Omawiana tutaj konfiguracja pilota pozwalała na testowanie do 12 warstw modułów polimerowych, gdzie przy zastosowaniu maksymalnej liczby modułów uzyskano emisję poniżej $1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$. Każda z serii obejmowała pomiar tła (bez zainstalowanych modułów polimerowych) oraz pomiar rzeczywisty z zamontowanymi modułami. Ciągła praca instalacji obejmowała około 63 dni. W pozostałe dni ze względów prac remontowych, odstawienia okresowego bloku lub usterek wynikających między innymi z warunków atmosferycznych, instalacji nie pracowała. Zakres prac dla pomiarów:

- rozruch instalacji,
- wykonanie pomiarów wstępnych emisji SO_x, Hg obejmujących pomiar tła (bez zainstalowanych modułów) oraz pomiary w/w emisji z zainstalowanymi modułami polimerowymi
- równoczesne ciągłe pomiary stężenia rtęci całkowitej w fazie gazowej za pomocą dwóch analizatorów Gaset CMM do ciągłego pomiaru rtęci przed i za instalacją,
- pomiary zawartości O₂ oraz H₂O w spalinach przed i za instalacją, pomiar ten został wykonany metoda przełączeniową,
- pomiary zawartości SO₂ w spalinach przed i za instalacją, pomiar ten został wykonany metodą przełączeniową,
- jednoczesne pomiary zawartości SO₃ w spalinach przed i za instalacją
- równoczesne manualne pomiary stężenia rtęci całkowitej w fazie gazowej wg PN-EN 13211 w trzech przekrojach pomiarowych,
- pomiary przepływu spalin przez instalację pilotową,
- równoczesne manualne pomiary stężenia SO₃ fazy gazowej.

Pomiar tła wykazał redukcję rzędu 3–4%, co wskazuje na trwający proces kondycjonowania instalacji poprzez nasycanie się stali użytej do budowy elementów konstrukcyjnych. Pomiary po włożeniu modułów wskazują na redukcję rtęci od 81 do 93%, a więc osiągnięcie emisji na poziomie nie przekraczającym $2.6 \mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$. Jest to wartość niższa niż narzucona przez regulacje BAT – $7 \mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$ ale wyższa niż teoretycznie możliwa do uzyskania. Producent modułów podaje, że na każdym z nich redukcja powinna mieścić się w zakresie 26–30%, więc całkowite zmniejszenie stężenia wyniosłoby od 97-98%.

Tabela 3.3

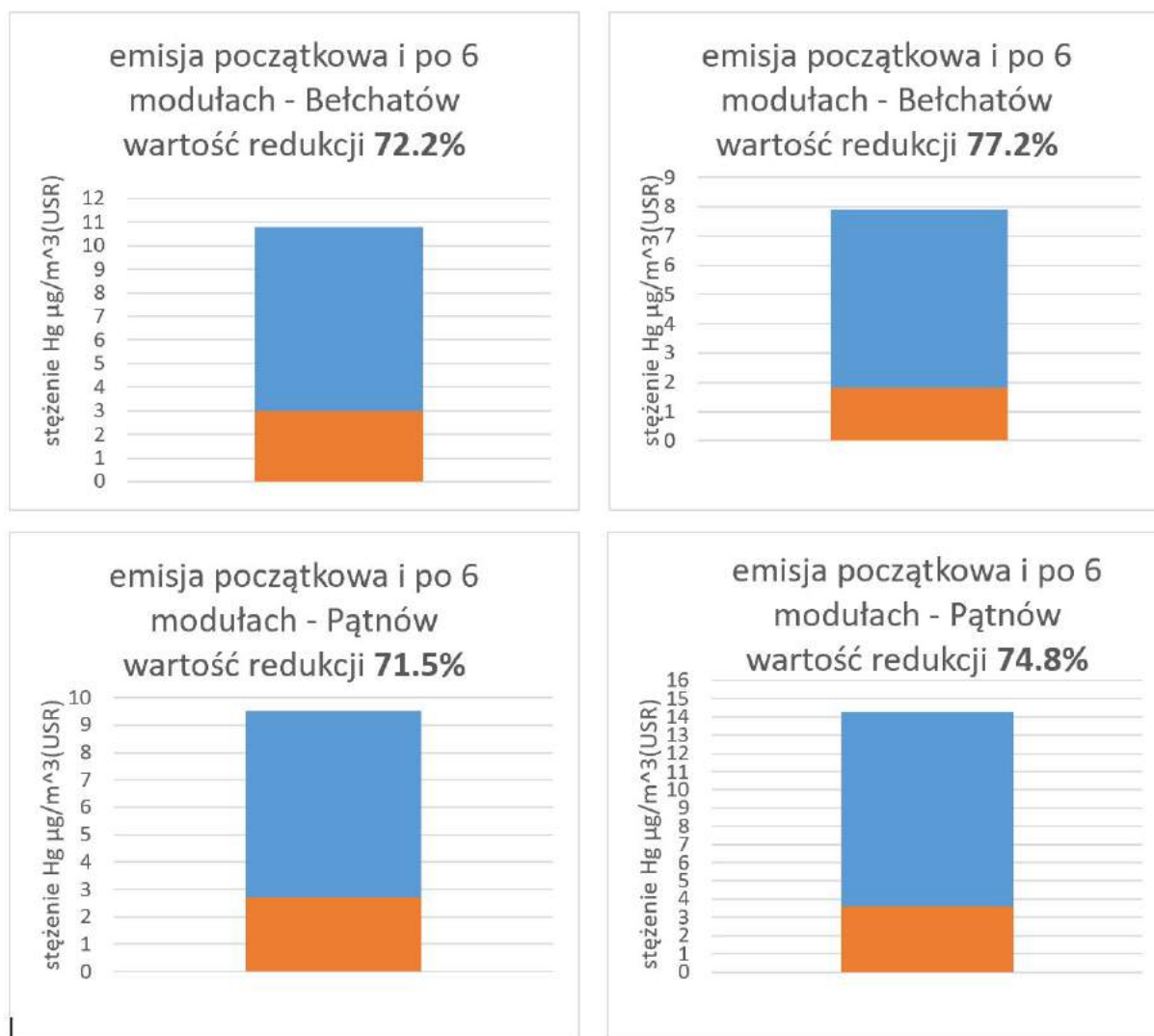
Wyniki pomiarów z pomiarów Hg, O₂, SO₂ w celu wyznaczenia poziomu tła dla kolejnych pomiarów instalacji pilotowej Elektrowni Bełchatów (A-przed instalacją, B-za pierwszą kolumną, C-za drugą kolumną)

Pomiar		O ₂			Hg			SO ₂			Przepływ m ³ /h
Pomiar		(A)	(B)	(C)	(A)	(B)	(C)	(A)	(B)	(C)	
		%			μg/m ³ (usr)			mg/m ³ (usr)			
1	średnia	4.7	4.1	4.1	13.8	4.8	2.6	199.9	74.3	17.6	5390
	min	4.4	3.9	3.9				185.1	49.9	14.5	5390
	max	4.9	4.3	4.4				216.8	92.5	20.0	5390
1	średnia	4.8	4.2	4.4	12.0	4.0	2.5	126.3	48.4	9.2	5215
	min	4.4	3.9	4.2				114.1	41.1	8.1	5215
	max	5.2	4.5	4.6				153.0	57.9	11.9	5215
1	średnia	6.6	4.2	4.3	10.8	3.0	0.7	499.9	220.8	99.1	5432
	min	4.0	3.8	4.1				390.0	174.0	82.3	5432
	max	9.2	6.0	6.3				651.3	253.0	114.5	5432
1	średnia	4.1	4.2	4.3	7.9	1.8	1.0	394.9	177.6	56.1	5504
	min	3.8	3.8	4.0				281.9	150.4	13.6	5504
	max	4.7	6.9	4.9				475.7	206.7	88.8	5504

3.4. Porównanie wyniku przeprowadzonych testów dla dwóch analizowanych elektrowni

Trzeba tutaj podkreślić, iż analizowane warunki w jakich pracowały instalacje pilotowe we wskazanych lokalizacjach nieznacznie różniły się od siebie. Główne różnice to inny skład spalin oraz ich temperatura. Dodatkowo, w przypadku Pątnowa zaobserwowano większe przepływy rzeczywiste spalin, a co za tym idzie - większą prędkość przepływu. Aby porównanie było możliwe wykorzystano w przypadku Bełchatowa dane dla przekroju pomiarowego za szóstym modułem w miejscu przejścia do kolejnej kolumny. Rysunek 3.6 przedstawia porównanie stężeń rtęci w dwóch przekrojach pomiarowych (wlot, wylot) zmierzonych dla Bełchatowa i Pątnowa dwukrotnie. Zaobserwowane zawartości rtęci w spalinach w obu przypadkach wahają się. Redukcje natomiast są porównywalne.

Porównując redukcję po 6 modułach za pomocą powyższych wykresów można stwierdzić, że pomimo różnych warunków pracy obie instalacje osiągają podobny wynik. Obliczeniowo sprawdzono odwrotną sytuację. Wybrano stężenie $9.5 \mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$ odpowiadające stężeniu na wlocie podczas pomiarów w Pątnowie. Ekstrapolując funkcję



Rys. 3.6. Porównanie stężeń rtęci w dwóch przekrojach pomiarowych (wlot, wylot) zmierzonych dla Bełchatowa i Pątnowa dwukrotnie

$y = 9.5e^{-0.247x}$ wyznaczoną z danych pomiarowych, podstawiając pod x liczbę modułów równą 12 uzyskuje się stężenie na wylocie równe $0.49 \mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$. Z interpolacji sąsiednich wartości stężeń wejściowych (10.8 oraz 7.9) dla pomiarów w Bełchatowie przewiduje się uzyskanie końcowego wyniku na poziomie $0.83 \mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$.

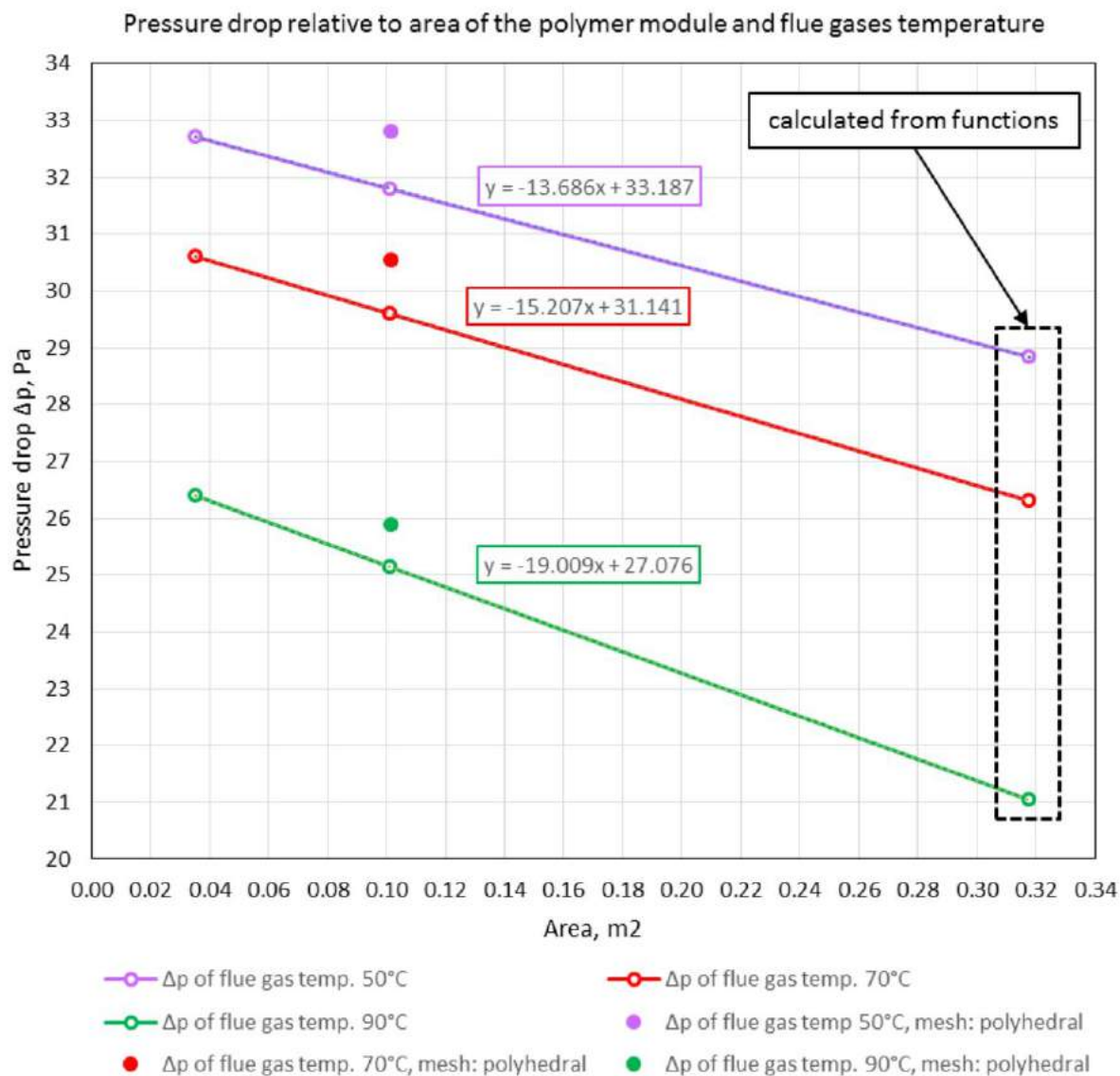
3.5. Budowa modelu numerycznego

W drugim etapie prac ukierunkowanych na budowę modelu obliczeniowego dedykowanego do modelowania procesu redukcji rtęci skupiono się na budowie modelu numerycznego instalacji pilotażowej, składającą się z jednej kolumny zawierającej 6 modułów polimerowych, zraszaczy, wentylatora oraz orurowania. Instalacja pilotażowa, która została zainstalowana w Elektrowni Pątnów dostarczyła niezbędnych danych projektowych, które posłużyły do zamodelowania procesów fizyko-chemicznych zachodzących w opisywanej instalacji m.in. rzeczywistego spadku ciśnienia w instalacji oraz redukcji rtęci (Hg). Dla modelu instalacji pilotażowej przygotowano odpowiednie funkcje obliczeniowe (UDF – User Defined Functions) występnie przetestowane na bazie danych laboratoryjnych i zaimplementowane do procedury obliczeniowej oprogramowania Ansys Fluent. Funkcje obliczeniowe posłużyły do symulacji procesu usuwania rtęci ze przepływających przez moduły spalin. W tej części główny nacisk położono na kalibrację modelu z wartościami uzyskanymi z instalacji pilotażowej. Model dopasowano pod względem przepływającego strumienia spalin, spadków ciśnienia na modułach oraz w całej instalacji, a także obrotów wentylatora. W końcowej fazie prowadzonej analizy do skalibrowanego modelu zaimplementowano odpowiednią funkcję (UDF) w celu symulacji procesu usuwania rtęci ze spalin na powierzchniach modułów polimerowych. Model ciała porowatego posłużył do odwzorowania modułów w skali 1:1. Model matematyczny składa się z szeregu równań transportu omówionych w poprzednim rozdziale, gdzie wykonane zostały obliczenia dla 1/9 modułu.

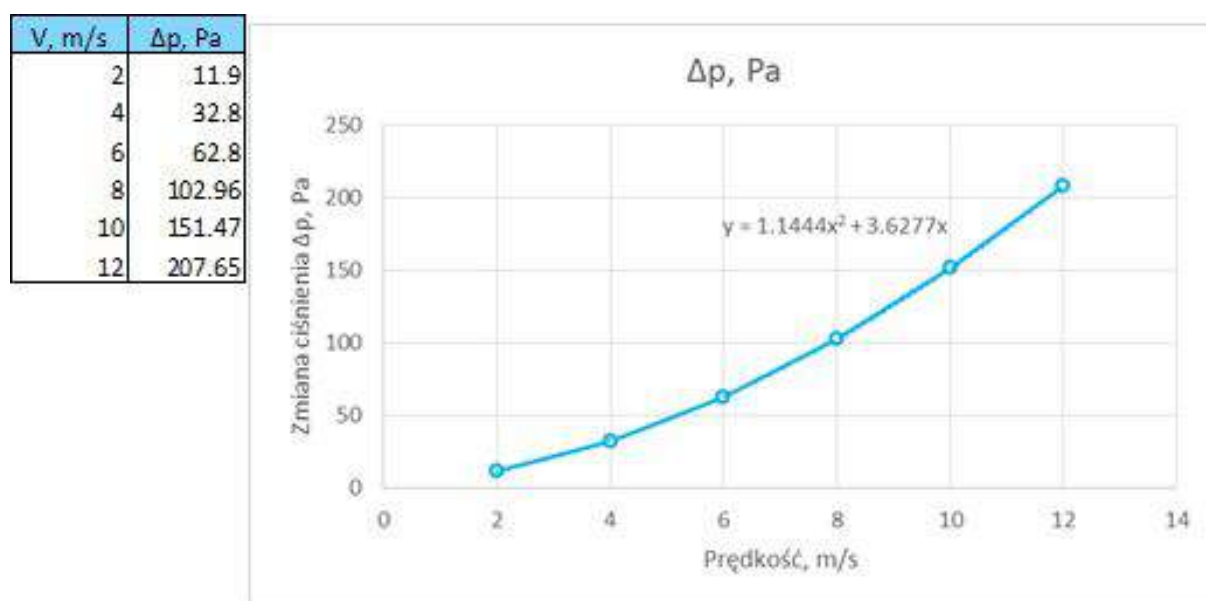
Jednym z kluczowych aspektów, poza poziomami redukcji poszczególnych emisji (SO_2 , Hg), który jest weryfikowany w ramach prowadzonych prac to deklarowany spadek ciśnienia przy zadanym przepływie spalin na danej ilości modułów polimerowych. Rysunek 3.7 przedstawia wykres dotyczący oporów przepływu pochodzący z obliczeń numerycznych. Średni spadek ciśnienia na pojedynczym module polimerowym zmienia się w zależności od temperatury spalin zgodnie z:

- dla temperatury spalin 50°C średni spadek ciśnienia wynosi 31.5 Pa,
- dla temperatury spalin 70°C średni spadek ciśnienia wynosi 29.3 Pa,
- dla temperatury spalin 90°C średni spadek ciśnienia wynosi 24.6 Pa.

Wynik ten różni się w stosunku do danych dostarczonych przez firmę GORE (patrz rysunek 3.8), która szacuje spadek ciśnienia dla jednego modułu GORE na 60 Pa. Nie jest jednak znane dla jakiego składu spalin i temperatury spalin uzyskano te wartości. Przedstawione powyżej wyniki będą weryfikowane z danymi z instalacji pilotowej (dla zakresów temperatur około $65\text{--}70^\circ\text{C}$).



Rys. 3.7. Spadek ciśnienia względem powierzchni modułu oraz temperatury



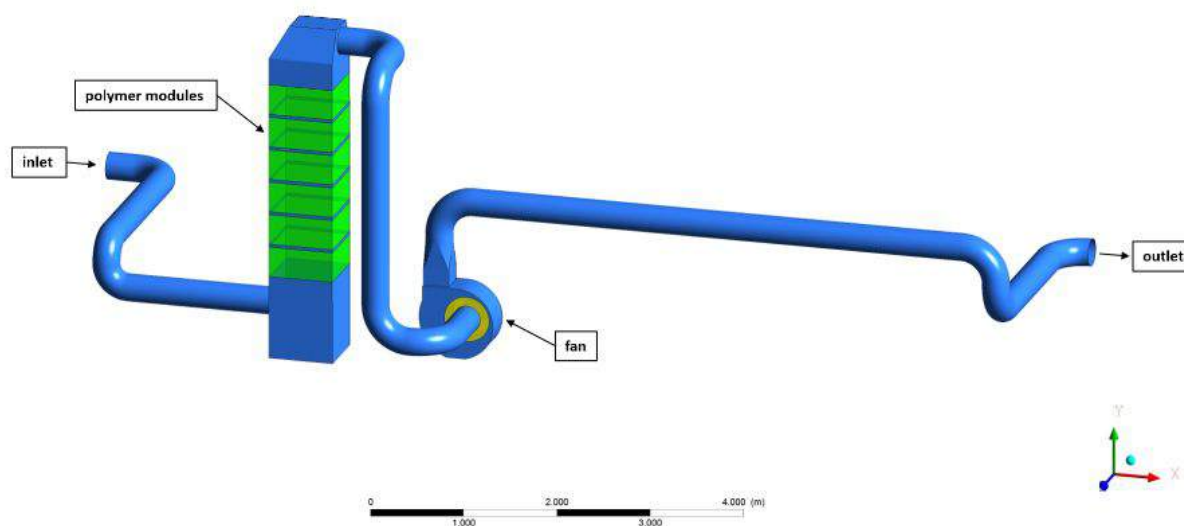
Rys. 3.8. Spadek ciśnienia względem prędkości gazu, gdzie prędkości 4 m/s spadek ciśnienia w module wynosi 32.8 Pa

Model geometryczny instalacji pilotowej umieszczonej w obszarze IOS Elektrowni Pątnów II został pokazany na rysunku 3.9. Dane wejściowe do symulacji zostały zebrane w tabeli 3.4. Rysunek 3.10 przedstawia rozkład prędkości w instalacji pilotażowej. Ewidentnie widoczne jest zwolnienie przepływu w lokalizacji modułów spowodowane zdefiniowanym medium porowatym dla poszczególnych modułów. Zmiana pola ciśnienia wynikająca z umieszczenia modułu w kolumnie pilota została przedstawiona na rysunku 3.11 natomiast redukcja rtęci w spalinach przepływających przez instalację została przedstawiona na rysunku 3.12. Uzyskana z modelu numerycznego redukcja dla 6 modułów i wejściowego poziomu rtęci $12.21 \mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$ ($11.79 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ - spaliny suche [SS]) wynosiła 74%. Udział rtęci na wylocie z modelu instalacji wynosił $3.21 \mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$ ($2.46 \mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$ - spaliny suche [SS]). Różnica pomiędzy zmierzoną, a obliczoną zawartością rtęcią w spalinach suchych odniesionych do 6% tlenu przedstawionych w tabeli 3.2 jest poniżej 3.6%.

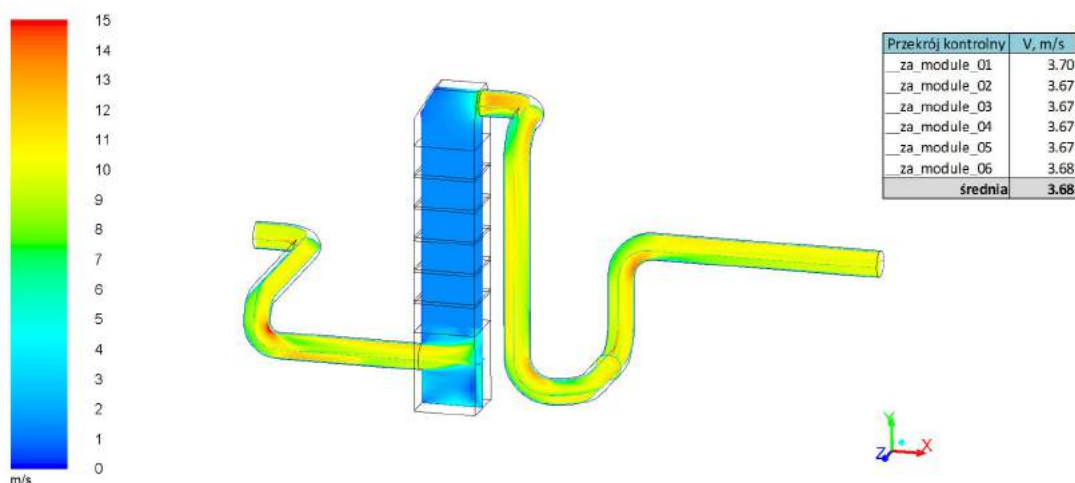
Tabela 3.4

Dane wejściowe do modelu instalacji pilotowej z zabudowanymi sześcioma warstwami modułów

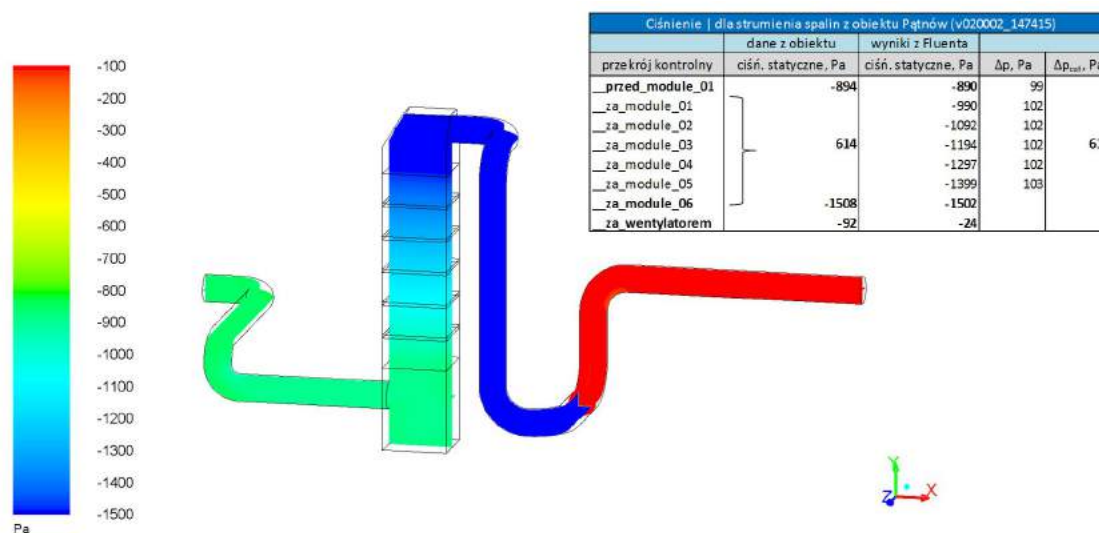
Skład spalin (wlot), udziały masowe (SW)	
CO ₂ , %	11.12
N ₂ , %	79.16
H ₂ O, %	13.29
O ₂ , %	4.77
Temperatura spalin, °C	66.0
Strumień spalin, Nm ³ /h (SW)	6238
Udziały rtęci	
Hg _{wlot} , kg _{Hg} /kg _{sw}	7.3184·10 ⁻⁹
Hg _{wydot} , kg _{Hg} /kg _{sw}	1.5583·10 ⁻⁹
Hg _{wlot} , μg _{Hg} /Nm ³ @6%O ₂ (sw,usr)	12.21
Hg _{wydot,pomiar} , μg _{Hg} /Nm ³ @6%O ₂ (sw,usr)	3.10
Hg _{wydot,symulacja} , μg _{Hg} /Nm ³ @6%O ₂ (sw,usr)	3.21



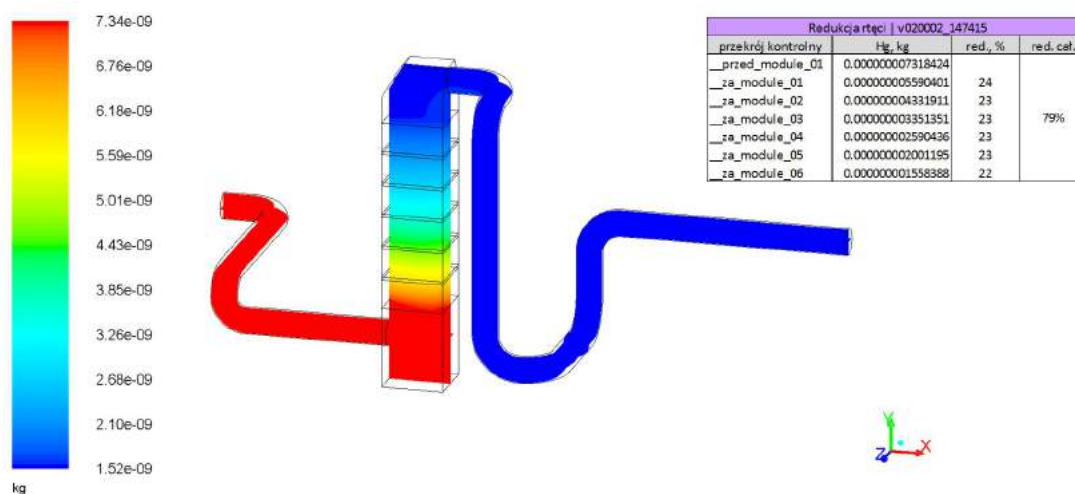
Rys. 3.9. Model geometryczny instalacji pilotowej Elektrowni Pątnów II



Rys. 3.10. Spadek ciśnienia względem powierzchni modułu oraz temperatury

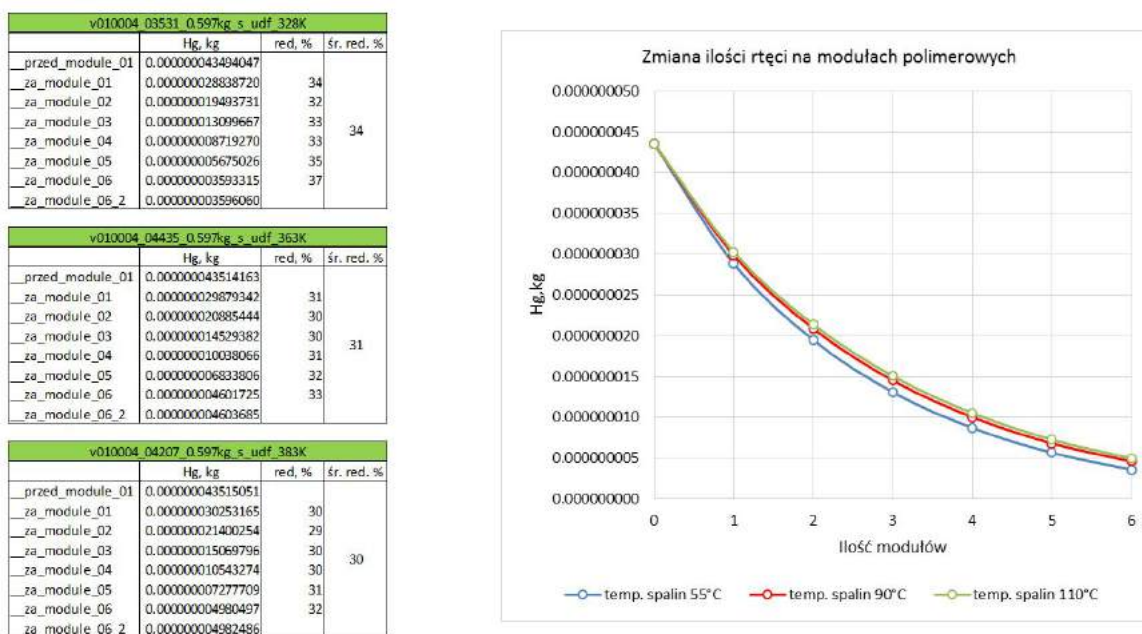


Rys. 3.11. Rozkład ciśnienia statycznego w instalacji pilotażowej



Rys. 3.12. Redukcja rtęci w instalacji pilotażowej

Wykonane analizy jednoznacznie potwierdziły, że stopień redukcji rtęci oprócz dużej zależności od prędkości przepływających spalin jest również skorelowany z temperaturą spalin oraz ilością zastosowanych modułów co przedstawiono na rysunku 3.13. Dzięki wykonanym obliczeniom otrzymano współczynniki korygujące, które będą mogły być wykorzystane przy modelowaniu pełnowymiarowych instalacji do redukcji poziomu rtęci w spalinach.



Rys. 3.13. Redukcja rtęci dla różnych temperatur spalin

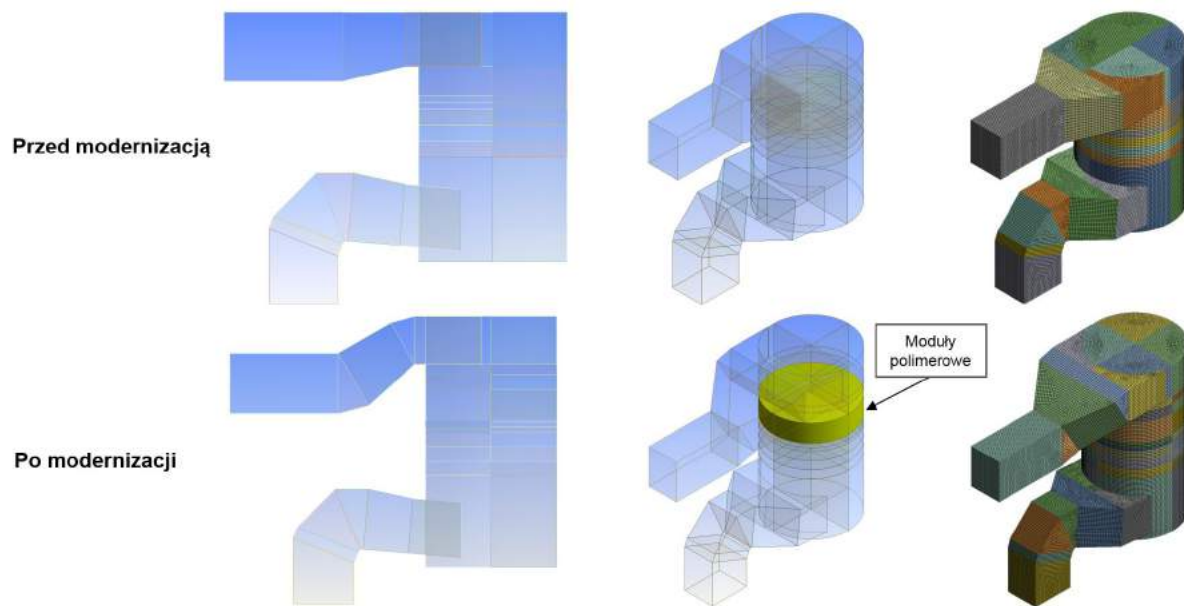
Trzecim etapem prowadzonych prac była budowa narzędzia numerycznego, dzięki któremu będzie można analizować proces redukcji rtęci ze spalin dla pełnowymiarowych obiektów energetycznych już na etapie ofertowania. Model geometryczny analizowanej instalacji IOS Elektrowni Pątnów II został przedstawiony na rysunku 3.14 wraz z konfiguracją siatki numerycznej. Dane wejściowe do symulacji zostały zebrane w tabeli 3.5.

Tabela 3.5

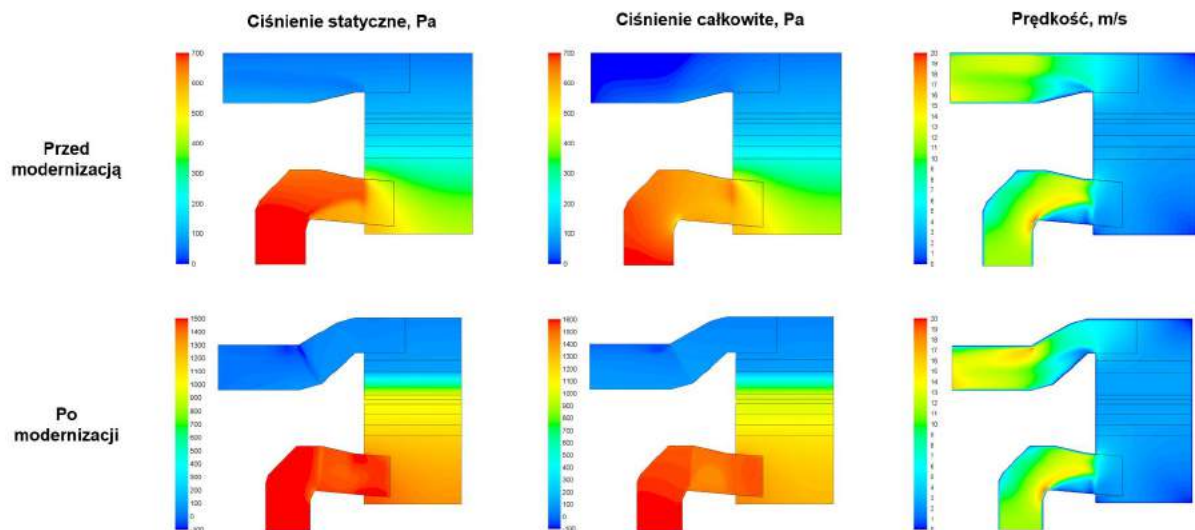
Dane wejściowe do modelu instalacji IOS

Skład spalin, udziały masowe	
N ₂ , %	79.16
H ₂ O, %	16.07
O ₂ , %	4.77
Hg, %	$1.33 \cdot 10^{-8}$
Temperatura spalin, °C	66.0
Strumień spalin,

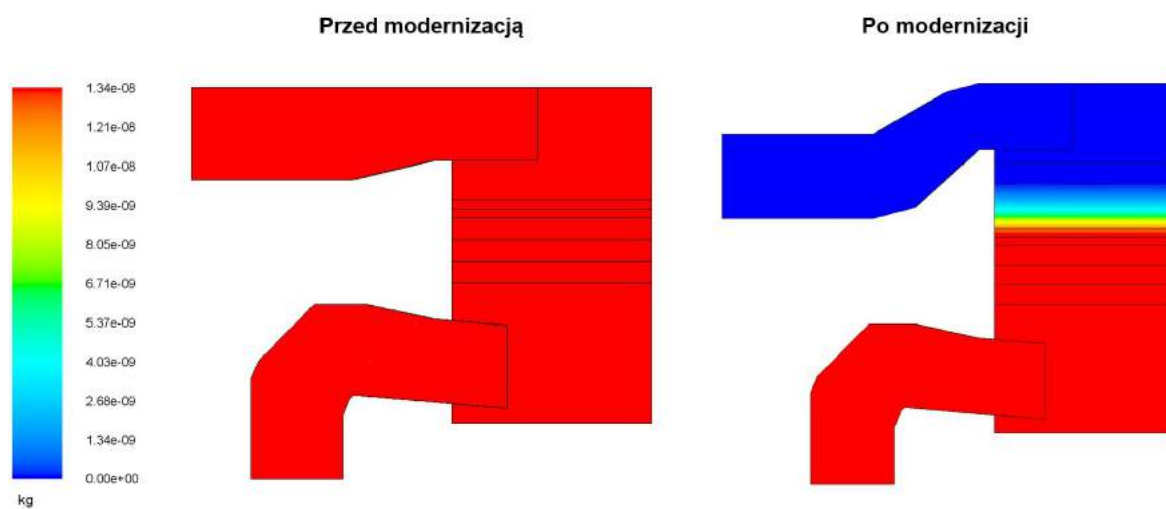
Na rysunku 3.14 zaznaczona została, także lokalizacja zabudowy modułów polimerowych. Dzięki opracowanemu modelowi będzie możliwa ocena wpływu zmiennych parametrów pracy danej instalacji na stopień redukcji rtęci. Uzyskiwane z modelu spadki ciśnienia oraz prędkość przepływu spalin pokazano na rysunku 3.15. Przy zastosowaniu modułów polimerowych następuje wzrost spadku ciśnienia o 800 Pa. Można zaobserwować iż prędkość gazu w absorberze utrzymywana na jest na poziomie 2 m/s. Rysunek 3.16 ilustruje redukcję rtęci w strefie modułów polimerowych, dla używanego modelu oraz zabudowanej liczby warstw, w tym przypadku do analizy przyjęto 8 warstw. Dla modelowanych warunków, osiągnięta redukcja była na poziomie 88% co oznacza że w spalinach wylotowych znajduje się poniżej $1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$.



Rys. 3.14. Model geometryczny absorbera wraz z siatką numeryczną, przed i po modernizacji



Rys. 3.15. Profile ciśnienia statycznego, całkowitego oraz prędkości przed i po modernizacji



Rys. 3.16. Redukcja rtęci ze spalin przed i po zainstalowaniu modułów polimerowych w absorberze

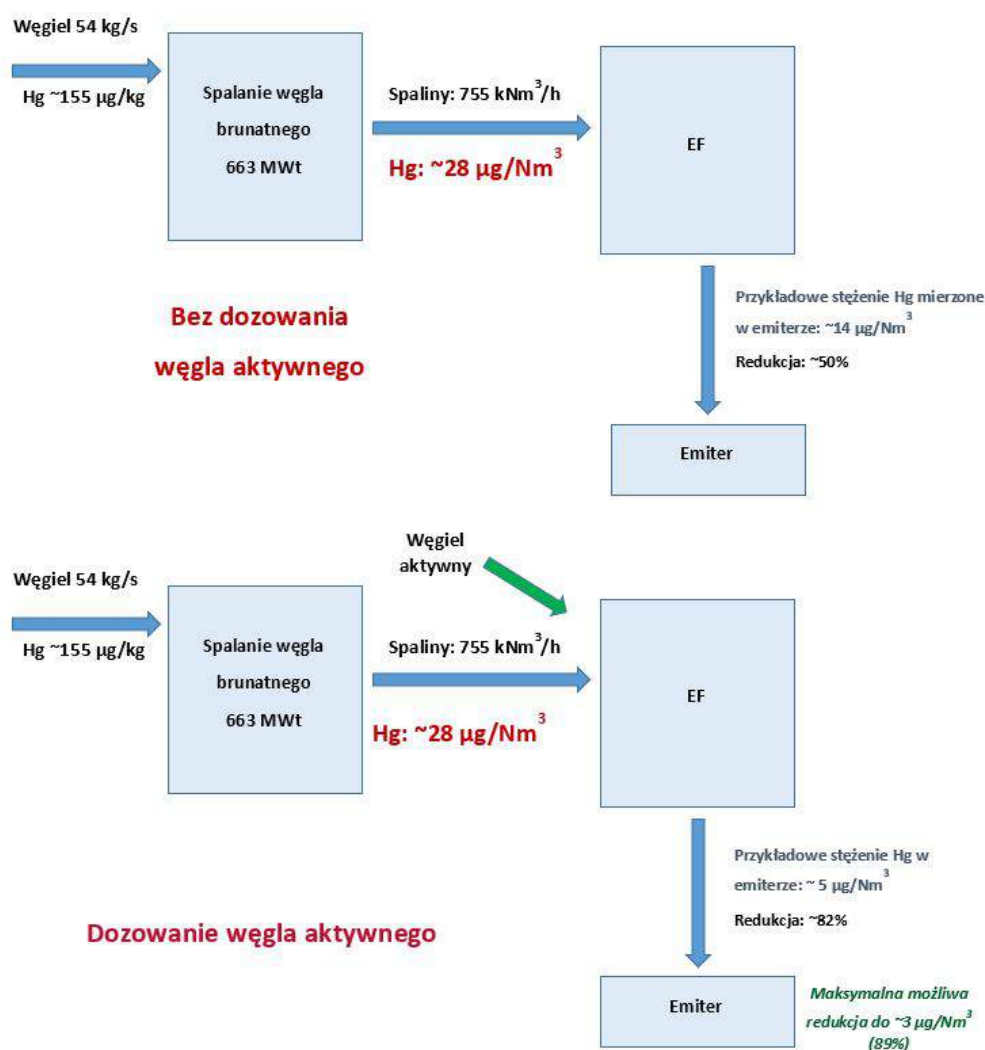
Badania sorbentów

Jedną z obecnie stosowanych metod redukcji rtęci jest wykorzystanie węgla aktywnego. Teoretycznie możliwe są dwie odmiany tej metody: wtrysk węgla aktywnego do spalin albo przepływ spalin przez złożę z węgla aktywnego. W praktyce stosowana jest pierwsza odmiana. Praktyczna realizacja polega na iniekcji drobno sproszkowanego węgla do przepływających spalin przed elektrofiltrem lub filtrem workowym, co prowadzi do adsorpcji rtęci elementarnej oraz utlenionej. Zaadsorbowana na powierzchni węgla aktywnego rtęć usuwana jest w filtrze w postaci rtęci związanej Hg^p.

Najważniejszymi parametrami wpływającymi na skuteczność usuwania rtęci przez węgiel aktywny są: granulacja i porowatość węgla oraz jego rozprowadzenie w gazie. Dodatkowo na efektywność ma także wpływ temperatura i skład spalin. Zmniejszając średnicę ziarna zwiększa się stosunek powierzchni adsorpcji do objętości wtrysniętego węgla, co poprawia skuteczność usuwania rtęci. Podobnie wpływa zwiększenie porowatości ziaren, wzrost równomierności rozpylenia pyłu oraz zapewnienie odpowiedniego czasu kontaktu pomiędzy spalinami oraz węglem aktywnym przed elektrofiltrem. Niestety, osiągnięcie wymaganej przez wprowadzane normy emisji zawartości rtęci w spalinach pociąga za sobą konieczność stosowania bardzo dużych ilości węgla. Zwiększone zużycie węgla stwarza dwa zasadnicze problemy: rosnące koszty oraz wzrost zawartości węgla w popiele, który często jest dla elektrowni/elektrociepłowni produktem handlowym.

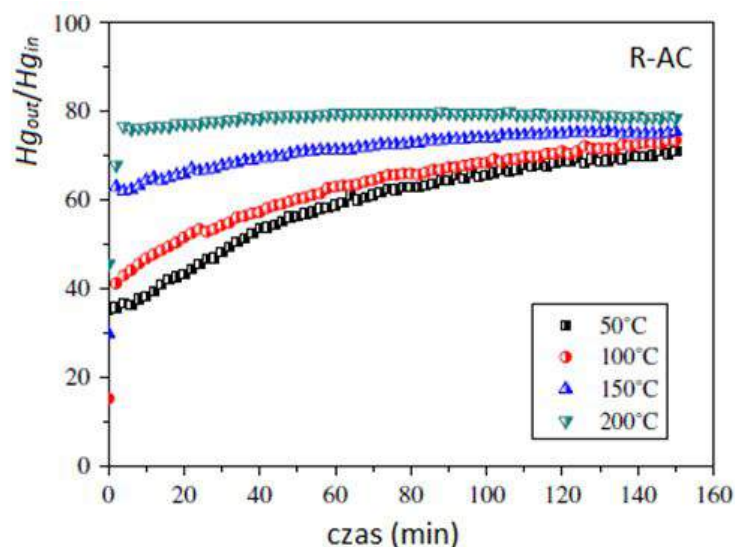
Przeprowadzone przykładowe obliczenia (patrz Rys. 4.1) dla wybranego bloku energetycznego spalającego węgiel brunatny, gdzie dodatkowo do redukcji rtęci podawany był bromowany węgiel aktywny, pokazują że podejmowana tematyka poprawy redukcji rtęci jest niezwykle istotna dla polskiej energetyki zawodowej. Osiągnięcie wymaganych dekretowanych limitów nie będzie zadaniem łatwym przy wykorzystaniu typowych metod redukcji rtęci.

Adsorpcja rtęci zależy od temperatury oraz czasu kontaktu węgla z rtęcią co będzie miało istotny wpływ w przypadku podawania węgla przed podgrzewaczem powietrza. Wpływ temperatury w zakresie 50–200°C, co odpowiada typowym temperaturom spalin, oraz czasu pokazano na rysunku 4.2. Jak można zauważyć dla węgla czystego efektywność adsorpcji maleje wraz ze wzrostem temperatury. Podobnie wpływa czas kontaktu – im dłużej dana cząstka jest w otoczeniu rtęci tym mniej adsorbuje w kolejnych odcinkach czasu. Dzieje się tak dlatego, że coraz więcej centrów aktywnych w cząsteczce jest zajętych przez rtęć i zdolność cząsteczki do adsorpcji kolejnych molekuł Hg zmniejsza się (rys 4.2).



Rys. 4.1. Przykładowe obliczenia dla bloku energetycznego zasilanego węglem brunatnym

W przypadku wyższych temperatur można stosować węgle impregnowane, co pozwala na iniekcje w temperaturze nawet 400°C. Dzięki temu, można podać węgiel do kanałów spalin przed obrotowym podgrzewaczem powietrza co pozwoli na lepsze wymieszanie oraz wydłuży czas kontaktu. Stosowanie węgla aktywnego ma swoje ograniczenia. Mianowicie, dostosowanie się do planowanych limitów określonych opracowywanej detektywie EU będzie wymagała stosowania dużych strumieni węgla aktywnego. Przeprowadzone badania pokazują że efektywność adsorpcji przez popiół lotny rośnie wraz ze wzrostem udziału rtęci utlenionej w przepływających spalinach. W celu poprawy redukcji rtęci nie należy dopuścić do sytuacji, w której zawartość części palnych w popiele będzie znikoma, ponieważ ich obecność wpływa na intensyfikację procesu usuwania rtęci. Charakterystyczną cechą zaadsorbowanej rtęci na powierzchni cząsteczek popiołu jest jej bardzo szybkie rozprzestrzenianie w skali lokalnej. Udział rtęci zaadsorbowanej przez popiół (Hg^p) jest



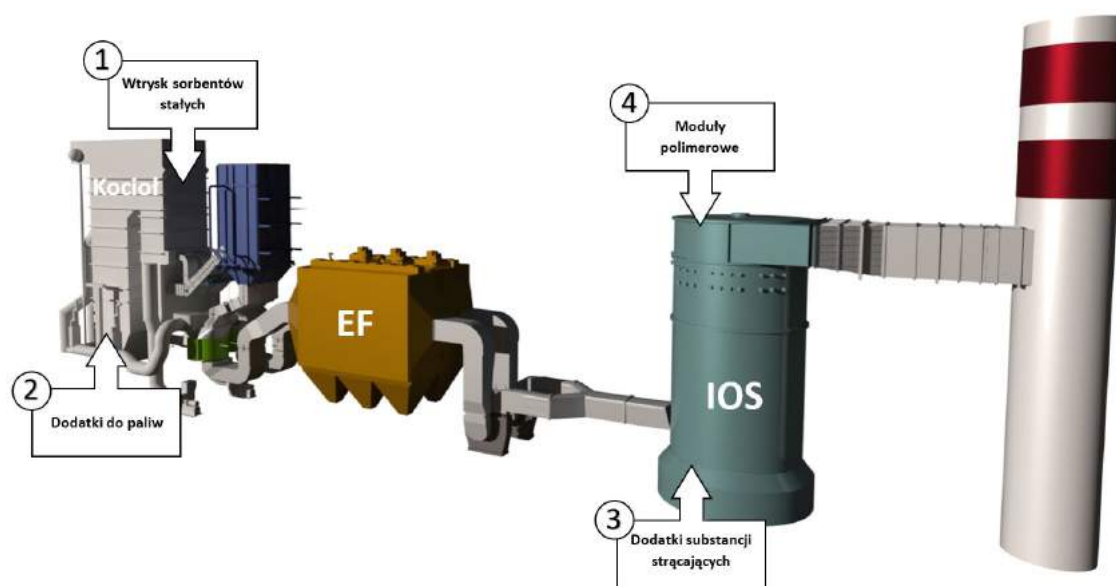
Rys. 4.2. Effect of temperature and contact time on mercury adsorption for pure carbon [8].

znacznie mniejszy aniżeli udział rtęci utlenionej (Hg^{2+}) usuwanej w instalacji mokrego odsiarczania. Należy także wspomnieć, że efektywność wiązania rtęci przez popiół jest silnie związana z składem spalin, własnościami fizycznymi popiołu oraz zawartością Cl i S w spalonym węglu. Niska zawartość rtęci w popiele, powoduje, że rtęć nie ma wpływu na parametry handlowe popiołu.

4.1. Badanie sorbentów

Celem prowadzonych badań jest opracowanie technologii hybrydowej na bazie modułów polimerowych (SPC-Sorbent Polymer Catalyst) w połączeniu z innymi dostępnymi technologiami stosowanymi w procesach redukcji rtęci jak zostało przedstawione na rysunku 4.3

- 1- dozowanie sorbentów stałych, w tym na bazie węgla aktywnego do gazów spalinowych przed obrotowym podgrzewaczem powietrza,
- 2 -dozowanie soli bromu do paliwa,
- 3- podawaniem dodatków do zawiesiny w IOS w celu zapobiegania procesowi reemisji.
- 4- instalacja modułów polimerowych



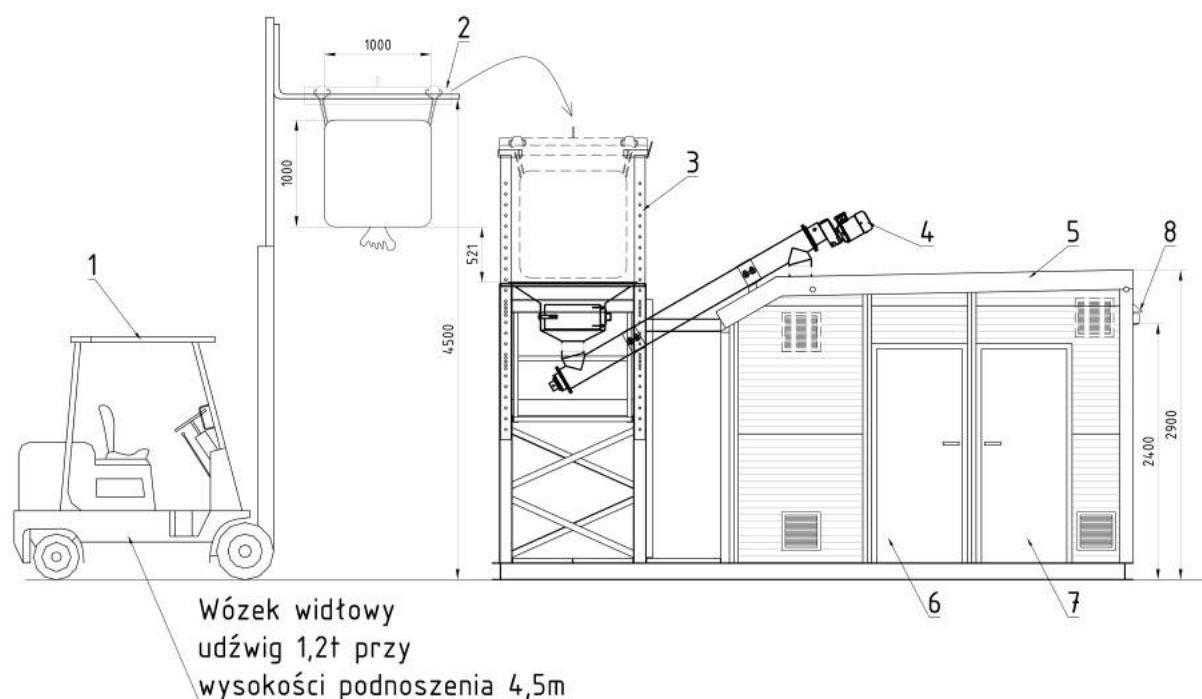
Rys. 4.3. Wykaz technologii pozwalających na ograniczenie emisji rtęci

W tym celu zaprojektowano oraz skonstruowano mobilny układ dozowania sorbentów stałych o zabudowie kontenerowej i wydajności zakresie 70–450 kg/h oraz możliwości rozdzielania materiału na 6 punktów wtrysku. Zaprojektowany układ dozowania został przedstawiony na rysunku 4.4 oraz na schemacie 4.5

Mobilny kontener może być transportowany za pomocą samochodów ciężarowych z otwartą naczepą typu MEGA lub naczepą niskopodwoziową. Wymiary transportowe kontenera: długość 6,00m x szerokość 2,44m x wysokość 2,90m. Zaprojektowany mobilny kontener przygotowany do rozładunku z samochodu ciężarowego za pomocą dźwigu. Kontener posiada 6 miejsc, do których należy zaczepić haki zawiesi. Masa kontenera do rozładunku (nieobciążonego materiałem) wynosi 3000 kg.

Po dostarczeniu kontenera na miejsce należy zamontować przenośnik ślimakowy z jednej strony do leja zasypowego stacji Big-Bag oraz z drugiej strony do stójki rury wystającej ponad dach kontenera, która będzie połączona z dozownikiem celkowym. Następnie należy rozłożyć i wyregulować ramiona stacji Big-Bag dla zawieszania na nich trawersy wraz z workiem typu Big-Bag. Rozładunek worków typu Big-Bag będzie odbywać się za pomocą wózka widłowego lub podnośnika Manitou (wysokość podnoszenia 4,5m, udźwig 1,2t na wysokości 4,5m). Stacji rozładunku wymaga zasilania elektryczne 400V, 50Hz, 32A (gniazdo 5-pionowe, żeńskie) oraz sprężone i osuszone powietrze o ciśnieniu 6 bar i wydajności do 12m³/min Sprężone powietrze doprowadzone do kontenera sprężone powietrze pełni funkcję powietrza:

- Sterowniczego – o ciśnieniu 6 bar dla sterowania zaworami pneumatycznie (zawór aeracji leja zbiornika buforowego, przepustnica sterowana pneumatycznie, zawór



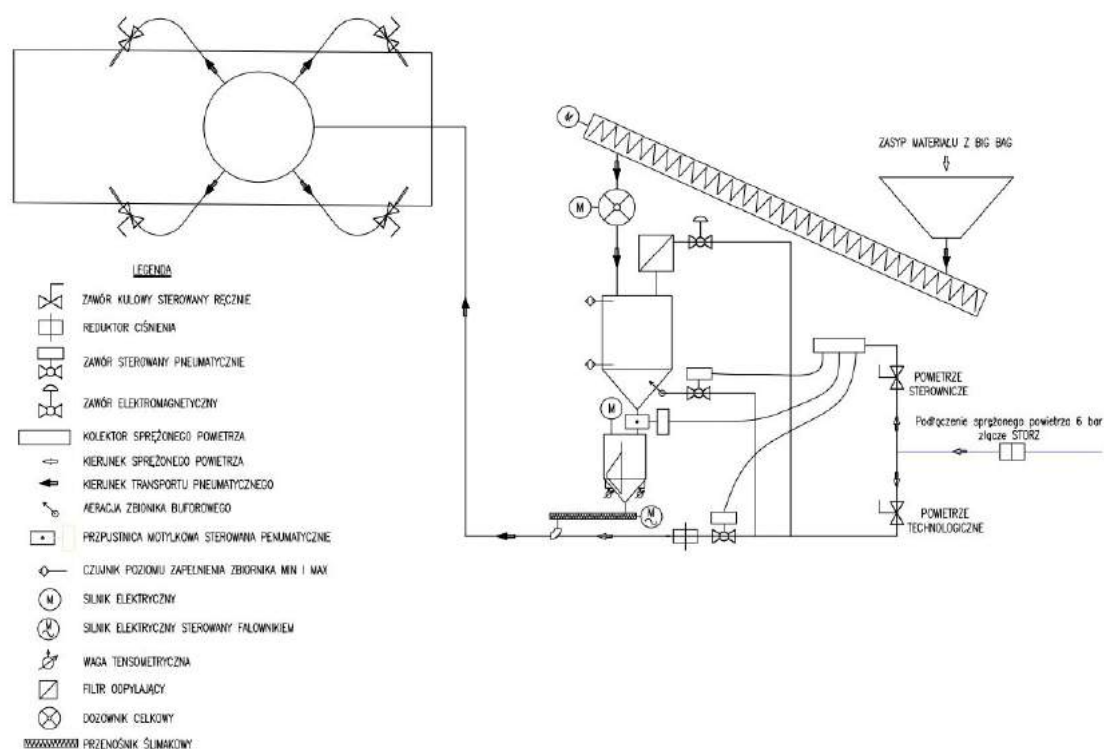
Rys. 4.4. Mobilna instalacja dozowania sorbentów sypkich *Oznaczenia: 1- wózek widłowy do obsługi stacji; 2- dedykowana trawersa do podawania big-bagów, 3- rozkładana stacja rozładunku; 4- przenośnik ślimakowy; 5- kontener; 6- pom. technologiczne; 7- pom. AKPiA; 8- gniazdo elektryczne*

powietrza technologicznego do eżektora pneumatycznego) oraz zasilania regeneracji filtra odpylającego.

- Technologicznego – zredukowane do ciśnienia ok. 3 bar za pomocą zabudowanego reduktora ciśnienia dla transportu pneumatycznego węgla aktywnego. 6

Węgiel aktywny dostarczany jest w workach typu Big-Bag o pojemności 1 m³ w okolicie kontenera. Ciężar nasypowy węgla aktywnego to ok. 600 kg/m³. Urządzenia do rozładunku worków typu Big-Bag oraz instalacji dozowania i transportu pneumatycznego sorbentów (węgla aktywnego) będą znajdować się w indywidualnie zaprojektowanym kontenerze o długości 6000 mm, szerokości 2440 mm oraz maksymalnej wysokości 2900 mm.

Podwieszony na trawersie worek typu Big-Bag z węglem aktywnym jest unoszony za pomocą wózka widłowego na wysokości ok. 4500 mm nad stół zasypowy. Lej rozładunkowy wyposażono w boczne drzwi umożliwiające rozwiązanie worka, a dostęp do niego jest możliwy dzięki podestowi obsługowemu. Na wysypie z leja zabudowany jest przenośnik transportujący węgiel przez dozownik celkowy (pełniący rolę bariery przeciwwybuchowej) do zbiornika buforowego o pojemności całkowitej 0,7 m³. Zbiornik buforowy odpylany jest za pomocą filtra odpylającego typu FOP-2,5-Ex wyposażonego w patronowe wkłady



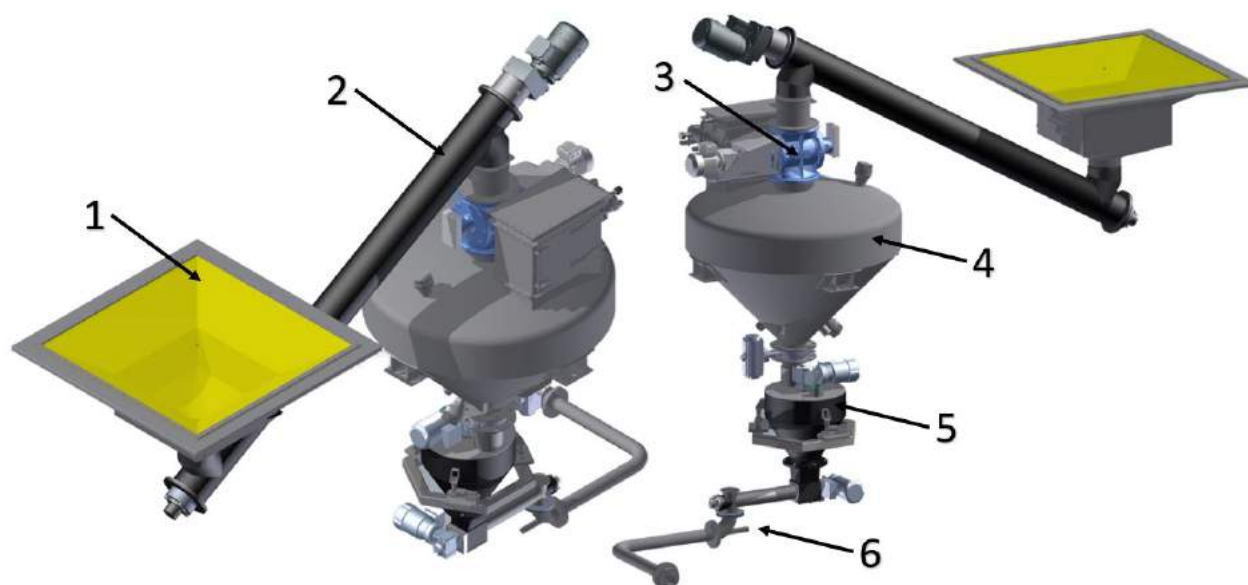
Rys. 4.5. Schemat instalacji dozowania węgla aktywnego

filtracyjne regenerowane za pomocą sprężonego powietrza. Zbiornik buforowy wyposażono w system aeracji w postaci czterech dysz aeracyjnych umieszczonych w części stożkowej zbiornika oraz w sondy poziomu minimum i maximum.

Pod zbiornikiem buforowym zabudowano przepustnicę motylkową sterowaną pneumatycznie, która otwierając się powoduje grawitacyjny opad węgla aktywnego do zbiornika mikrodozownika o pojemności 50 dm³ wyposażonego w układ tensometryczny, mieszadło oraz przenośnik ślimakowy. Silnik przenośnika ślimakowego mikrodozownika sterowany jest za pomocą falownika, dzięki czemu możliwe jest precyzyjne podawanie węgla aktywnego do eżektora pneumatycznego zabudowanego pod przenośnikami ślimakowymi. Układ został pokazany na rysunku 4.6

Węgiel aktywny transportowany będzie do rozdzielacza rozdzielającego transport materiału równo przewody. Przewody te będą zakończone zaworem ręcznym oraz dyszą wtryskową. W kanale spalin zabudowane będą króćce przyłączeniowe, do których podłączone będą dysze wtryskowe.

Z uwagi na właściwości wybuchowe niektórych z stosowanych sorbentów, wszystkie urządzenia mające styczność z materiałem wykonane zostały w wersji ATEX zgodnie z obowiązującymi przepisami, a zbiornik buforowy zawiera filtr odpylający umożliwiający jego bezpyłowe odpowietrzenie. Instalacja obsługiwana była na bazie worków typu big-bag jak zostało przedstawione na rysunku 4.7.

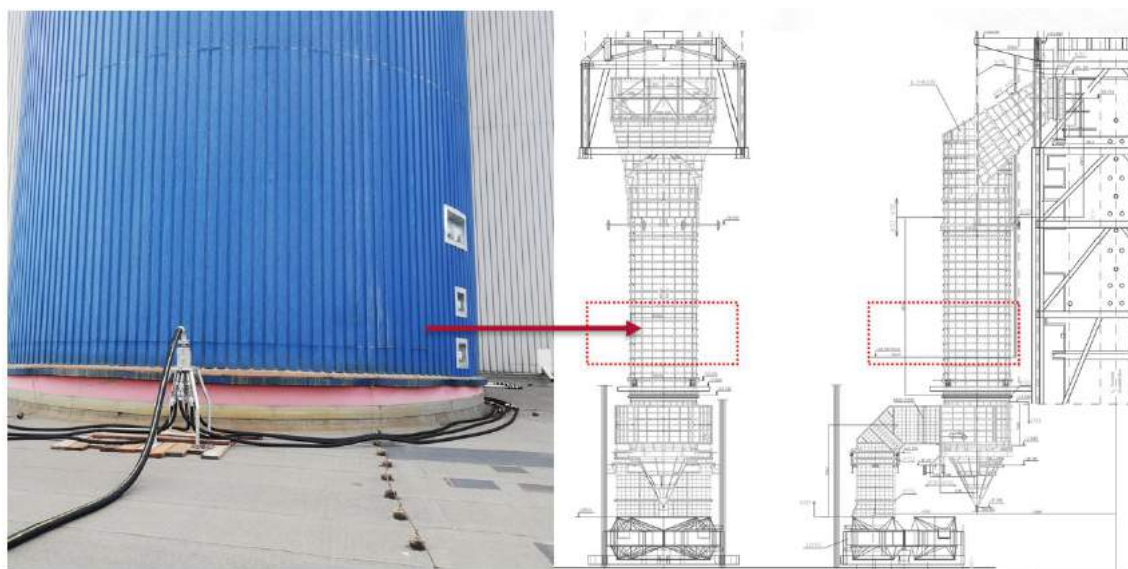


Rys. 4.6. Układ przygotowania dawki sorbentu do iniekcji: 1 – lej zsykowy; 2- podajnik ślimakowy; 3- dozownik celkowy; 4 – zbiornik buforowy; 5 – dozownik wolumetryczny; 6 - ezektor



Rys. 4.7. Praca pilotażowej instalacji dozowania sorbentów sypkich

Na bazie propozycji przedstawionej w Elektrowni Pątnów II Sp. z o.o. zidentyfikowano potencjalne miejsce wtrysku, którym był kanał spalin świeżych, przed obrotowym podgrzewaczem powietrza. Umieszczono w nim 6 lanc wtryskowych, do których na bazie transportu pneumatycznego doprowadzane były testowane materiały. Lokalizacja wtrysku sorbentów została przedstawiona na rysunku 4.8. Zaprojektowane przez SBB lance z rozbijaczami strugi rozprawały następnie materiał w całym przekroju kanału spalin.



Rys. 4.8. Lokalizacja dozowania sorbentów sypkich w Elektrowni Pątnów II Sp. z o.o.

Testy zostały przeprowadzone przy użyciu dwóch rodzajów węgla aktywowanych impregnowanych związkami bromu, dwóch rodzajów sorbentów mineralnych, sorbentu wapiennego oraz mieszanek tych sorbentów (wapno hydratyzowane z węglem aktywowanym, wapno hydratyzowane z sorbentem mineralnym). Zestawienie zastosowanych materiałów przedstawiono w zbiorczym zestawieniu 4.9. Materiały podawano w różnych dawkach aby możliwe było wyznaczenie korelacji, na bazie których określone zostaną propozycje dawek dla potencjalnej instalacji w pełnej skali.

4.1.1. Analiza Zawartość Hg w spalonym węglu brunatnym

W tabeli 4.1 przedstawiono wyniki analizy chemicznej dla pobranych w ramach testów próbek węgla. Wynika z nich, iż średnia zawartość rtęci w paliwie oscyluje w granicach 0.083 mg/kg. Należy w tym miejscu zwrócić uwagę, iż jest to wartość bardzo niska w porównaniu do parametrów jakościowych węgla brunatnych w Polsce, w których zawartość rtęci dochodzi nawet do 1 mg/kg, a średnio kształtuje się na poziomie 0.322 mg/kg.

Nazwa handlowa sorbentu	Producent	Skład
B-PAC+	Albemarle	Węgiel aktywny, brom
Darco Hg-LH Extra SR	Cabot	Węgiel aktywowany, brom (4-6%), krzemionka
Haloizyt	Intermark	Granulat mineralny - na bazie haloizytu
Zeolit	Próbka badawcza	Zeolit o strukturze NaX modyfikowany srebrem
Sorbacal HS	Lhoist	CaO, MgO, Ca(OH) ₂ , CO ₂ , SO ₃ , SiO ₂ , H ₂ O
Sorbacal 35	Lhoist	Mieszanina wodorotlenku wapnia i węgla aktywnego (od 1 do max. 35%)
Carbosorb 15	Elbar Katowice	Mieszanina wodorotlenku wapnia i węgla aktywnego (od 1 do max. 15%)
Sorbacal HS + Haloizyt	Lhoist / Intermark	Mieszanina Sorbacal HS oraz Haloizytu (20%)

Rys. 4.9. Sorbenty sypkie zastosowane podczas testów w Elektrowni Pątnów II Sp. z o.o

Zawartość rtęci oraz formy jej występowania w spalinach zależą od wielu czynników, do których należy zaliczyć przede wszystkim zawartość Hg w węglu, temperatury w komorze spalania oraz ilość halogenków w paliwie (powodują utlenianie elementarnej formy rtęci). W związku z tym, iż podczas testów praca bloku prowadzona była w sposób stabilny i z maksymalną wydajnością, dominującym czynnikiem wpływającym na ilość Hg w spalinach była jej zawartość w paliwie. Niska wartość tego parametru przyczyniła się również do niskiej, jak na warunki Polskie, ilości rtęci w spalinach (pomiar tła), często nieprzekraczającej $15 \mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$.

Tabela 4.1

Analiza próbek węgla

Analiza węgla										
Próbka	Hg ^r [mg/kg]	Wyniki analizy węgla Laboratorium CBJ								
		W _t ^r [%]	A ^r [%]	Q _i ^r [kJ/kg]	Q _i ^r [kcal/kg]	S _t ^r [%]	C _t ^r [%]	H _t ^r [%]	N ^r [%]	W ^a [%]
średnia	0.083	52.6	9.8	8058	6805	0.74	25.78	2.00	0.25	14.3
min	0.052	50.6	7.3	85	72	0.44	24.10	1.88	0.21	10.0
max	0.166	54.8	12.7	8959	7567	1.06	27.00	2.11	0.29	16.5

4.1.2. Redukcja Hg (pomiar ciągły i manualny)

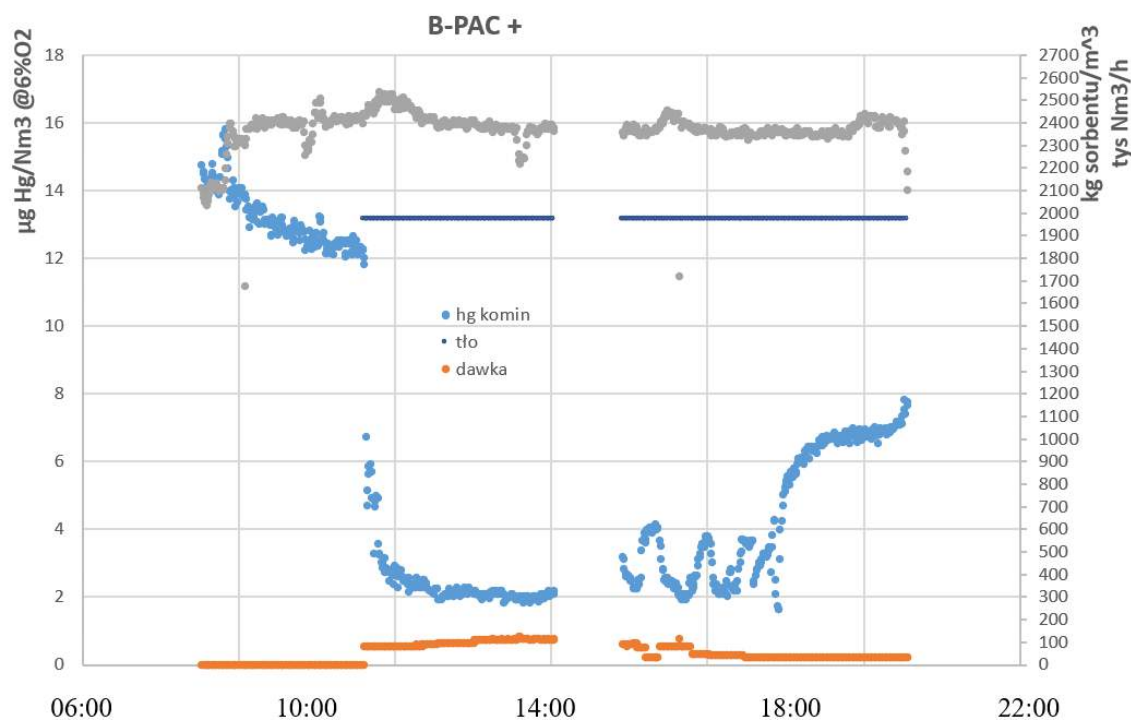
W ramach testów przewidziano 6 przekrojów pomiarowych oraz poboru próbek węgla, popiołu, zawiesiny oraz ścieków IOS, jak i produkowanego gipsu. Zakres pomiarowy przedstawiono na rysunku 4.10. Zgodnie z harmonogramem testów, każda seria dozowania poprzedzona była pomiarem tła, celem ustalenia bazowego poziomu stężenia rtęci w spalinach. Przedstawione w tej części pracy wyniki odnoszą się wyłącznie do materiału, którego zastosowanie pozwoliło osiągnąć założony cel w zakresie redukcji Hg. Pierwszy

wniosek, który można wyciągnąć z przeprowadzonych testów dotyczy skuteczności redukcji Hg stosowanych sorbentów. Najskuteczniejszym okazał się węgiel aktywowany B-PAC+, natomiast brakiem jakiegokolwiek pozytywnych rezultatów wykazały się sorbenty mineralne (haloizyt).

	Przekrój pomiarowy	Lokalizacja	Zakres pomiarowy
A	Przed wtryskiem	Dach kotłowni, poziom +56m	FTIR Hg – EN 13211 Hg - Ontario Hydro SO3 pył
B	Za wtryskiem przed OPP	Budynek kotłowni poziom +46m, króćce pomiarowe nad OPP	Hg – ciągły (Nippon) Hg - EN 13211 Hg - Ontario Hydro SO3 pył
C	Za OPP przed EF, prawy ciąg	Budynek kotłowni poziom +40m, króćce pomiarowe przy przejściu kanału spalin przez ścianę budynku kotłowni	Hg - CMM Hg - EN 13211 Hg – Ontario Hydro SO3 pył DAF - gazówka TKPR - opcja
D	Za EF przed IOS	Króćce pomiarowe na ssaniu wentylatora spalin poziom + 20m	Hg - ciągły (Nippon) Hg - EN 13211 Hg - Ontario Hydro SO3 - VDI pył DAF - gazówka, FTIR TKPR
E	Za pilotem SBB	króćce pomiarowe za instalacją pilotażową ISO poziom +35m	Hg - ciągły (Nippon) Hg - EN HF AS
F	Komin	Poziom AMS	Hg - CMM EP Hg - EN 13211 Hg - Ontario Hydro pył HF AS
Pobory próbek		Węgiel, Popiół EF, Pobory IOS: ścieki, gips, zawiesina	

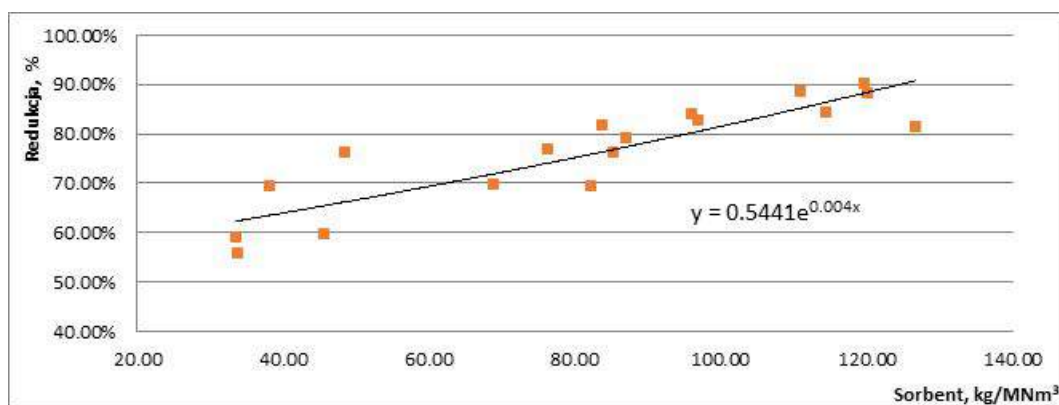
Rys. 4.10. Przekroje pomiarowe w ramach testów w Elektrowni Pątnów II Sp. z o.o.

Rysunek 4.11 przedstawiono wyniki z serii pomiarowej prowadzonej z wykorzystaniem węgla aktywowanego B-PAC+. Pomiary rtęci w paliwie w tym okresie wykazały zawartość $70 \mu\text{g}_{\text{Hg}}/\text{kg}$ paliwa. Szare znaczki reprezentują chwilową ilość spalin w kominie, a ich przebieg wskazuje na stosunkowo stabilną pracę bloku. Tak więc uzyskane rezultaty w postaci redukcji Hg wynikały głównie z obecności zastosowanego sorbentu. Ponadto węgiel ten dozowano w kilku różnych dawkach z zakresu 80 - 270 kg/h, co odpowiadało 34 - 115 $\text{kg}/\text{MNm}^3_{\text{USR}}$ spalin. Te oraz pozostałe testy sorbentu umożliwiły wyznaczenie korelacji dotyczącej zależności ilości redukowanej emisji rtęci od ilości podawanego węgla aktywowanego jak pokazano na rysunku 4.12. Pomarańczowe znaczki wskazują wartości zmierzone. Linia trendu, wyznaczona na ich podstawie, pozwoli oszacować potrzebne dawki w zależności od zakładanej procentowej redukcji Hg.

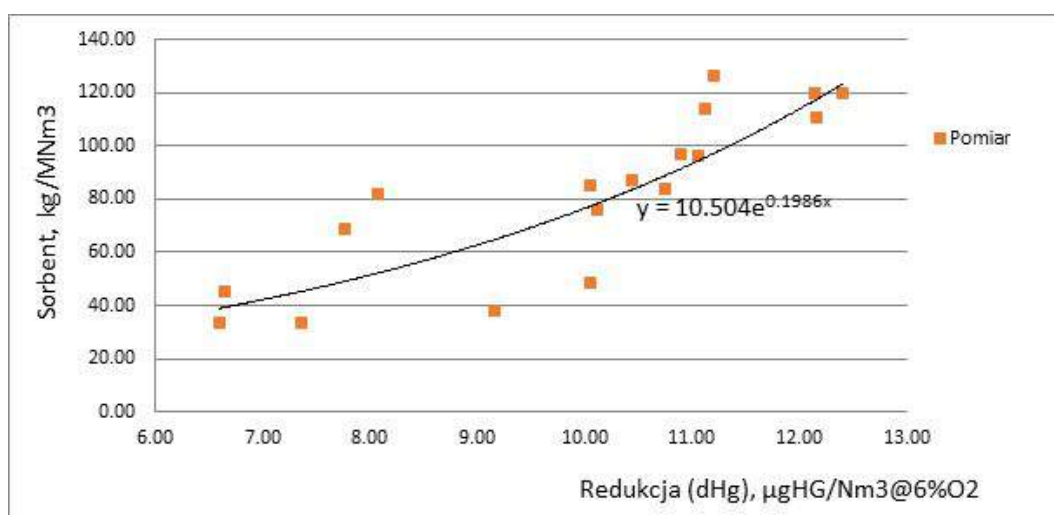


Rys. 4.11. Seria pomiarowa z wykorzystaniem węgla aktywowanego B-PAC+ w ramach testów w Elektrowni Pątnów II Sp. z o.o.

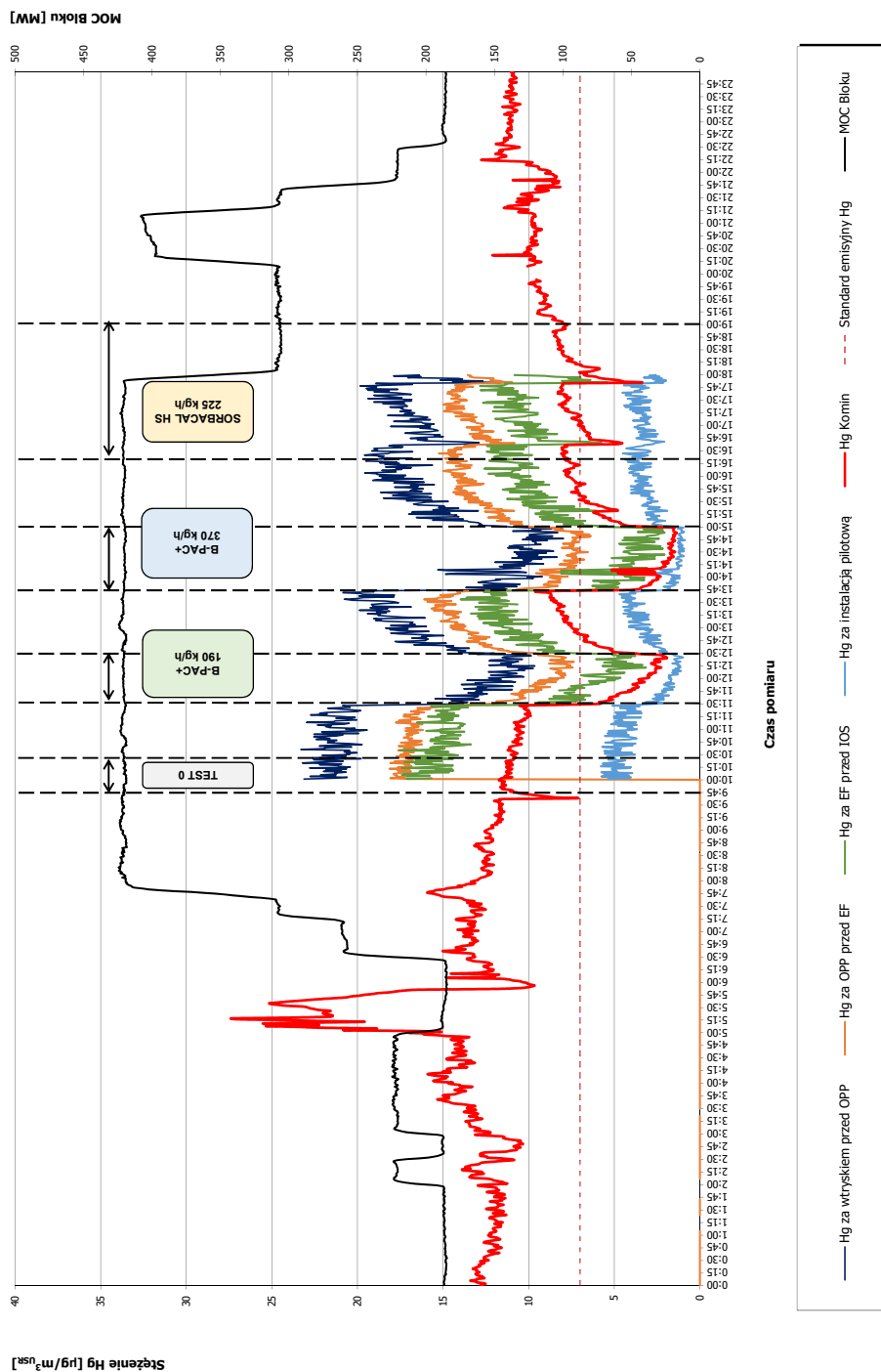
Rysunek 4.13 przedstawiono natomiast zależności dawki od redukcji wyrażonej w $\mu\text{g}_{\text{Hg}}/\text{kg}$ przeliczone na 6% tlenu (dHg oznacza różnicę stężenia tła i podczas dozowania). Ponadto węgiel ten dozowano w kilku różnych dawkach z zakresu 80 – 270 kg/h, co odpowiadało 34 – 115 $\text{kg}/\text{MNm}^3_{\text{USR}}$ spalin (rys. 4.14 – 4.18). Za poziom odniesienia (tło) przyjęto na wykresie uśrednioną wartość z ciągłego pomiaru przeprowadzonego przed dozowaniem przy zbliżonej mocy cieplnej kotła.



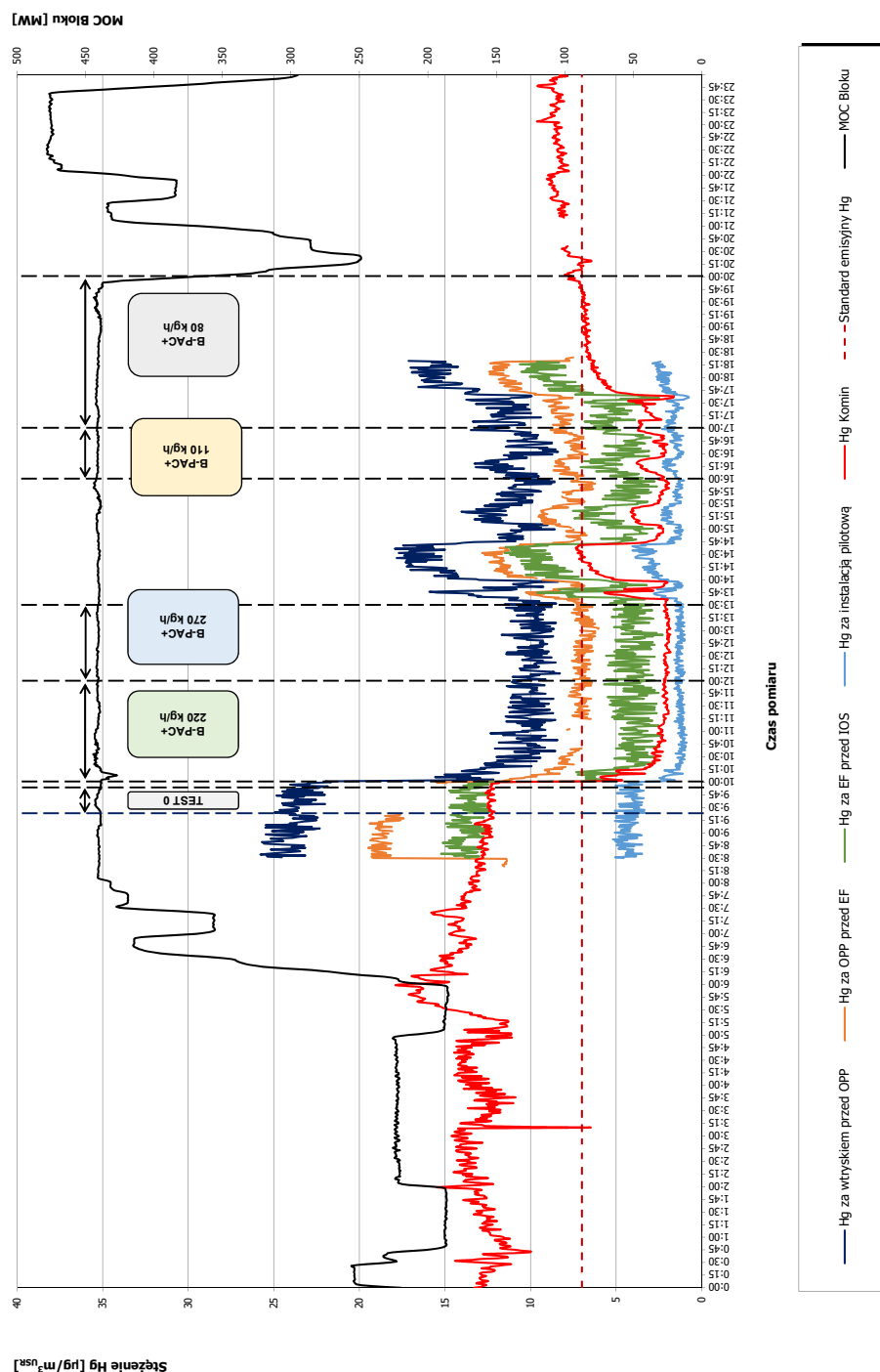
Rys. 4.12. Linia trendu przedstawiająca zależność poziomu redukcji rtęci od ilości dozowanego węgla B-PAC+



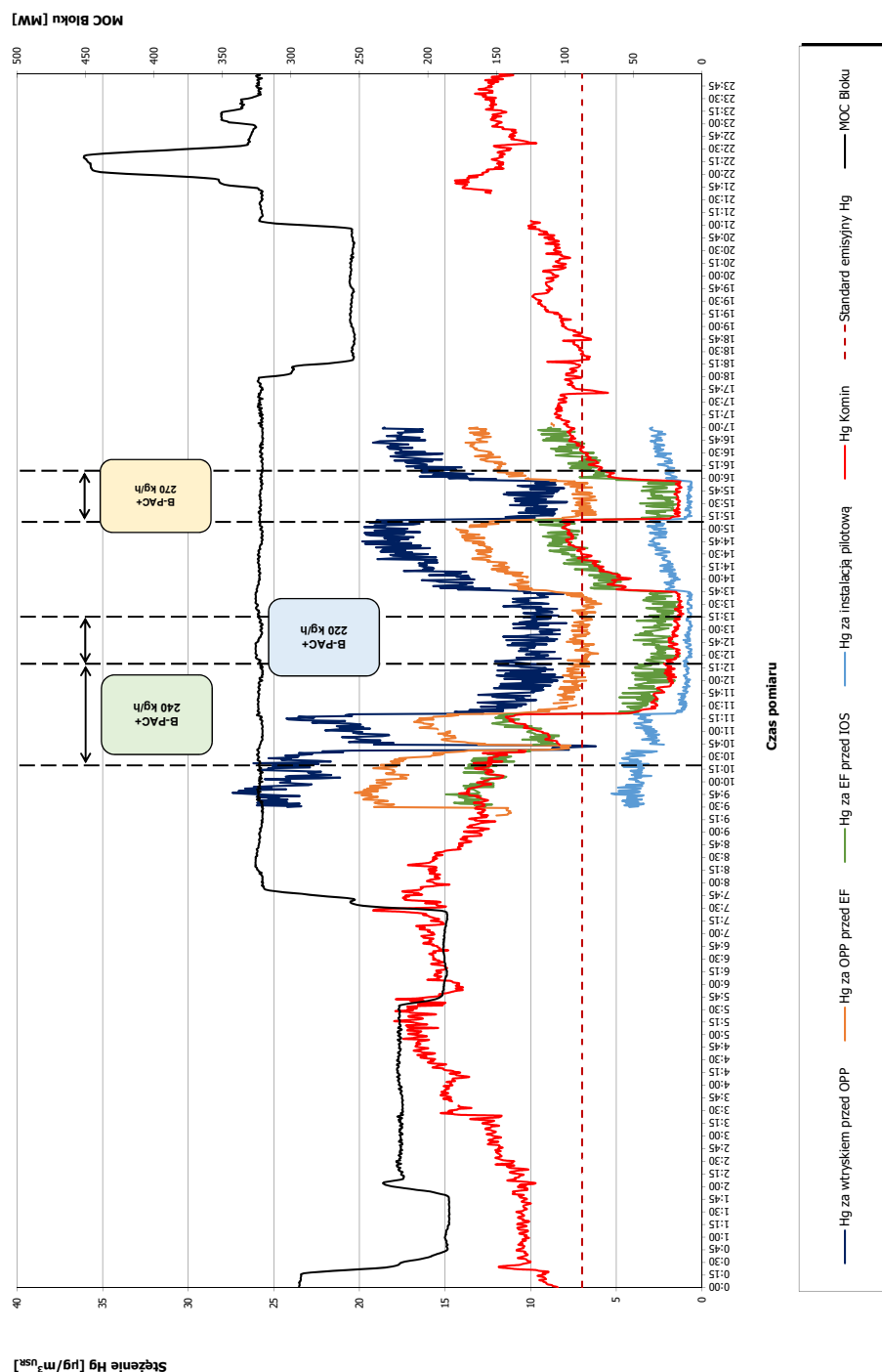
Rys. 4.13. Zależności dawki od redukcji wyrażonej w $\mu\text{gHg}/\text{kg}$ przeliczone na 6% tlenu dla węgla aktywnego B-PAC+



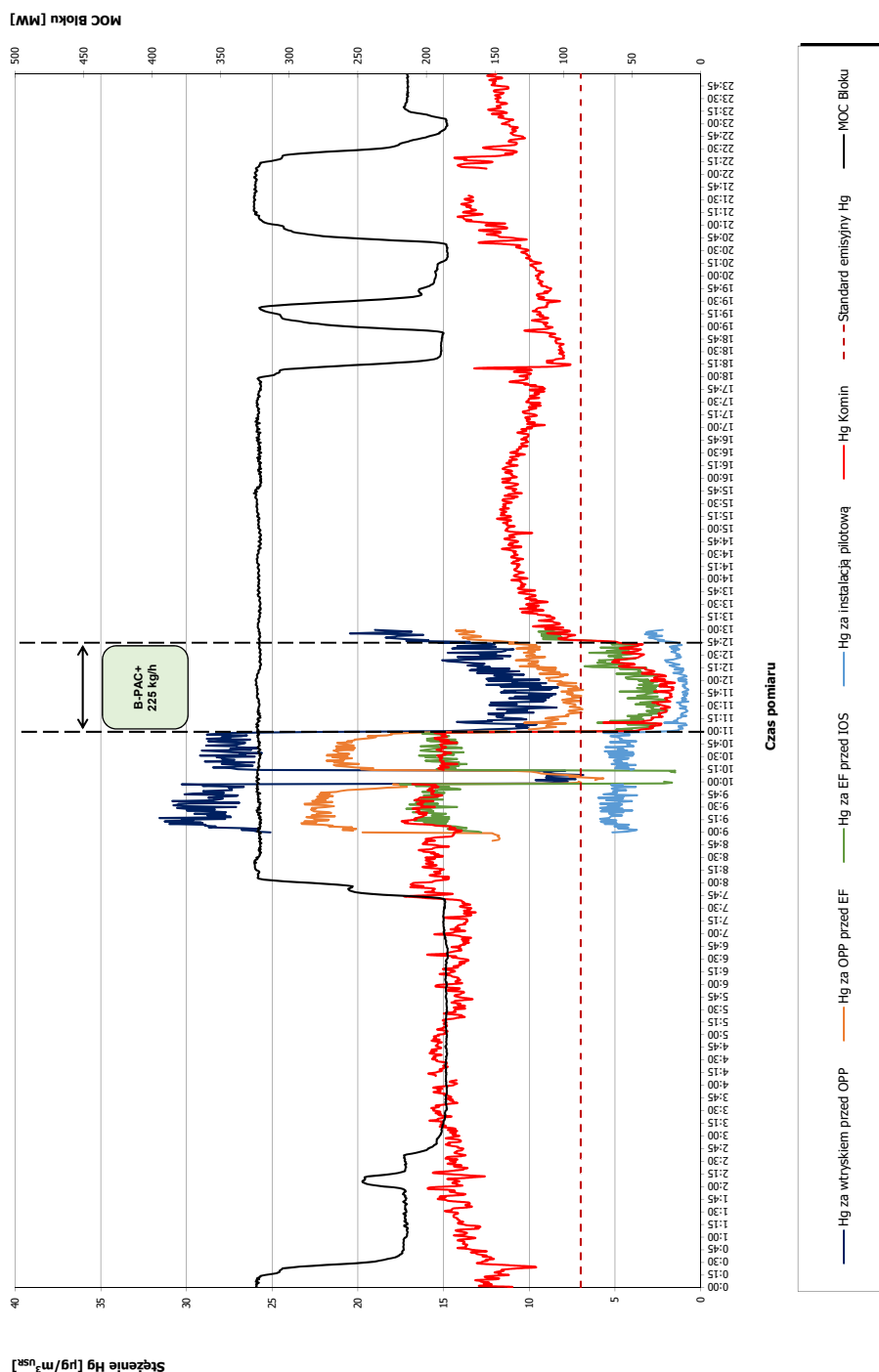
Rys. 4.14. Graficzne przedstawienie wyników pomiarów stężenia Hg w warunkach umownych spalin suchych przy $O_2 = 6\%$ w przekrojach pomiarowych: B, C, D, E, F (patrz rysunek 4.10) w zależności od ilości dozowanego węgla B-PAC+, testowana konfiguracja 1



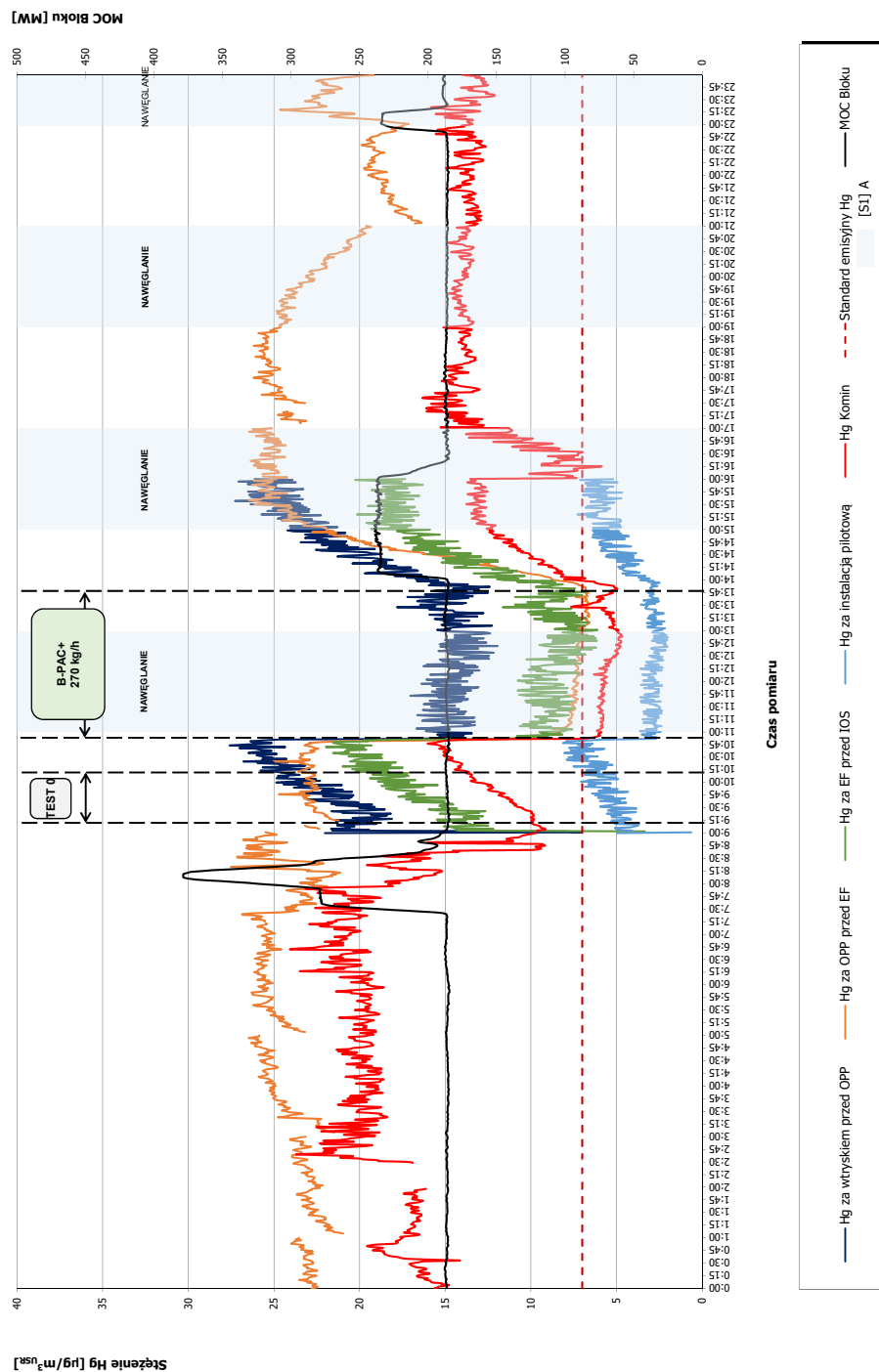
Rys. 4.15. Graficzne przedstawienie wyników pomiarów stężenia Hg w warunkach umownych spalin suchych przy $O_2 = 6\%$ w przekrojach pomiarowych: B, C, D, E, F (patrz rysunek 4.10) w zależności od ilości dozowanego węgla B-PAC+, testowana konfiguracja 2



Rys. 4.16. Graficzne przedstawienie wyników pomiarów stężenia Hg w warunkach umownych spalin suchych przy $O_2 = 6\%$ w przekrojach pomiarowych: B, C, D, E, F (patrz rysunek 4.10) w zależności od ilości dozowanego węgla B-PAC+, testowana konfiguracja 3

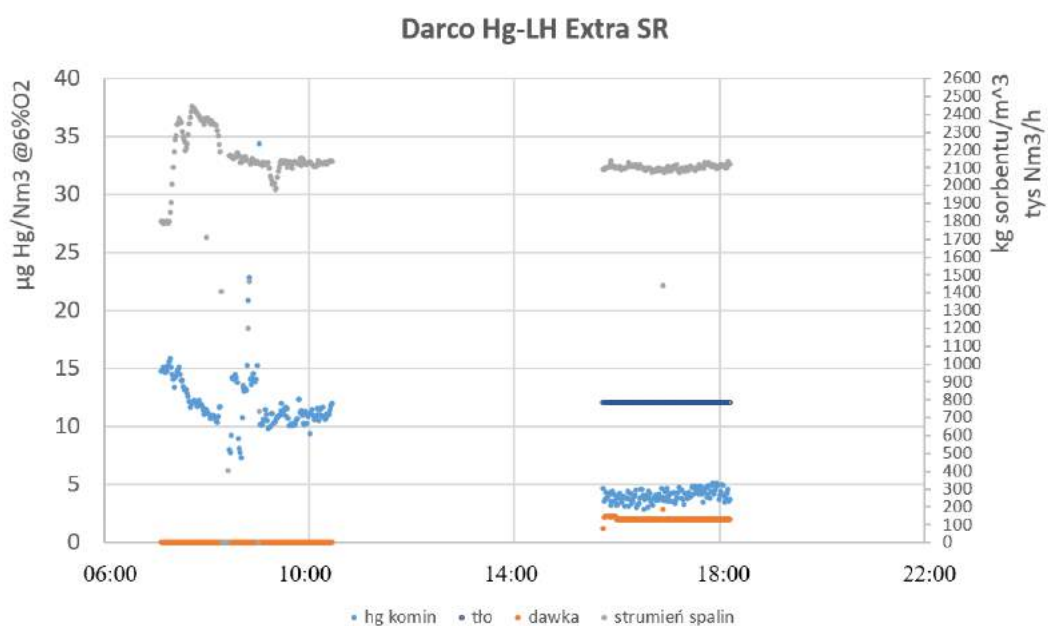


Rys. 4.17. Graficzne przedstawienie wyników pomiarów stężenia Hg w warunkach umownych spalin suchych przy $O_2 = 6\%$ w przekrojach pomiarowych: B, C, D, E, F (patrz rysunek 4.10) w zależności od ilości dozowanego węgla B-PAC+, testowana konfiguracja 4

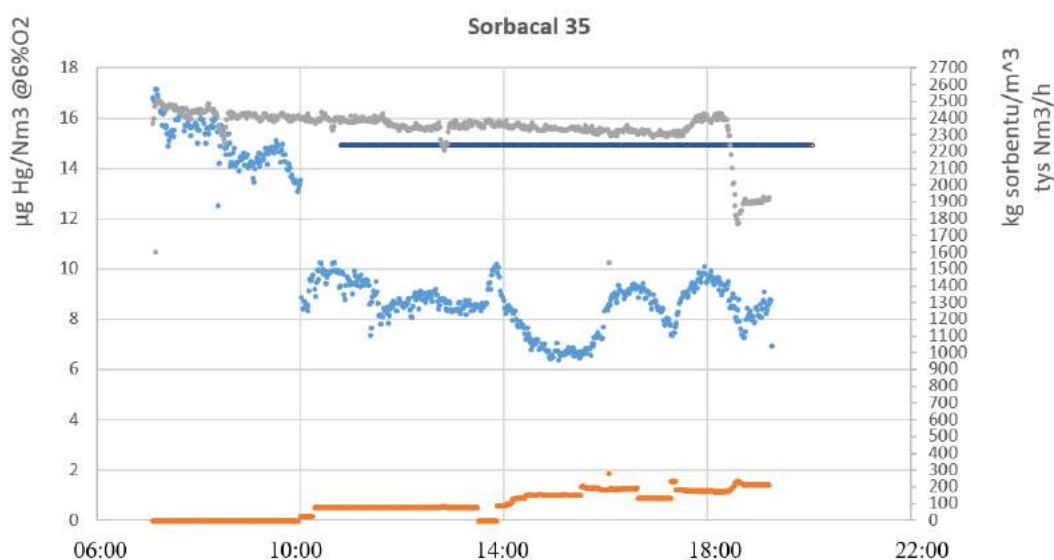


Rys. 4.18. Graficzne przedstawienie wyników pomiarów stężenia Hg w warunkach umownych spalin suchych przy $\text{O}_2 = 6\%$ w przekrojach pomiarowych: B, C, D, E, F (patrz rysunek 4.10) w zależności od ilości dozowanego węgla B-PAC+, testowana konfiguracja 5

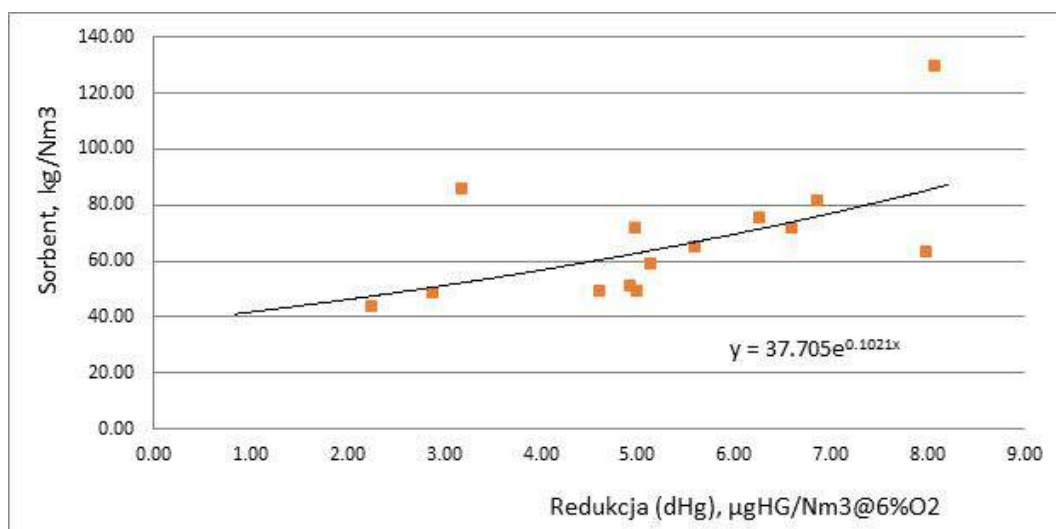
Wyniki pomiarów dla sorbentu **Darco Hg-LH Extra SR** przedstawiono na rysunku 4.19 natomiast dla sorbentu **Sorbacal 35** na rysunku 4.20. Rysunki 4.21, 4.22 przedstawiają zależność dawki sorbentu od redukcji wyrażonej w $\mu\text{g}_{\text{Hg}}/\text{kg}$ przeliczone na 6% tlenu (dHg oznacza różnicę stężenia tła i podczas dozowania) odpowiednio dla **Darco Hg-LH Extra SR** oraz **Sorbacal 35**.



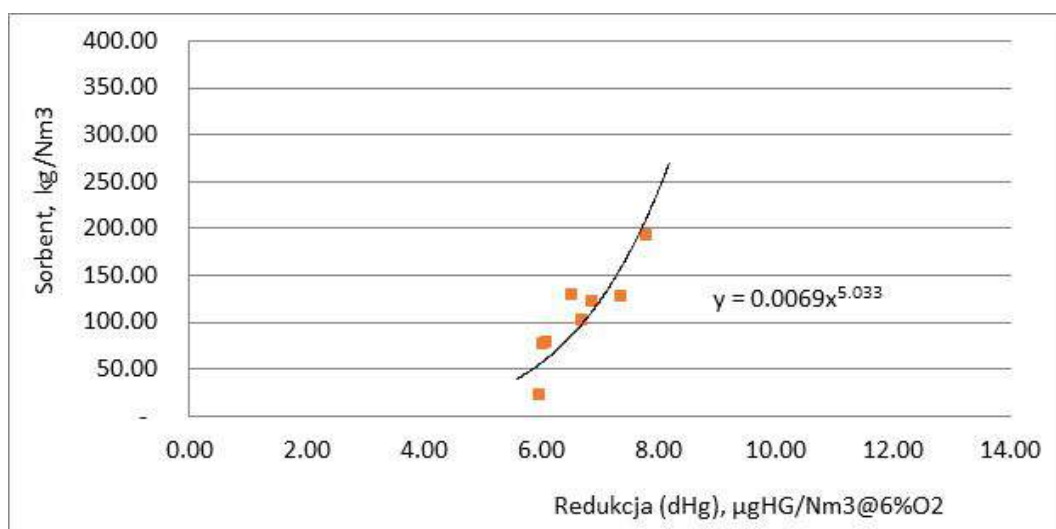
Rys. 4.19. Seria pomiarowa z wykorzystaniem węgla aktywowanego Darco Hg-LH Extra SR



Rys. 4.20. Seria pomiarowa z wykorzystaniem węgla aktywowanego Sorbacal 35



Rys. 4.21. Zależności dawki od redukcji wyrażonej w $\mu\text{gHg}/\text{Nm}^3$ przeliczone na 6% tlenu dla węgla aktywnego DARCO HG-LH EXTRA SR



Rys. 4.22. Zależności dawki od redukcji wyrażonej w $\mu\text{gHg}/\text{Nm}^3$ przeliczone na 6% tlenu dla węgla aktywnego Sorbocal 35

Na podstawie przeprowadzonych badań można wywnioskować, iż **Sorbacal 35** może być stosowany wyłącznie w wąskim przedziale redukcji. Wykazuje on skuteczność w usuwaniu około 5 do 8 $\mu\text{g}_{\text{Hg}}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$, co wymaga stosowania jego dużych ilości (do 200 kg/MNm^3). Zastosowanie wyższej dawki nie spowodowało znaczącego polepszenia skuteczności redukcji z wykorzystaniem tego sorbentu. Aby uszeregować badane materiały wyznaczono skuteczność względną – czyli odniesioną do **B-PAC+** jako, że ten sorbent wykazał się najlepszą skutecznością. W tym celu założono wyjściową zawartość rtęci w spalinach na poziomie 12 $\mu\text{g}_{\text{Hg}}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$, oraz 70% redukcji tj. do poziomu 3.6 $\mu\text{g}_{\text{Hg}}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$. Porównując dawki potrzebne do osiągnięcia takiego samego poziomu redukcji (przyjmując że zakładaną ilość **B-PAC+** to 55.7 $\text{kg}/\text{MNm}^3_{\text{USR}}$), w tabeli 4.2 przedstawiono procentową zależność ilości pozostałych sorbentów.

Tabela 4.2

Zapotrzebowanie na sorbent w odniesieniu do skuteczności **B-PAC+**

Sorbent	Zapotrzebowanie sorbentu w odniesieniu do B-PAC+ , %
B-PAC+	100
Darco Hg-LH Extra SR	160
Sorbacal 35	605

W powyższych danych nie zestawiono sorbentów mineralnych (Haloizytu), sorbentu wapiennego Sorbacal HS i jego mieszanki z Haloizytem, gdyż pomiary nie pokazały zakładanej skuteczności redukcji Hg, co przyczyniło się do braku możliwości ustalenia koniecznej korelacji. Tabela wskazuje, że spośród przetestowanych materiałów, te które mogą być brane pod uwagę do zastosowania w omawianych warunkach to B-PAC+, DARCO HG-LH EXTRA SR oraz Sorbacal 35.

4.2. Analiza skuteczności dozowania soli bromu

W ramach prowadzonych testów przeprowadzono również dozowanie soli bromu (NaBr, CaBr₂). Wybranim miejscem lokalizacji instalacji pilotażowej była wieża przesyłowa galerii nawęglania, rejon luku transportowego. Dozowanie odbywało się bezpośrednio na taśmociąg zasobników węglowych (rys. 4.23). Sole podawane były bezpośrednio ze zbiorników typu mauzer, z wykorzystaniem pompy perystaltycznej dozującej zakładaną ilość soli bezpośrednio na taśmociąg w okresach nawęglania. W ramach testów dozowano dwa roztwory soli bromu, których charakterystykę oraz dawki przedstawiono w tabeli 4.3.



Rys. 4.23. Instalacja dozowania soli bromu.

Tabela 4.3

Sorbenty sypkie zastosowane podczas testów w Elektrowni Pątnów II Sp.

z o.o

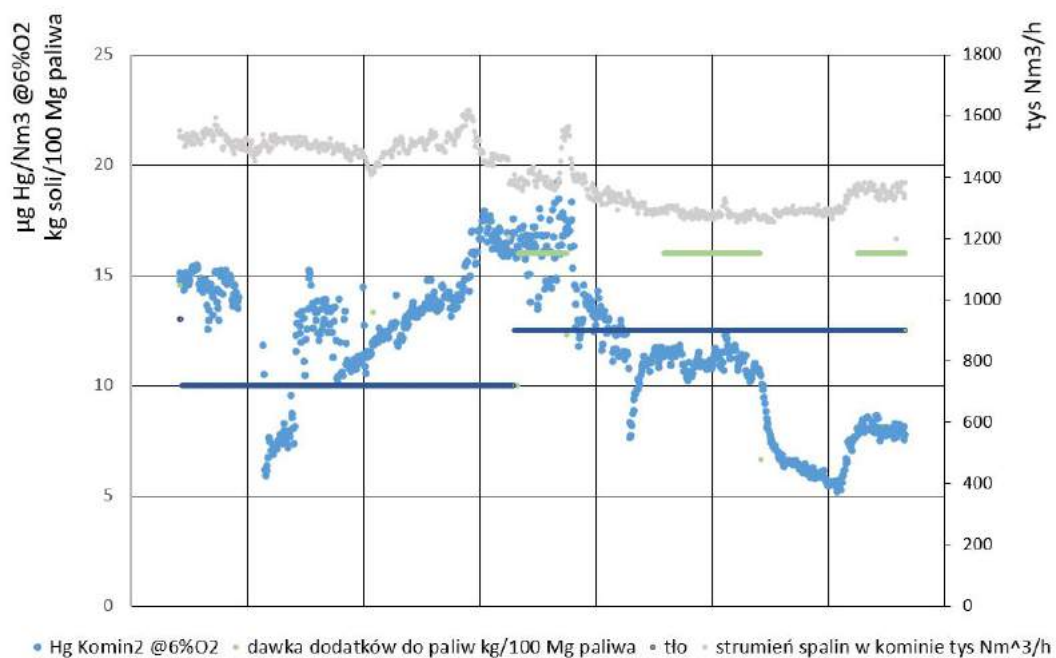
Nazwa handlowa	Producent	Skład	Dawka, kg/100t węgla
Merquel 52	ICL	52% CaBr_2	11-16
Merquel 52	ICL	45% NaBr	11-16

4.2.1. Wyniki badań

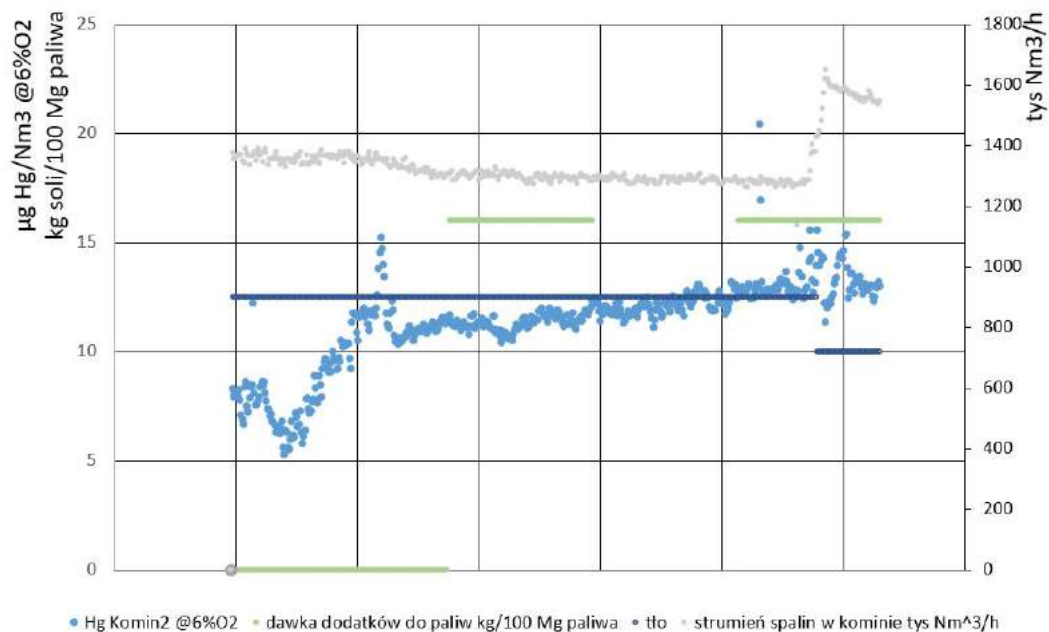
Analiza wyników redukcji rtęci z zastosowaniem soli wymaga uwzględnienia opóźnienia reakcji utleniania w kotle względem czasu podawania. Szacuje się, że węgiel wzbogacony o w/w dodatki spalany był około 6 godzin po okresie ich dozowania. Dodatkowo, poziom odniesienia dla stężenia rtęci w spalinach nie jest tak oczywisty jak w przypadku dozowania sorbentów stałych; długa odpowiedź kotła uniemożliwia regularne wykonywanie pomiarów tła. Reakcje zachodzące w kotle są bardziej złożone od zjawisk w spalinach przepływających przez kanały stąd interpretacja wyników jak i wnioski muszą być poddane wnikliwej analizie.

Wykresy przedstawione na rys. 4.24 – 4.26 przedstawiają testy z wykorzystaniem kolejno: NaBr i CaBr_2 . NaBr zaczęto podawać w godzinach rannych dnia 01.08.2018, pierwsze rezultaty otrzymano natomiast około godziny 9:40 w dniu 02.08.2018, gdzie zauważono mniejsze stężenia niż w wyznaczonym tle rtęci względem typowych dla danej mocy stężeń. Po trzygodzinnej przerwie w podawaniu soli poziom rtęci w spalinach powrócił do poziomu odniesienia, co jest widoczne na rys. 4.26. Wyniki z 24 h pomiaru przedstawiono na rys. 4.27 oraz 4.28 odpowiednio dla NaBr oraz CaBr_2 . Jedyne uchwycony

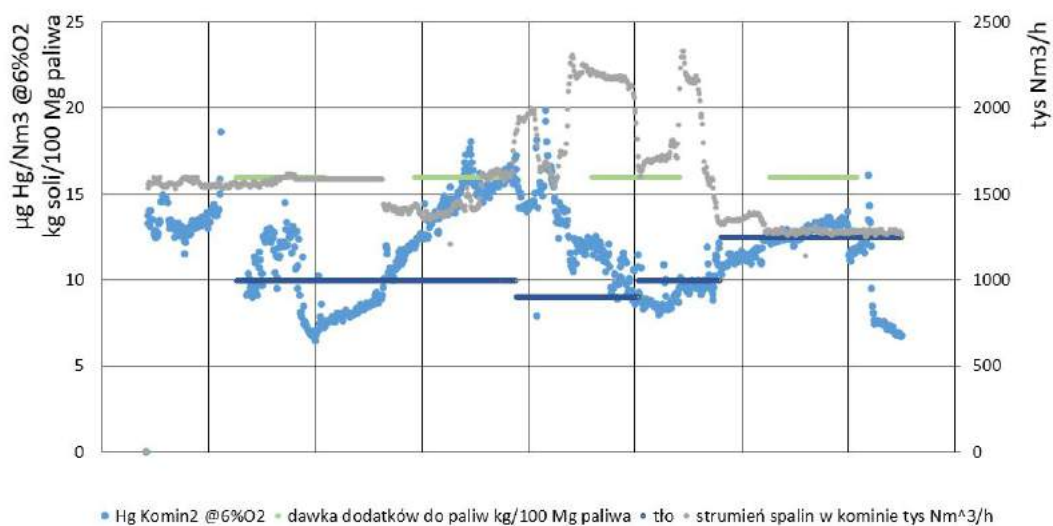
moment pomiarów, w którym osiągnięto limit $7 \mu\text{g}_{\text{Hg}}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$ uzyskano dla spadku ilości rtęci w spalinach do $15 \mu\text{g}_{\text{Hg}}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$, co można zauważyć na przekroju pomiarowych przed OPP (w tym dniu nie dozowano żadnych sorbentów stałych).



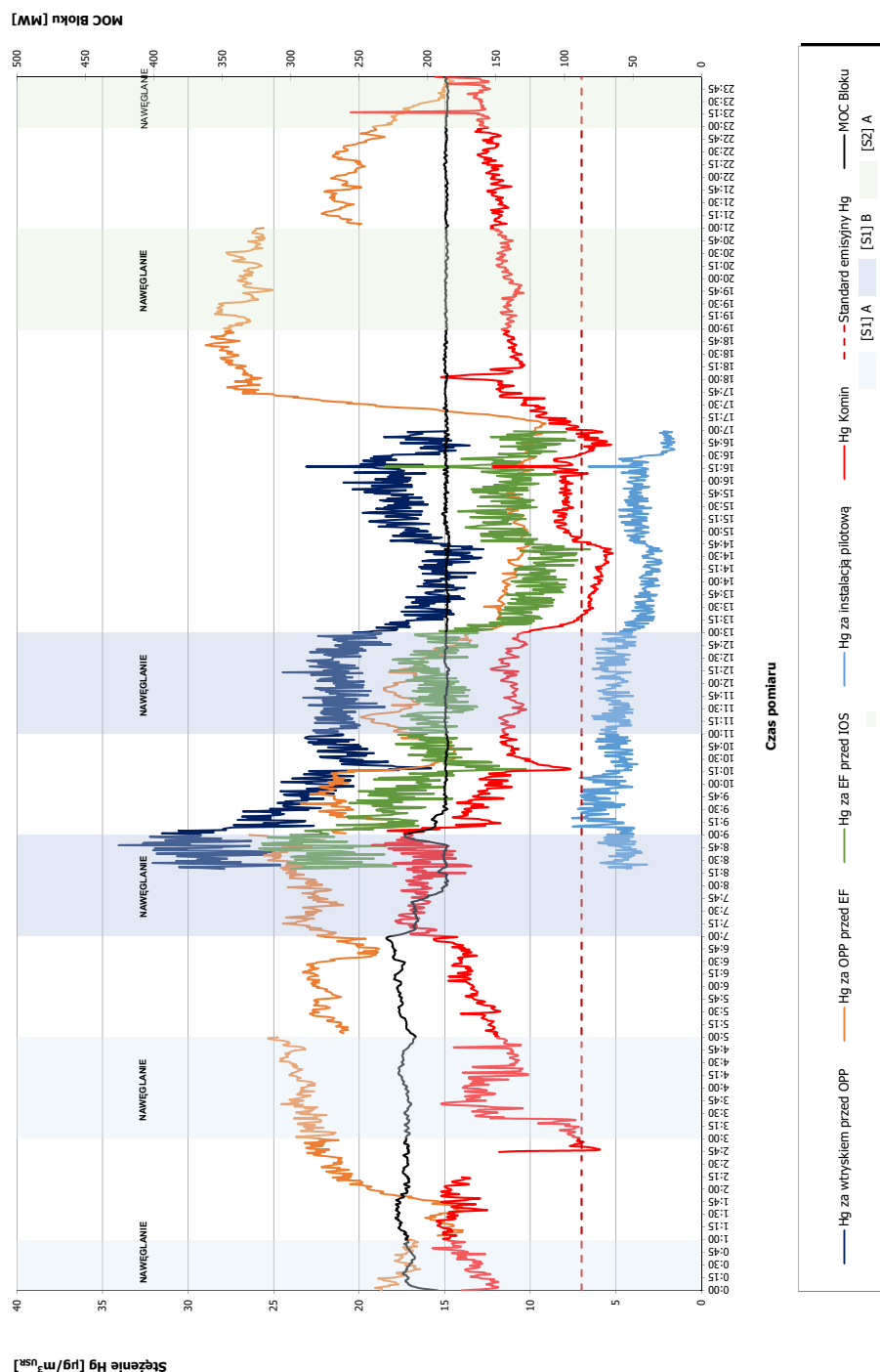
Rys. 4.24. Przebieg wybranych wartości mierzonych podczas testu NaBr



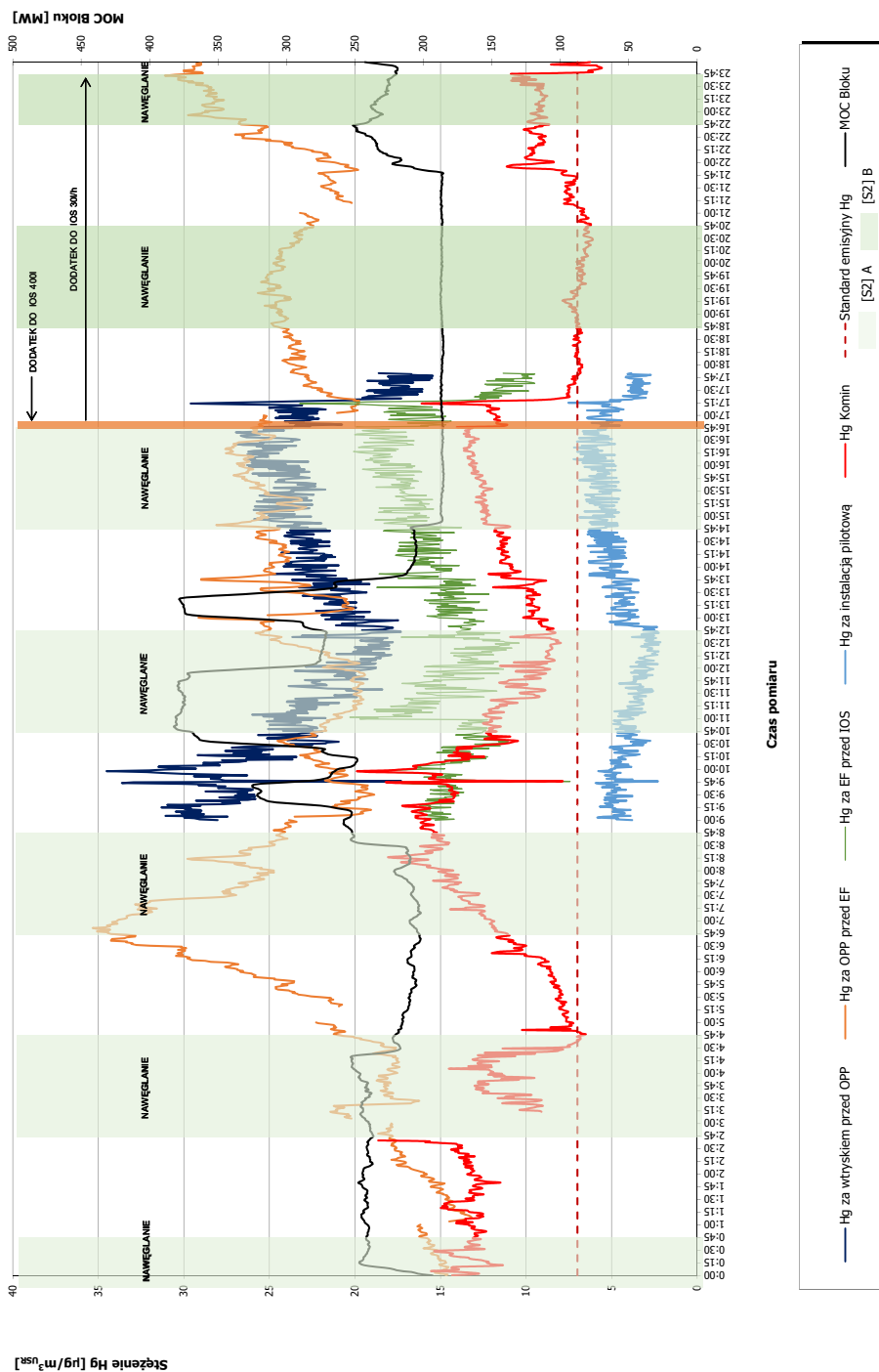
Rys. 4.25. Przebieg wybranych wartości mierzonych podczas testu CaBr₂, test 1



Rys. 4.26. Przebieg wybranych wartości mierzonych podczas testu CaBr₂, test 2



Rys. 4.27. Graficzne przedstawienie wyników pomiarów stężenia Hg w warunkach umownych spalin suchych przy $\text{O}_2 = 6\%$ w przekrojach pomiarowych, NaBr₂



Rys. 4.28. Graficzne przedstawienie wyników pomiarów stężenia Hg w warunkach umownych spalin suchych przy $\text{O}_2 = 6\%$ w przekrojach pomiarowych, NaBr_2

4.3. Porównanie skuteczności przetestowanych technologii

Testy wykonane w Elektrowni Pątnów II dotyczyły czterech wybranych technologii ograniczenia emisji rtęci do powietrza pod względem skuteczności analizowanych technologii. Najlepsze redukcje spośród testowanych sorbentów węglowych osiągnięto z wykorzystaniem węgla aktywowanych **B-PAC+** oraz **Darco Hg-LH Extra SR**. Bardzo dobry efekt redukcji uzyskano również dla technologii modułów polimerowych firmy GORE, które została omówiona w poprzednim rozdziale. Spośród pozostałych sorbentów zadowalającą skutecznością charakteryzował się również **Sorbacal35**. Jednakże uzyskanie w tym wypadku takich samych rezultatów w zakresie redukcji co dla w/w węgla wiąże się z zastosowaniem wyższych dawek. Wyniki w zakresie uzyskanych poziomów redukcji z wykorzystaniem tych sorbentów przedstawiono w tabeli 4.4. Podzielono je względem redukcji uzyskanej dzięki sorbentom, jak i hybrydowemu połączeniu z modułami GORE. W zależności od zastosowanego sorbentu oraz od tła emisji Hg w danym dniu uzyskiwana redukcja dodatkowa na modułach polimerowych kształtowała się następująco:

- dla B-PAC+ od 5 do 17.3 punktów procentowych,
- dla Darco Hg-LH Extra SR od 3 do 17.3 punktów procentowych,
- dla Sorbacal35 od 14,5 do 28.9 punktów procentowych.

Efektywność technologii dozowania i technologii hybrydowej jest zależna od dozowanej dawki, przy czym zmienia się tylko w określonym zakresie. Po osiągnięciu maksymalnej wartości pozostaje stała, pomimo zwiększenia ilości sorbentu. Świadczy to o konieczności dokładnego określenia poziomu dawki w celu zminimalizowania kosztów eksploatacyjnych instalacji. Dane te potwierdzają również przygotowane w wcześniejszej części pracy korelacje efektywności redukcji od ilości dozowanych sorbentów. Proporcjonalnie zmienia się też efektywność technologii hybrydowej, ze względu na stałą efektywność modułów GORE wynikającą z ich właściwości absorpcyjnych. Do pełnego nasycenia wymagany jest okres ok. 10 lat.

Uzyskane poziomy emisji rtęci całkowitej w spalinach są znacznie niższe niż zakładane ($7 \mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$), jednakże należy w tym miejscu zwrócić uwagę, iż w instalacji pilotażowej zamontowane było 6 warstw modułów GORE. Dalsza optymalizacja technologii, w tym ograniczenie ilości warstw do max. 2–3 oraz dobranie odpowiednich dawek sorbentów, pozwoli na osiągnięcie wymaganych limitów przy uwzględnieniu kosztów operacyjnych instalacji.

Analizując hybrydową współpracę sorbentów i technologii GORE, zestawiono redukcje procentowe obliczone na podstawie pomiarów w kilku przekrojach. Ze względu na bardzo niskie wartości emisji rtęci mierzonej za instalacją pilotażową GORE – mieszczące się

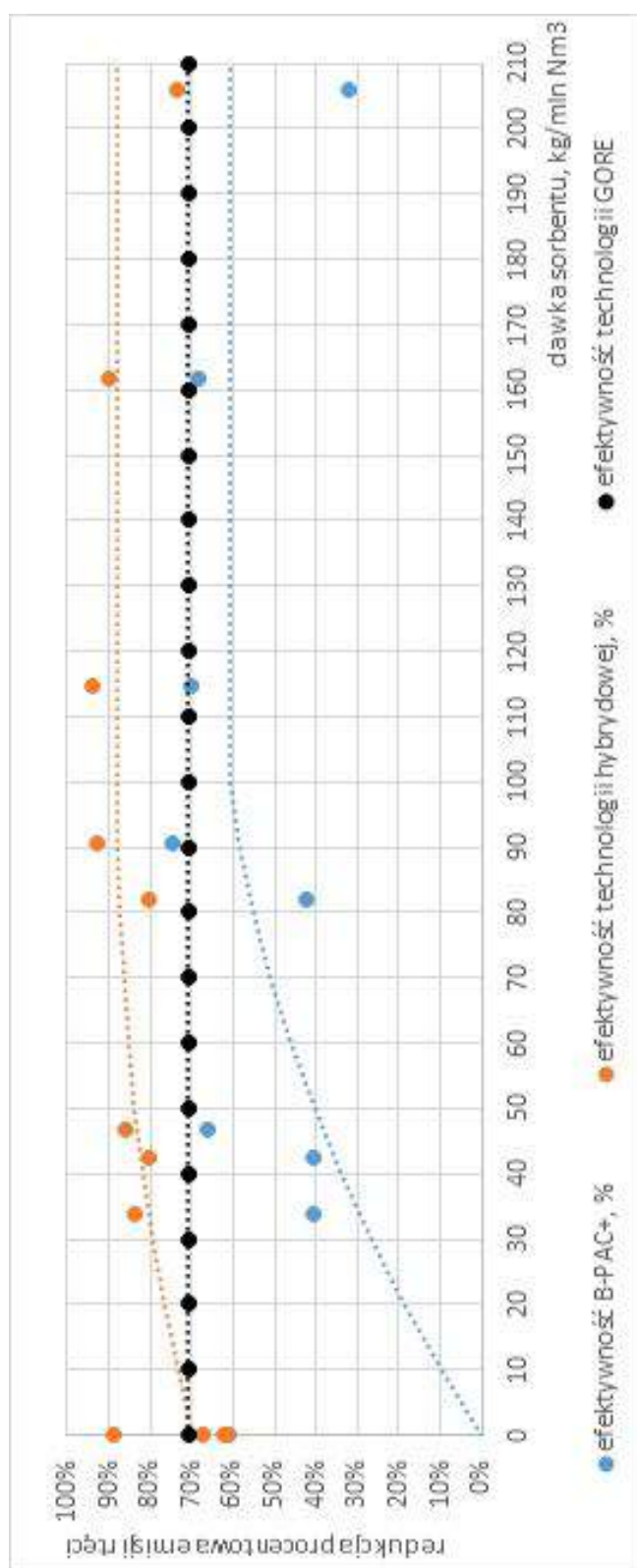
zwykle w zakresie błędu pomiarowego analizatora, oraz brak wiarygodnego punktu odniesienia do obliczenia efektu pracy modułów – efektywność tej technologii wyznaczono na podstawie pomiarów ciągłych przeprowadzonych w pierwszym etapie testów polegających na pomiarze stężenia rtęci bezpośrednio przed i za instalacją pilotażową w sposób ciągły. Wówczas wartości emisji na dolocie do instalacji były wyższe, gdyż nie stosowano innych technologii redukcji rtęci, utrzymywały się więc na poziomie umożliwiającym skuteczny ich pomiar. Uzyskana wartość (71%) jest niższa niż zakładana przez producenta (około 75%). Pod pojęciem „efektywność technologii hybrydowej” zastosowanym na rysunkach 4.29, 4.30 rozumie się redukcję całkowitą uwzględniającą także redukcję pierwotną (na popiele i w absorberze).

W przypadku dozowania soli bromu uzyskane wyniki jednoznacznie potwierdziły wyższą skuteczność związku NaBr. Utlenianie elementarnej formy rtęci Hg^0 do formy Hg^{2+} przez bromki spowodowało wzrost skuteczności usuwania rtęci na popiele lotnym w postaci Hg^p . Dozowanie wyższej dawki w tym zakresie nie pogłębiło redukcji. Wyższa reaktywność soli NaBr w stosunku od $CaBr_2$ związana jest z chemizmem reakcji zachodzących w kotle. Jednakże określenie potencjalnych przyczyn, które wyjaśniałyby wyższą reaktywność tego związku, wymaga dodatkowych testów poświęconych wyłącznie tym zagadnieniom. Uzyskane wartości redukcji rtęci w przypadku NaBr osiągnięto na poziomie do $16 \mu g/Nm^3_{USR}$, co można uznać za wysoki poziom redukcji. Stosowanie dodatków do paliw wiąże się z wzmożeniem niekorzystnych zjawisk zachodzących w kotle. Większa ilość zasad i metali ziem alkalicznych powoduje zwiększenie powstawania w kotle związków o niskiej temperaturze mięknięcia i topnienia, co powoduje intensywniejsze obrastanie i zużłowanie. Ponadto brom zawarty w solach może intensyfikować zjawiska korozyjne.

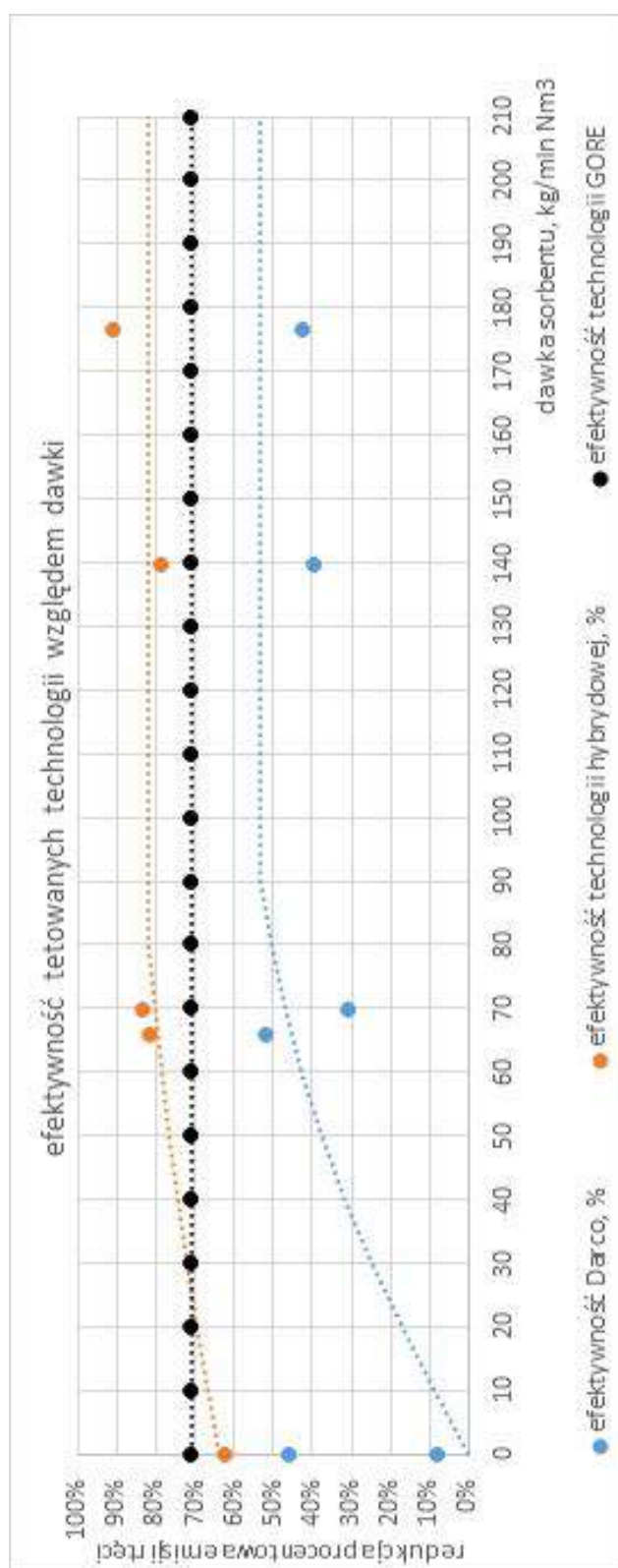
Tabela 4.4

Wartości redukcji Hg w odniesieniu do zadanej dawki dla wybranych sorbentów

Lp.	Sorbent	Paramenty	Serie pomiarowe				
1.	B-PAC+	Dawki [mg/Nm ³]	42.29	46.64	90.68	114.72	161.63
1.	B-PAC+	Dawki [kg/h]	100.00	110.00	220.00	270.00	370.00
1.	B-PAC+	Redukcja (APC). %	75.88	86.06	86.52	86.12	87.20
1.	B-PAC+	Redukcja (hybryda). %	93.15	89.57	94.39	95.27	92.26
1.	B-PAC+	Emisja Hg. $\mu\text{g}/\text{Nm}^3\text{USR}$	3.45	2.68	1.24	1.10	1.35
2.	Darco	Dawki [mg/Nm ³]	49.19	65.87	132.83	139.47	176.68
2.	Darco	Dawki [kg/h]	95.00	155.00	260.00	310.00	410.00
2.	Darco	Redukcja (APC). %	74.70	71.29	84.38	76.00	75.88
2.	Darco	Redukcja (hybryda). %	86.14	85.89	92.93	78.95	93.15
2.	Darco	Emisja Hg. $\mu\text{g}/\text{Nm}^3\text{USR}$	2.55	2.89	2.09	3.43	1.32
3.	Sorbacal	Dawki [mg/Nm ³]	76.28	149.56	188.64	192.46	
3.	Sorbacal	Dawki [kg/h]	180.00	350.00	410.00	445.00	
3.	Sorbacal	Redukcja (APC). %	62.31	71.07	58.53	53.45	
3.	Sorbacal	Redukcja (hybryda). %	76.77	86.49	83.75	82.31	
3.	Sorbacal	Emisja Hg. $\mu\text{g}/\text{Nm}^3\text{USR}$	5.69	3.18	3.36	3.41	



Rys. 4.29. Efektywność testowanych technologii względem dawki - GORE/B-PAC+



Rys. 4.30. Efektywność testowanych technologii względem dawki - GORE/Darco

4.4. Model redukcji rtęci sorbentem

Modelowanie procesu wychwytu rtęci przez węgiel aktywny wymaga zdefiniowania warunków adsorpcji rtęci na ziarnie węgla i ewentualnie jej dyfuzji w głąb ziarna. Literatura zawiera opis szeregu modeli wykorzystanych do modelowania tego zjawiska. Modele te różnią się stopniem skomplikowania oraz zestawem wymaganych parametrów. Najważniejszymi z nich są: (i) dyfuzyjny model Fick'a, (ii) aproksymacyjny model liniowy, (iii) model kinetyczny pseudo drugiego rzędu, (iv) model Elovicha. Poprawne działanie któregokolwiek z modeli wymaga zdefiniowania od minimum jednego do kilku parametrów. Parametry te związane są z cząstkami węgla aktywnego (średnica, porowatość) czy też dotyczą przebiegu samego procesu (czas kontaktu gaz-cząstka). Jako, że najczęściej nie są one znane, to kalibracja wybranego modelu odbywa się poprzez przeprowadzenie eksperymentu. Minimalizując różnicę w adsorpcji pomiędzy pomiarem a zaproponowanymi modelami można stwierdzić, który/które z nich nadają się do opisu konkretnego procesu oraz dobrać współczynniki w modelu.

4.4.1. Model dyfuzyjny Fick'a

Za szybkość adsorpcji rtęci w węglu aktywnym odpowiadają: wymiana masy między gazem a cząstką węgla oraz dyfuzja rtęci do środka cząstki. Za całkowitą szybkość zawsze odpowiada wolniejszy z tych dwóch procesów. W sytuacji kiedy ograniczeniem jest dyfuzja rtęci do wnętrza cząstki węgla najprostszym modelem opisującym to zjawisko stanowi model dyfuzyjny Fick'a. W tym przypadku najczęściej przyjmuje się, że proces dyfuzji zachodzi wewnątrz sferycznej jednorodnej cząstki. Model procesu dyfuzji, zarówno w porach występujących w cząstce węgla jak i w samym węglu aktywnym, wyprowadzany jest z prawa Ficka. Główną cechą modelu jest niezależność współczynnika dyfuzji od stopnia zajętości powierzchni cząstki przez rtęć. Takie podejście znajduje potwierdzenie tylko dla układów znajdujących się w stanie równowagi termodynamicznej [14, 15]. Kinetykę dyfuzji można określić jako

$$\text{Hg}_\tau^0 = \text{Hg}_0^0 \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_e \tau}{D_p^2}\right) \right] \quad (4.1)$$

gdzie Hg_τ^0 (ng/mg) to wychwyty rtęci w czasie τ , Hg_0^0 (ng/mg) wychwyty w stanie równowagi, D_e to efektywna stała dyfuzji, a D_p to średnica cząstki węgla. Jako, że kolejne wyrażenia sumy dzielone są przez n^2 , zazwyczaj sumuje się kilka pierwszych składników. Obecny w równaniu efektywny współczynnik dyfuzji definiuje się jako

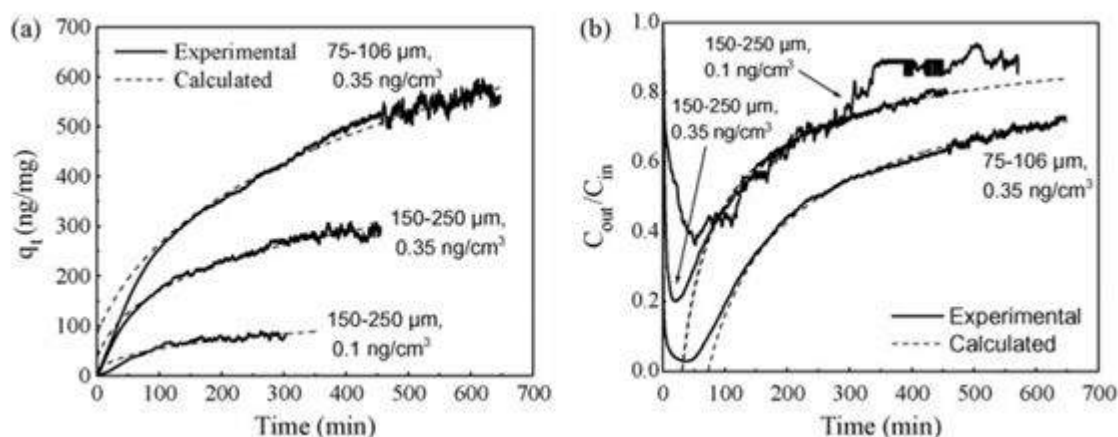
$$D_e = \frac{\varepsilon_p}{\gamma} \frac{1}{\frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_m}} \quad (4.2)$$

gdzie ε_p stopień porowatości cząstki, γ współczynnik krętości porów, D_k i D_m to współczynniki dyfuzji: Knudsena i molekularny. Dwa pierwsze parametry zależą od cząstek węgla. Dla produktów komercyjnych powinny zostać zdefiniowane przez producenta lub wyznaczone eksperymentalnie. Współczynnik dyfuzji Knudsena opisuje równanie

$$D_k = 9700d_p \frac{T}{M_{Hg}} \cdot 0.5 \quad (4.3)$$

gdzie d_p to średnica porów, T temperatura a M_{Hg} masa molowa rtęci. Współczynnik dyfuzji molekularnej wyznacza się zaś w oparciu o liczby kryterialne Reynoldsa i Schmidta zgodnie z analogią między wymianą ciepła i masy.

Problem najczęściej pojawia się, gdy brakuje danych odnośnie współczynnika dyfuzji, porowatości cząstek węgla i ich wielkości. Wtedy najlepszą drogą do wykalibrowania modelu poprzez w/w parametry prowadzi przez pomiar. Dla znanych wartości redukcji rtęci z pomiarów metodą najmniejszych kwadratów dopasowuje się wartość De/Rp^2 . Model taki potrafi dość dobrze oddać rzeczywistość dla znacznych wartości koncentracji rtęci w cząstce, co odpowiada długiemu czasowi kontaktu cząstki z rtęcią. Taką sytuację obserwuje się zazwyczaj dla adsorpcji w złożu. Niestety w przypadku wtrysku węgla aktywnego czas ekspozycji cząstek na rtęć jest raczej mały a i koncentracja rtęci w cząstce nie osiąga pod koniec procesu znacznych wartości. W przypadku wtrysku za proces dyfuzji odpowiada raczej wymiana masy i stąd predykcja redukcji jest ograniczona.



Rys. 4.31. Porównanie wyników eksperymentu i modelu dyfuzyjnego. Wychwył rtęci w czasie (a), oraz stosunek koncentracji rtęci na wylocie do tej na wlocie (b) [65]

Jak widać na rysunku 4.31 zgodność modelu z pomiarami jest dobra. W zależności od pomiaru różnica waha się pomiędzy 3.8% a 8.0%, przy czym wyższa odchyłka jest dla przypadku o niskiej początkowej zawartości rtęci w węglu aktywnym [65].

4.4.2. Model Elovicha

Oprócz modelu kinetyki adsorpcji Langmuir'a, model Elovich'a to kolejne podejście bazujące na zdolności adsorpcyjnej adsorbentów opisujące kinetykę chemisorpcji gazu na ciałach stałych. Model oparty na równaniu Elovich'a sprawdza się w układach, gdzie równowaga między fazą gazową a zaadsorbowaną opisana jest empirycznym równaniem Temkina [72]

$$Hg_0^0 = \frac{RT}{b} \ln(aC_{Hg_0}) \quad (4.4)$$

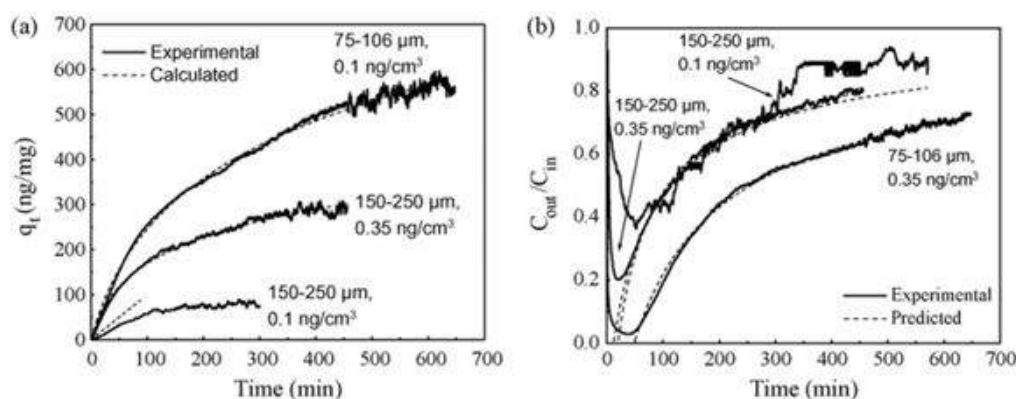
gdzie b to stała desorpcji ($g/\mu g$), a stała opisująca początkową szybkość adsorpcji ($\mu g \cdot (g \cdot \min^{-0.5})^{-1}$), C_{Hg_0} koncentrację rtęci w gazie w stanie równowagi. Równanie modelu Elovich'a jest równaniem wykładniczym w postaci [83]

$$\frac{dHg_\tau^0}{d\tau} = a \exp(-bHg_\tau^0) \quad (4.5)$$

po całkowaniu w zdefiniowanym przedziale i zadaniu warunku początkowego gdzie adsorpcja wynosi zero ($\tau = 0$; $Hg_\tau^0 = 0$) otrzymujemy

$$Hg_\tau^0 = \frac{1}{b} \ln(\tau + \tau_0) - \frac{1}{b} \tau_0 \quad (4.6)$$

gdzie $\tau_0 = 1/(a \cdot b)$. Model ten wymaga wyznaczenia dwóch stałych a oraz b , co powoduje, że jest on w stanie lepiej aproksymować rzeczywiste zachowanie się cząstki węgla w czasie adsorpcji.



Rys. 4.32. Porównanie wyników eksperymentu i modelu dyfuzyjnego. Wychwyt rtęci w czasie (a), oraz stosunek koncentracji rtęci na wylocie do tej na wlocie (b) [65]

Jak widać na rysunku 4.32 zgodność modelu z pomiarami jest bardzo dobra. W zależności od pomiaru różnica waha się pomiędzy 1.7% a 6%, przy czym wyższa odchyłka jest dla przypadku o niskiej początkowej zawartości rtęci w węglu aktywnym. Dopasowanie modelu jest lepsze niż w przypadku modeli: dyfuzyjnego i pierwszego rzędu i nieco gorsze niż dla modelu drugiego rzędu [65].

4.4.3. Aproksymacyjny model liniowy pseudo pierwszego rzędu

Adsorpcja gazowego Hg^0 do węgla aktywowanego może uznana za wymianę masy pseudo-pierwszego rzędu pomiędzy gazem a ciałem stałym. Liniowe przybliżenie wymuszenia otrzymujemy się poprzez jego wyrażenie różnicą stężeń rtęci. W modelu pierwszego rzędu adsorpcja opisana jest równaniem

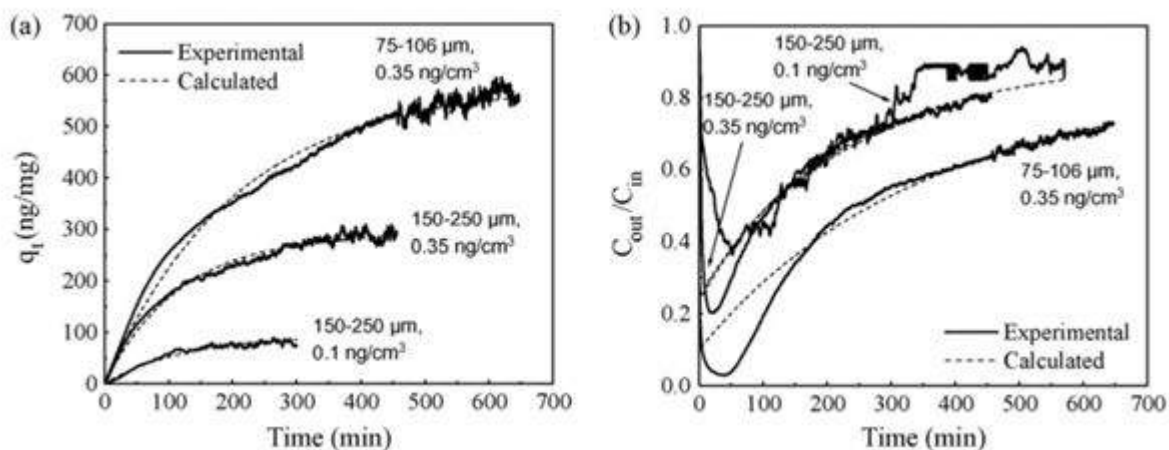
$$\frac{dHg_{\tau}^0}{d\tau} = k_1 (Hg_0^0 - Hg_{\tau}^0) \quad (4.7)$$

gdzie k_1 to stała szybkości reakcji pierwszego rzędu. Przekształcając powyższe równanie tak, aby otrzymać wychwyty rtęci dla danej chwili czasu otrzymujemy

$$Hg_{\tau}^0 = Hg_0^0 [1 - \exp -k_1 \cdot \tau] \quad (4.8)$$

Tak zdefiniowany model może dokładnie opisywać nieliniowe stężenie równowagowe tylko wtedy, gdy wymiana masy pomiędzy cząstką a gazem kontroluje przebieg procesu adsorpcji. Jest on z powodzeniem stosowany jako aproksymacja modeli nieliniowych dla adsorpcji w cząstkach porowatych lub przy dyfuzji powierzchniowej [42]. Główną zaletą modelu jest jego uproszczona formuła, która sprawdza się bardzo dobrze dla procesów w których nie zachodzą reakcje. Dodatkowo w modelu brak rozróżnienia pomiędzy fazą zaadsorbowaną i dyfundującą w głąb cząstki, co najczęściej jest istotne w przypadku adsorpcji w cząstkach porowatych. Zwraca uwagę postać modelu opisywanego równaniem (4.7), które ma bardzo podobną formę do równania (4.1) zapisanego dla jednego tylko składnika sumy. To powoduje, że model pseudo-liniowy jest znacznie prostszy i stosuje się go tam, gdzie brakuje danych o parametrach cząstek węgla. W przypadku stosowania tego modelu jedyną niewiadomą do wyznaczenia na drodze eksperymentalnej jest bowiem stała szybkość reakcji (k_1). Stąd też w literaturze można odnaleźć prace wykorzystujące ów model jako przybliżenie bardziej skomplikowanych zjawisk jak reakcje chemiczne, adsorpcja i niestacjonarne zjawisko dyfuzji [19].

Jak widać na rysunku 4.33 zgodność modelu z pomiarami jest dobra. W zależności od pomiaru różnica waha się pomiędzy 3% a 5%, przy czym wyższa odchyłka jest dla przypadku o niskiej początkowej zawartości rtęci w węglu aktywnym. Dopasowanie modelu jest lepsze niż w przypadku modelu dyfuzyjnego [65].



Rys. 4.33. Porównanie wyników eksperymentu i modelu dyfuzyjnego. Wychwyt rtęci w czasie (a), oraz stosunek koncentracji rtęci na wylocie do tej na wlocie (b) [65]

4.4.4. Model kinetyczny pseudo-drugiego rzędu

Podczas gdy model pseudo-pierwszego rzędu jest wykorzystywany zarówno dla opisu wymiany masy wewnątrz i na zewnątrz cząstki węgla aktywnego to już opis kinetyki reakcji zachodzących w porach cząstek jest w tym modelu niemożliwy. Gdy właśnie ten mechanizm stanowi główne ograniczenie całego procesu adsorpcji, konieczne jest wykorzystanie bardziej zaawansowanych modeli. W przypadku modelu kinetycznego pseudo-drugiego rzędu równanie opisujące proces adsorpcji przyjmuje następującą postać

$$\frac{d\text{Hg}_\tau^0}{d\tau} = k_2 (\text{Hg}_0^0 - \text{Hg}_\tau^0)^2 \quad (4.9)$$

gdzie k_2 to stała szybkości reakcji. Przekształcając powyższe równanie można uzyskać zależność na wychwyt rtęci w dla wybranego czasu jako

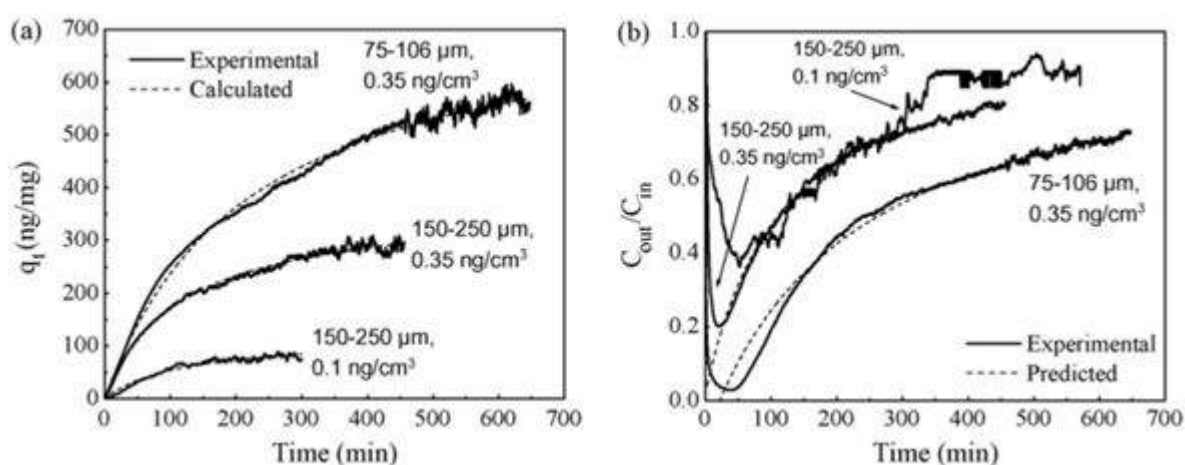
$$\text{Hg}_\tau^0 = \frac{\tau}{\frac{1}{k_2 \text{Hg}_0^{0^2}} + \frac{\tau}{\text{Hg}_0^0}} \quad (4.10)$$

Zasadniczą różnicą w modelu drugiego rzędu w stosunku do pierwszorzędowego jest zależność wychwytu rtęci od stężenia równowagowego także w kwadracie. Poza tym model nie jest zbyt skomplikowany, gdyż opisany jest przy pomocy jednej stałej szybkości reakcji k_2 . Warto zauważyć, że człon $k_2 \text{Hg}_0^{0^2}$ jest zazwyczaj interpretowany jako początkowy strumień adsorpcji. W takim przypadku adsorpcja spełnia równanie Langmuira

$$\frac{d\theta}{d\tau} = k_a(1 - \theta)c_0 - k_d\theta \quad (4.11)$$

gdzie θ oznacza stopień wykorzystanej powierzchni, k_a stała adsorpcji Langmuira ($\text{m}^3/(\text{kg}\cdot\text{s})$), k_d to stała desorpcji Langmuira ($1/\text{s}$), c_0 koncentracja Hg w warstwie przyściennej cząstki węgla aktywowanego (kg/m^3). W tym przypadku głównym założeniem modelu jest powierzchniowość zjawiska adsorpcji (na stałej powierzchni). Zaletą modelu jest możliwość wyznaczenia zdolności adsorpcji, stałej szybkości reakcji oraz początkowej szybkości adsorpcji z równania (4.11).

Jak widać na rysunku 4.34 zgodność modelu z pomiarami jest bardzo dobra. W zależności od pomiaru różnica waha się pomiędzy 1.3% a 5%, przy czym wyższa odchyłka jest dla przypadku o niskiej początkowej zawartości rtęci w węglu aktywnym. Dopasowanie modelu jest lepsze niż w przypadku modeli: dyfuzyjnego i pierwszego rzędu [65].



Rys. 4.34. Porównanie wyników eksperymentu i modelu dyfuzyjnego. Wychwyt rtęci w czasie (a), oraz stosunek koncentracji rtęci na wylocie do tej na wlocie (b) [65]

4.5. Modelowanie procesu adsorpcji na węglu aktywnym

Jak przedstawiono w poprzedniej sekcji szereg modeli może być z powodzeniem stosowany dla symulacji adsorpcji rtęci na węglu aktywnym. Wszystkie modele radzą sobie dobrze w drugiej części procesu, tzn. gdy zawartość rtęci w cząstce węgla jest znaczna. Wszystkie modele radzą sobie gorzej na początku procesu adsorpcji tzn. gdy w cząsteczce nie ma rtęci. Tu najlepszą zgodność osiągnął model drugiego rzędu. Jako, że w przypadku wtrysku węgla początkowy etap adsorpcji może się okazać kluczowy właśnie model drugiego rzędu będzie implementowany. Do poprawnej implementacji modelu konieczne będzie wykorzystanie danych literaturowych odnośnie konkretnego produktu handlowego tj. wybranego węgla aktywnego dostępnego w handlu.

Wykorzystanie powyższych modeli w formie analitycznej pozwoliłoby wyłącznie na poznanie globalnej wartości redukcji rtęci przy założeniu idealnemu rozprowadzeniu

węgla w gazie i wymieszaniu rtęci w spalinach. Dlatego też często wykorzystuje się modelowanie numeryczne. Do modelowania procesu adsorpcji można wykorzystać numeryczną mechanikę płynów (ang. CFD). Zastosowanie CFD pozwoli na uzyskanie znacznie większej ilości szczegółów niż bilans ilości substancji czy bilans energii przeprowadzony globalnie. Przeprowadzenie symulacji procesu wtrysku i adsorpcji na węglu aktywnym pozwoli na uzyskanie szczegółowych informacji o przepływie spalin, trajektoriach cząstek węgla, przestrzennym rozkładzie rtęci w kanale spalinowym a także polu prędkości, ciśnienia oraz temperatury. Modelowanie numeryczne pozwala także na przeprowadzenie analizy wpływu parametrów geometrycznych (kształt i wymiary kanału), przepływowych (kierunek, wartość, rozkład przestrzenny wektorów prędkości, temperatura spalin) czy wreszcie węgla aktywnego (średnia średnica oraz rozkład średnic cząstek, porowatość cząstek, ilość i sposób ich rozpylania). Jak już wcześniej wspomniano, niezależnie od wybranego modelu uzyskanie wiarygodnych wyników wymaga poznania właściwości wtryskiwanego węgla aktywnego lub przynajmniej stałych wymaganych przez model jak stała szybkości reakcji itp. Dane do kalibracji modelu powinny pochodzić z eksperymentu przeprowadzonego dla warunków możliwie zbliżonych do rzeczywistości. Posłużenie się danymi literaturowymi jest możliwe, ale wtedy model będzie tak dobry jak bliskie rzeczywistości jak dane, którymi się posłużono.

Przepływy wielofazowe ze względu na zróżnicowanie skal przestrzennych i czasowych są jednymi z trudniejszych do modelowania komputerowego. Silne oddziaływania występujące w fazie dyspersyjnej w trakcie procesu fluidyzacji, odpylania, czy też transportu krwi oraz intensywny proces mieszania nie czynią tego zadania łatwiejszym. Modelowanie tak złożonego przepływu, gdzie poza procesem kolizji występują procesy aglomeracji, pękania, ścierania, erozji, formowania się wirów wymaga stosowania zaawansowanych modeli numerycznych.

W zależności od rodzaju analizowanego typu przepływu, konieczne jest dokonanie prawidłowego wyboru modelu matematycznego służącego do opisu rozpatrywanego zjawiska. W przepływach, dla których udział fazy dyspersyjnej (cząsteczki stałe, krople cieczy) jest znacznie mniejszy niż udział fazy ciągłej (do 10% w objętości [1]) dopuszcza się stosowania prostego modelu dyskretnego (ang. Discrete Phase Model – DPM). Model ten znajduje szerokie zastosowanie w modelowaniu takich procesów jak: odpylanie w separatorach cyklonowych [43], spalanie pyłu węglowego [35, 13] lub biomasy [35], czy też transport pyłu. Dzięki zdefiniowaniu równania ruchu cząstki możliwe jest śledzenie pozycji indywidualnych cząstek w domenie obliczeniowej. Dzięki temu znane są: dokładna lokalizacja cząstki w domenie obliczeniowej, prędkość, kierunek, siły działające na cząstkę, a proces spalania części palnych, czy odparowanie mogą być modelowane na poziomie indywidualnej cząstki. Możliwe jest także modelowanie wzajemnego oddziaływania pomiędzy płynem a śledzoną cząsteczką, czy też kroplą. Niemniej jednak, pomimo wielu

zalet technika ta ma jedną zasadniczą wadę, tj. przy dużej liczbie cząstek proces obliczeń jest dość kosztowny przez konieczność indywidualnego śledzenia ruchu poszczególnych cząstek, kropeł, RBC. Szeroko idące uproszczenia modelu nie pozwalają na uwzględnienie oddziaływań międzycząsteczkowych, co w niektórych aplikacjach jest kluczowe, np. w procesie fluidyzacji, gdzie udziały fazy stałej są znaczne. Wspominane cechy ograniczają zakres stosowalności modelu DPM. Model ten jest głównie stosowany do modelowania przepływów, dla których udział fazy rozproszonej w analizowanej domenie obliczeniowej nie przekracza 10% [1].

Do modelowania interakcji pomiędzy cząsteczkami poruszającymi się w domenie obliczeniowej może być wykorzystywana metoda elementów dyskretnych (ang. Discrete Element Model – DEM) [22]. Model DEM pozwala na dokładne modelowanie procesu kolizji cząstek w gęstym przepływie granularnym, z uwzględnieniem dwukierunkowego sprzężenia faza stała–płyn. W technice DEM zderzenia pojedynczych cząstek opisywane są za pomocą dwóch możliwych podejść: odbić sprężystych (ang. Soft Sphere Model) oraz odbić sztywnych (ang. Hard Sphere Model). Pierwsze z podejść wykorzystuje teorię kontaktu sprężystego (hertzowskiego) do modelowania kolizji cząstek. Model dopuszcza niewielkie nachodzenie się na siebie cząstek podczas kontaktu [80], wpływając w ten sposób na siły cząstek podczas zderzenia. Drugie ze wspomnianych podejść uwzględnia efekt chwilowego zderzenia cząstek między każdą z par cząstek, co jest obliczeniowo bardzo kosztowne [36]. Ze względu na znaczny koszt prowadzenia obliczeń z wykorzystaniem modelu DEM, jego zakres stosowalności jest znacznie ograniczony, głównie do małej skali [100, 34]. Tsuji i inni [79] zaprezentowali użycie modelu DEM do symulacji pęcherzykowego złoża fluidalnego. Wraz z postępem technologicznym w zakresie możliwości obliczeniowych można obecnie przeprowadzić szczegółowe modelowanie procesu, gdzie występują miliony cząstek. Niestety dla większości procesów przemysłowych liczba cząstek z łatwością może zawierać się w przedziale $10^8 \dots 10^{13}$, co skutecznie uniemożliwia zastosowanie tak szczegółowego modelu. Niemniej jednak prowadzonych jest szereg badań nad możliwością obniżenia kosztu symulacji numerycznych niezbędnych do uzyskania wysokiej dokładności w zakresie przewidywania procesu kolizji.

Rosnąca popularność narzędzi obliczeniowych oraz ich zakres wykorzystania do optymalizacji procesów technologicznych przyczyniły się do stworzenia modelu matematycznego pozwalającego na modelowanie gęstych przepływów wielofazowych. Podejście wielofazowe Euler-Euler [32, 69] jest właśnie przykładem modelu dającego takie możliwości. W metodzie tej zarówno fazy ciągłe (gaz, ciecz) jak i rozproszone (cząsteczki, krople, czerwone krwinki, itp.) traktowane są jako wzajemnie przenikające się kontinua. Podejście to zostało opracowane przy założeniu, że fazę rozproszoną można traktować jako ośrodek ciągły o reprezentatywnych właściwościach podobnych do płynu [30]. Model ten wymaga zdefiniowania szeregu modeli domykających, co nie jest zadaniem trywialnym

i wymaga szerokiej wiedzy i doświadczenia od osoby wykonującej obliczenia numeryczne. Przykładami zastosowania tego podejścia mogą być model odpowiedzialny za obliczanie sił oporu cząstki (ang. drag model), model opisujący wymianę ciepła pomiędzy fazami rozproszonymi oraz fazą ciągłą, a także poszczególnymi fazami granularnymi, czy też model odpowiedzialny za wyznaczanie sił kolizji cząstek. Ostatni model jest jednym z modeli odgrywających kluczową rolę podczas symulacji procesów granularnych.

Innym podejściem, które można zastosować do modelowania przepływów granularnych, jest podejście hybrydowe Euler-Lagrange (ang. Hybrid Euler-Lagrange – HEL) [9]. W modelu tym faza gazowa lub płyn są traktowane jako kontinuum (w układzie Eulera), podczas gdy faza stała modelowana jest w oparciu o podejście Lagrange’a. Model ten umożliwia modelowanie transportu cząstek używając rzeczywistego rozkładu średnic, co w przypadku modelu Euler-Euler jest znacznie ograniczone ze względu na czasochłonność takich obliczeń. W tym przypadku, każdy rozważany przedział średnic cząstek tworzy dodatkowy płyn wraz z równaniami zachowania, które należy dołączyć do modelu. Taki model wielopłynowy powoduje znaczące zwiększenie czasu symulacji, jej stabilności oraz redukuje szybkość zbiegania się rozwiązania. Różne implementacje modelu hybrydowego można znaleźć w kodach komercyjnych, takich jak Ansys[®] Fluent [1] lub CPFD (Computational Particle Fluid Dynamics) Barracuda [108]. Podejście hybrydowe znajduje szereg zastosowań do modelowania procesów przemysłowych, charakteryzujących się bardzo dużym udziałem objętościowym. Przykład zastosowania modelu hybrydowego do modelowania procesu fluidyzacji w kotle przemysłowym wraz z optymalizacją jego konstrukcji można znaleźć w [28]. Inne przykłady można znaleźć w [15, 96, 49, 59], gdzie zastosowano hybrydowe podejście Eulera-Lagrange’a do symulacji procesu fluidyzacji w małych, pilotażowych i dużych instalacjach, a także do testowania i ulepszania procesów przemysłowych.

4.6. Model Euler-Lagrange (DPM)

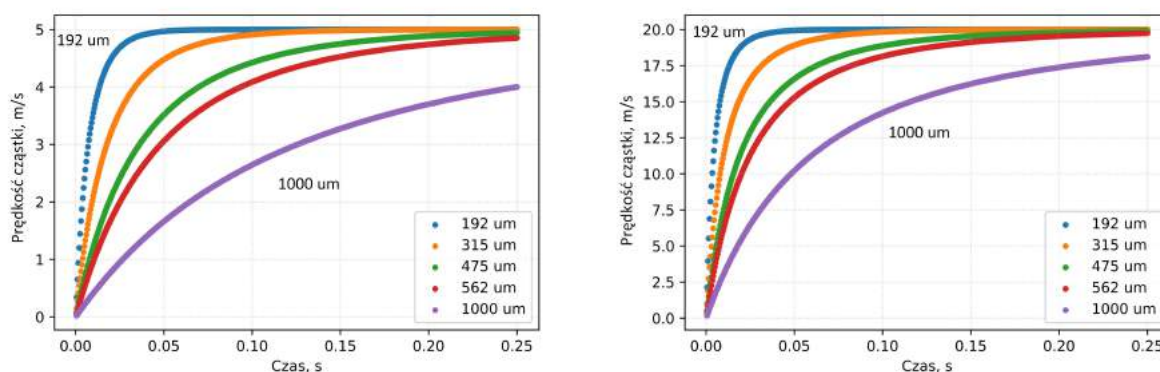
Model Euler-Lagrange (ang. Discrete Phase Model – DPM) stosowany jest głównie do symulacji transportu cząstek, kropeł cieczy lub innych elementów umieszczonych w płynie bez uwzględnienia interakcji między cząstkami w fazie dyspersyjnej. Metoda pozwala na modelowanie oddziaływań międzyfazowych poprzez uwzględnienie sił działających na cząstki. Równanie opisujące zmianę prędkości cząstki w czasie, wynikające z bilansu sił działających na analizowaną cząstkę w danym układzie przyjmuje postać: [73]

$$\frac{d\mathbf{u}_p}{dt} = F_D(\mathbf{u}_f - \mathbf{u}_p) + \frac{\mathbf{g}(\rho_p - \rho_f)}{\rho_p} + F_{\text{inne}} \quad (4.12)$$

gdzie indeks p odnosi się do własności cząstek, ρ_p oznacza gęstość cząstek, $F_D(\mathbf{u}_f - \mathbf{u}_p)$ determinuje zmianę prędkości cząstki w wyniku działania siły oporu, F_{inne} definiuje zmianę przyspieszenia cząstki w wyniku działania innych sił na analizowaną cząstkę, takich jak termodyfuzja [77] (proces termomechaniczny wywołany różnicą temperatur w ośrodku), siła unoszenia (siła działająca na ciało poruszające się w płynie) Saffmana [68] ze względu na efekt ścinania płynu w wyniku występowania gradientu prędkości na średnicy cząstki i Magnusena [22] uwzględniająca efekt rotacji cząstki oraz siłę Browna. Stosując prostą metodę Eulera polegającą na przybliżeniu różniczki, różnicą skończoną można rozwiązać równanie różniczkowe (4.13) i wyznaczyć czas, jaki jest wymagany, aby prędkość cząstki osiągnęła prędkość płynu, tzw. czas odpowiedzi cząstki. Rysunek 4.35 przedstawia zmianę prędkości cząstki dla różnych średnic i dwóch prędkości poruszającego się płynu ($u_f = 5,0$ m/s oraz $u_f = 20,0$ m/s). Obliczenia zostały przeprowadzone dla pięciu wybranych średnic 192 μm , 315 μm , 475 μm , 562 μm , 1000 μm . W analizowanym układzie płyn traktowany jest jako izotermiczny ośrodek ze stałą gęstością $\rho_f = 1,225$ kg/m³ oraz lepkością dynamiczną $\mu_f = 0,0000175$ kg/(m·s). Gęstość ρ_p oraz prędkość początkowa cząstki $u_{p,0}$ były równe odpowiednio 1000,0 kg/m³ oraz 0.0 m/s. Do wyznaczenia zmiany prędkości cząstki w czasie dla analizowanych warunków, równanie (4.13) zostało przekształcone do postaci:

$$u_p^i = u_p^{i-1} + F_D u_r + \underbrace{\frac{\mathbf{g}(\rho_p - \rho_f)}{\rho_p}}_a + F_{inna} \quad (4.13)$$

gdzie u_r jest prędkością poślizgu pomiędzy prędkością płynu a cząstką, człon $\frac{\mathbf{g}(\rho_p - \rho_f)}{\rho_p}$.



Rys. 4.35. Zmiana prędkości cząstki w poruszającym się płynie wyznaczona dla pięciu różnych średnic i dwóch prędkości płynu 5,0 m/s (górny) i 20,0 m/s (dolny)

W przepływach wielofazowych, dla których udział objętościowy fazy stałej jest mniejszy niż 10%, rekomendowane jest, aby pomijać interakcje pomiędzy cząsteczkami. W takiej sytuacji w modelu uwzględniane są oddziaływania pomiędzy płynem a cząstką

oraz między cząstką a płynem (sprężenie dwustronne). W przypadku tych pierwszych, mówimy o jednokierunkowym sprężeniu między fazami, natomiast gdy uwzględniany jest także wpływ cząstki na płyn, mówimy o dwukierunkowym sprężeniu [22]. W sprężeniu jednokierunkowym faza gazowa wpływa na ruch cząstek, podczas gdy nie ma odwrotnego wpływu ruchu cząstek na ciecz. Cząstka może oddziaływać na fazę ciągłą, np. w wyniku procesu wymiany ciepła. Na skutek podwyższenia lub obniżenia temperatury płynu w okolicy cząstki, zmieniają się jego własności termodynamiczne, co wpływa na lokalną zmianę prędkości płynu, jak to zostało obrazowo przedstawione na rysunku 4.36.

Rys. 4.36. Jedno- (rysunek a)) i dwukierunkowe (rysunek b)) sprężenie fazy ciągłej z fazą dyspersyjną [17]

W sprężeniu jednokierunkowym zmiany temperatury cząstek nie wpływają na temperaturę gazu i pole prędkości fazy ciągłej pozostaje bez zmian. Wymiana ciepła pomiędzy otaczającym płynem a cząstką wyznaczana jest w oparciu o bilans energii cząstki:

$$m_p c_p \frac{dT_p}{dt} + m_p T_p \frac{dc_p}{dt} + c_p T_p \frac{dm_p}{dt} = Ah (T_g - T_p) + A\epsilon\sigma (T_\infty^4 - T_p^4) \quad (4.14)$$

gdzie c_p oraz T_p oznaczają odpowiednio ciepło właściwe oraz temperaturę cząstki, h definiuje współczynnik wnikania ciepła, wyznaczany z korelacji Ranza i Marshalla [64], A jest powierzchnią cząstki, T_∞ oznacza temperaturę ośrodka, ϵ jest emisyjnością powierzchni cząstki. Przy założeniu, że ciepło właściwe cząstki nie zmienia się w czasie, człon $m_p T_p dc_p/dt$ jest równy zeru, a dm_p/dt definiuje zmianę masy cząstki, np. w wyniku parowania, odgazowania, czy spalania.

W przypadku uwzględnienia dwukierunkowego oddziaływania w równaniach zachowania masy, pędu i energii dla fazy gazowej prezentowanej poniżej, występują dodatkowe człony źródłowe fazy rozproszonej. Zestaw równań transportu w postaci chwilowej dla ośrodka ciągłego przyjmuje następującą postać [73, 82]:

– równanie zmiany masy:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_f) + \nabla \cdot (\rho_f \mathbf{u}_f) = S_{\text{DPM},m} \quad (4.15)$$

– równanie zmiany pędu:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_f \mathbf{u}_f) + \nabla \cdot (\rho_f \mathbf{u}_f \mathbf{u}_f) = -\nabla p + \nabla \cdot \tau_f + \rho_f \mathbf{g} + S_{\text{DPM},\mathbf{u}} \quad (4.16)$$

– równanie zmiany energii:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_f h_f) + \nabla \cdot (\rho_f \mathbf{u}_f h_f) = \frac{\partial p}{\partial t} + \tau_f : \nabla \mathbf{u}_f - \nabla \cdot \mathbf{q}_f + S_{\text{DPM},Q} \quad (4.17)$$

– równanie zmiany udziału masowego związku chemicznego, gdy modelowany jest transport związków chemicznych np. oddzielnie tlen, azot oraz para wodna w powietrzu:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_f Y_{f,k}) + \nabla \cdot (\rho_f \mathbf{u}_f Y_{f,k}) = \nabla \cdot \mathbf{J}_k + S_{\text{DPM},Y} \quad (4.18)$$

gdzie h_f definiuje zmianę entalpii fazy ciągłej, \mathbf{u}_f jest wektorem prędkości fazy ciągłej, $Y_{f,k}$ to udział masowy związku chemicznego k fazy ciągłej f , \mathbf{J} oznacza gęstość strumienia masy dla związku chemicznego k . Człon źródłowy $S_{\text{DPM},u}$ determinuje zmianę pędu fazy ciągłej ze względu na obecność cząstek, $S_{\text{DPM},m}$ pozwala na uwzględnienie zmiany masy fazy ciągłej, np. w wyniku odparowania wody, $S_{\text{DPM},Q}$ determinuje wymianę ciepła pomiędzy fazami, $S_{\text{DPM},Y}$ wpływa na zmianę udziału związku chemicznego w fazie gazowej w wyniku wymiany masy pomiędzy fazą ciągłą i dyspersyjną. Natomiast τ_f w równaniu (4.16) definiuje tensor naprężeń ścinających płynu, który wyrażony jest równaniem:

$$\tau_f = \mu_f (\nabla \mathbf{u}_f + \nabla \mathbf{u}_f^T) + \left(\lambda_f - \frac{2}{3} \mu_f \right) \nabla \cdot \mathbf{u}_f \bar{\mathbf{I}} \quad (4.19)$$

gdzie λ_f jest lepkością objętościową, a $\bar{\mathbf{I}}$ to tensor jednostkowy. W powyższym równaniu drugi z członów znajdujących się po prawej stronie w przypadku modelowania płynu nieściśliwego może być pominięty.

4.7. Model redukcji rtęci

W celu wizualizacji pola rozkładu udziału masowego rtęci oraz modelowania procesu redukcji rtęci wykonano symulacje numeryczne z wykorzystaniem pakietu Ansys[®] Fluent [1]. W ramach realizowanych zadań do procedury obliczeniowej zaimplementowany został model redukcji drugiego rzędu. Do modelowania wtrysku węgla aktywowanego oraz procesu adsorpcji/desorpcji wykorzystano model Euler-Lagrange DPM. Model ten pozwala na modelowanie przepływu spalin w układzie Eulera podczas gdy ruch cząstek modelowany jest poprzez całkowanie równania ruchu cząstki. W celu uchwycenia wpływu fazy gazowej na fazę dyspersyjną i odwrotnie wykorzystano dwustronne sprzężenie płyn-cząstki. Ze względu na udział objętościowych fazy stałej nieprzerazający 2% oddziaływania pomiędzy cząsteczkami zostały pominięte. Ze względu na złożony charakter prac, implementacja modelu została podzielona na kilka etapów. Model adsorpcji został zaimplementowany wykorzystując dane literaturowe oraz funkcje użytkownika. Działanie modelu oraz jego wrażliwość na dane wejściowe została sprawdzona poprzez serię symulacji numerycznych. W ostatniej części zadania, podjęto próbę wyznaczenia strumienia węgla aktywowanego dla danych warunków oraz przeprowadzenie weryfikacyjnych symulacji numerycznych.

Proces adsorpcji lub desorpcji rtęci z fazy gazowej modelowany jest wykorzystując objętościowe źródło $S_{\text{Hg}}^c = V^c \cdot m_{\text{Hg}}$, $\left[\frac{\text{kg}_{\text{Hg}}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}\right]$ w równaniu transportu rtęci przedstawione w stanie ustalonym (4.20), które jest rozwiązywane wraz z pozostałymi równaniami opisującymi transport gazu (pędu, ciągłości, energii, związków chemicznych, etc.).
– równanie zmiany udziału masowego par rtęci:

$$\nabla \cdot (\rho_f \mathbf{u}_f Y_{f,\text{Hg}}) = -\rho_f D_m \nabla \cdot Y_{f,\text{Hg}} + S_{\text{DPM,Hg}}^c \quad (4.20)$$

W powyższych równaniach D_m współczynnik dyfuzji dla rtęci, $Y_{f,\text{Hg}}$ jest udziałem masowy Hg, \mathbf{u}_f jest wektorem prędkości gazu, V^c oznacza objętość komórki oraz $\cdot m_{\text{Hg}}$ jest strumieniem masowym adsorbowanej lub desorbowanej rtęci z fazy gazowej przez podany do domeny kontrolnej węgiel aktywowany. W celu wyznaczenie wielkości $\cdot m_{\text{Hg}}$ konieczne jest wyznaczenie poziomu wychwytu rtęci dla danej chwili czasu, w tym przypadku wykorzystując równanie Langmuira (4.5). Na potrzeby implementacji modelu za pomocą funkcji użytkownika UDF do procedury obliczeniowej równanie to zostało zmodyfikowane do następującej postaci

$$\text{Hg}_\tau^0 = A - D, \left[\frac{\text{kg}_{\text{Hg}}}{\text{kg}_{\text{AC}} \cdot \text{s}} \right] \quad (4.21)$$

$$A = \frac{\text{Hg}_0^0}{C_f} k_1 (1 - \theta) Y_{\text{Hg}} \rho_f, \left[\frac{\text{kg}_{\text{Hg}}}{\text{kg}_{\text{AC}} \cdot \text{s}} \right] \quad (4.22)$$

$$D = \frac{k_1}{b} \theta \frac{\text{Hg}_0^0}{C_f}, \left[\frac{\text{kg}_{\text{Hg}}}{\text{kg}_{\text{AC}} \cdot \text{s}} \right] \quad (4.23)$$

oraz strumień usuwanej rtęci przez cząsteczkę węgla aktywowanego w danej komórce obliczeniowej m_{AC}^c

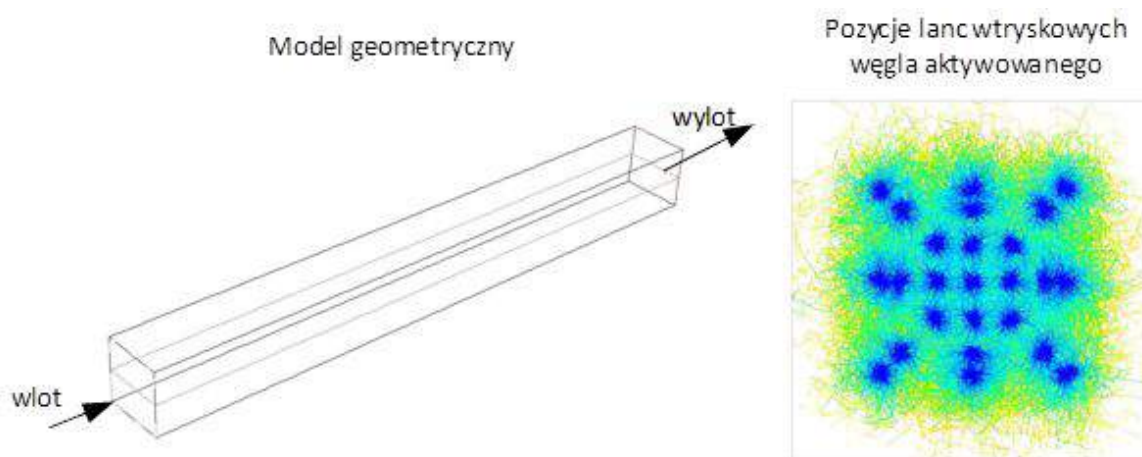
$$m_{\text{Hg}} = \text{Hg}_\tau^0 \cdot m_{\text{AC}}^c \quad (4.24)$$

gdzie A odnosi się do procesu adsorpcji, D oznacza proces desorpcji, C_f współczynnik korekcyjny modelu numerycznego. Powiększenie lub pomniejszenie strumienia masy cząstki węgla aktywowanego m_{AC}^c o masę zaadsorbowanej lub desorbowanej rtęci w danej komórce siatki numerycznej opisane została prostą zależnością

$$m_{\text{AC}}^c = m_{\text{AC}}^c + m_{\text{Hg}}, \left[\frac{\text{kg}_{\text{AC}}}{\text{s}} \right] \quad (4.25)$$

4.8. Implementacja modelu redukcji rtęci

Działanie modelu zostało przetestowane wykorzystując prosty model geometryczny kanału o długości 10 m i przekroju 1x1 m. Model geometryczny został przedstawiony na poniższym rysunku 4.37 wraz z zaznaczonymi warunkami brzegowymi oraz pozycją lanc



Rys. 4.37. Model geometryczny kanału testowego

wtryskowych węgla aktywowanego AC. Do wtrysku węgla aktywowanego użyto modelu „solid-cone” [21].

Model wychwytu rtęci został zaimplementowany do procedury obliczeniowej wykorzystując pięć funkcji użytkownika:

1. **DEFINE_DPM_LAW:** procedura wykorzystywana do obliczenia strumienia adsorbowanej lub desorbowanej rtęci z fazy gazowej w miejscu gdzie znajduje się cząstka węgla aktywowanego.
2. **DEFINE_DPM_SWITCH:** procedura kontrolująca poszczególne operacje wykonywane na wprowadzonych do domeny kontrolnej cząstek węgla aktywowanego. Jeżeli cząstka ma niższą temperaturę niż temperatura spalin/gazu w pierwszej kolejności aktywowany jest model podgrzewania cząstki. Po osiągnięciu przez cząstkę temperatury gazu następuje aktywacja modelu adsorpcji/desorpcji Hg.
3. **DEFINE_EXECUTE_AT_END:** procedura ta kontroluje proces zerowania źródła wykorzystując zdefiniowane zmienne użytkownika $C_UDMI(c, t, 2)$, $C_UDMI(c, t, 3)$. Procedura ta zlicza liczbę iteracji i po osiągnięciu zdefiniowanej wartości (domyślna wartość 20 iteracji -> model DPM wywoływany co 20 iteracji płynu, w przypadku zmiany częstości wywoływania solwera DPM należy także wprowadzić zmiany w UDF-ie) źródło z poprzedniej iteracji solwera DPM jest w całej objętości zerowane i do pamięci $C_UDMI(c, t, 3)$ wpisywana jest nowa wartość źródła DPM.
4. **DEFINE_ON_DEMAND:** w przypadku gdy zmieniane są parametry modelu, przed ponownym uruchomieniem obliczeń należy wywołać tę funkcję. Zadaniem funkcji jest wyzerowanie liczby iteracji zaliczanych przez poprzednią procedurę.

Sugeruje się aby przerywać obliczenia wyłącznie w momencie gdy wywołany jest solver DPM.

5. **DEFINE_SOURCE:** procedura do wpisania wartości ujemnego źródła do równania transportu Hg.

Wykaz zdefiniowanych zmiennych użytkownika do przechowywania pośrednich wyników symulacji numerycznych:

- C_UDMI(c, t, 0) = 1 → komórki gdzie znajdował się węgiel aktywowany
- C_UDMI(c, t, 1) = dm_dt → m_{Hg}
- C_UDMI(c, t, 2) = $dm_dt/C_VOLUME(c, t)$ → S_{Hg}^c
- C_UDMI(c, t, 3) = zarezerwowany;
- C_UDMI(c, t, 4) hg_{eq} → Hg_0^0/C_f
- C_UDMI(c, t, 5) = hg → Hg_τ^0
- C_UDMI(c, t, 6) = A
- C_UDMI(c, t, 7) = D
- C_UDMI(c, t, 8) = mass_ac_0 → $m_{p,0} \cdot n_p$
- C_UDMI(c, t, 9) = hg/hg_{eq} → θ

4.9. Dane wejściowe do modelu redukcji rtęci

Dane wejściowe do modelu adsorpcji/desorpcji (Hg_0^0 , b , k_1) zostały zaczerpnięte z [102] gdzie dostępne są dane dla węgla aktywowanego DARCO.

W publikacji dane te zostały wyznaczone dla trzech temperatur (89.85°C, 119.85°C, 149.85°C) zarówno dla rtęci elementarnej Hg^0 oraz utlenionej Hg^{2+} . Na potrzeby testowania oraz budowy modelu adsorpcji/desorpcji nie uwzględniono rozdziału rtęci, a dane do modelu zostały uśrednione i zestawione w tabeli 4.5. Parametry modelu w funkcji temperatury zostały zaimplementowane do procedury obliczeniowej wykorzystując funkcje wykładnicze (4.26), (4.27), (4.28).

$$\frac{\text{Hg}_0^0}{A} = \frac{8}{C_f} \cdot \exp(11 \cdot \tau^{-3.34}) \quad (4.26)$$

$$b = 10020 \cdot \tau^{-0.597} \quad (4.27)$$

Tabela 4.5

Zestawienie stałych modelu adsorpcji na podstawie [102] oraz ich uśrednienie

$t_f, ^\circ\text{C}$	89.85	119.85	149.85
	Hg^0		
$\text{Hg}_0^0, \text{ng}_{\text{Hg}}/\text{mg}_{\text{AC}}$	$1.0 \cdot 10^5$	$2.7 \cdot 10^4$	$1.5 \cdot 10^4$
$b, \text{m}^3/\text{g}$	1200	668	420
$k_1, \text{m}^3/(\text{g} \cdot \text{s})$	0.415	0.505	0.630
	Hg^{2+}		
$\text{Hg}_0^0, \text{ng}_{\text{Hg}}/\text{mg}_{\text{AC}}$	$3.6 \cdot 10^5$	$1.2 \cdot 10^5$	$8.2 \cdot 10^4$
$b, \text{m}^3/\text{g}$	166.7	476.3	588.2
$k_1, \text{m}^3/(\text{g} \cdot \text{s})$	0.25	0.20	0.10
	Hg		
$\text{Hg}_0^0, \text{ng}_{\text{Hg}}/\text{mg}_{\text{AC}}$	232500	76750	48850
$b, \text{m}^3/\text{g}$	683.35	572.15	504.10
$k_1, \text{m}^3/(\text{g} \cdot \text{s})$	0.3325	0.3525	0.3650

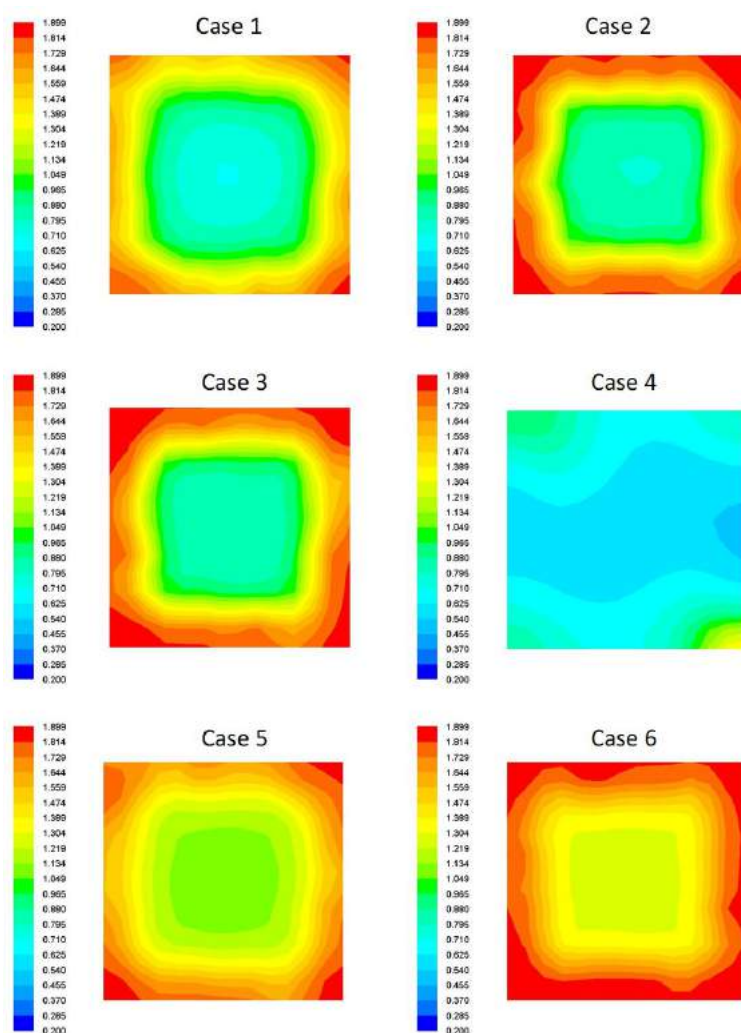
$$b = 0.1463 \cdot \tau^{0.1829} \quad (4.28)$$

Obliczenia testowe zostały przeprowadzone dla różnych strumieni masowych węgla aktywowanego, wartości równowagowej Hg_0^0 oraz średnic cząstki. Poszczególne przypadki oraz wyniki symulacji numerycznych zostały zebrane w tabeli 4.6 oraz na rysunku 4.38 gdzie zostały przedstawione udziały masowe rtęci Hg^{2+} na powierzchni wylotowej z domeny obliczeniowej dla analizowanych 6 przypadków. Zaimplementowany model poprawnie reaguje na zmianę poszczególnych wartości. W przypadku zwiększenia strumienia podawanego węgla aktywowanego przy zachowaniu tej samej średnicy następuje większy wychwyty związku Hg. Wraz z zmniejszeniem średnicy (zmniejszenie powierzchni aktywnej) następuje obniżenie redukcji rtęci w domenie obliczeniowej.

Tabela 4.6

Zestawienie wyników symulacji testowych

	$\text{kg}_A C/s$	$Y_{\text{Hg,wylot}}$	$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	Redukcja, %	$d_p, \mu\text{m}$	C_f
Case 1	$3.734 \cdot 10^{-2}$	$1.131 \cdot 10^{-8}$	15.99	38.2	120	500
Case 2	$3.735 \cdot 10^{-4}$	$1.286 \cdot 10^{-8}$	18.19	29.7	120	500
Case 3	$3.735 \cdot 10^{-5}$	$1.288 \cdot 10^{-8}$	18.21	29.5	120	500
Case 4	$3.735 \cdot 10^{-1}$	$6.670 \cdot 10^{-8}$	9.43	63.5	120	500
Case 5	$3.734 \cdot 10^{-2}$	$1.377 \cdot 10^{-8}$	19.46	24.7	100	500
Case 6	$3.735 \cdot 10^{-5}$	$1.540 \cdot 10^{-8}$	21.76	15.8	45	100

Rys. 4.38. Kontury udziału masowego Hg na wylocie z domeny obliczeniowej, $Y_{\text{Hg,wylot}}$ [ppm]

Kolejne obliczenia testowe zostały przeprowadzone dla równomiernie rozdystrybuowanego węgla aktywnego na powierzchni wlotowej. Strumień węgla aktywowanego został wyznaczony na podstawie obliczeń przeprowadzonych dla chwilowej wartości Hg_{τ}^0 wyliczonej na podstawie danych zawartych w [102]. Według przeprowadzonych obliczeń oraz analiz wartości Hg_0^0 wyznaczono wartość parametru $C_f = 1000$ w celu uzyskania fizykalnych poziomów redukcji oraz realnego poziomu podawanego węgla aktywowanego do systemu. W tabeli 4.7 przedstawione zostały przeliczenia mające na celu wyznaczenie strumienia podawanego węgla aktywowanego oraz wyniki symulacji numerycznej dla trzech analizowanych przypadków Case A, B oraz C. Rysunek 4.39 przedstawia kontury udziału masowego Hg na wylocie z domeny obliczeniowej ($Y_{Hg,wylot}$, ppm). Strumień wymaganego węgla $\dot{m}_{Hg}^{model} = Hg_{\tau}^0 \cdot \dot{m}_{AC}$ wyliczony jest dla znanej wartości Hg_{τ}^0 i minimalizując $\Delta \dot{m}_{hg} = \dot{m}_{Hg}^{coal} - \dot{m}_{Hg}^{model} \rightarrow 0$ poprzez zmianę wartości \dot{m}_{AC} .

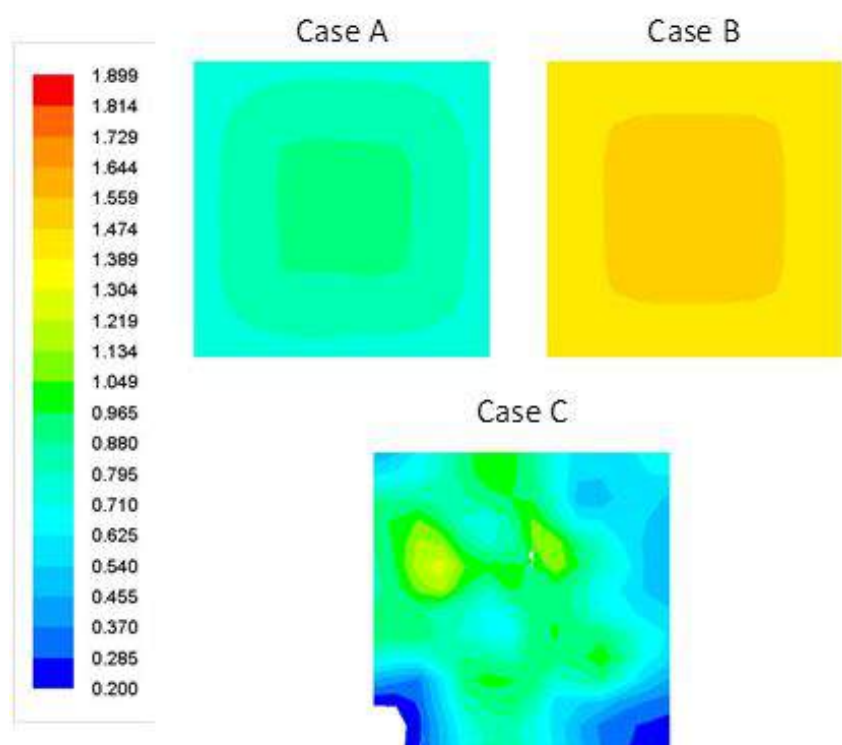
Na podstawie zebranych danych z symulacji numerycznych można zauważyć, że poziom redukcji silnie zależy od średnicy cząstek. Przy stosowaniu węgla aktywowanego o małych średnicach cząstek, należy zapewnić równomierną dystrybucję lanc wtryskowych, w przekroju kanału spalinowego. Na poniższych konturach, szczególnie dla Case C można zauważyć niejednorodności w obliczanej dystrybucji udziału masowego usuwanej rtęci. Spowodowane jest to silnym oddziaływaniem rozkładu cząstek na proces adsorpcji rtęci w domenie obliczeniowej.

Jak już wspomniano wcześniej praktyczne stosowanie modelu wymaga przeprowadzenia eksperymentów oraz rzeczywistych pomiarów. Pozwoli to na dokładną weryfikację modelu numerycznego oraz wyznaczenie parametrów modelu (Hg_0^0 , b , k_1) dla danego, rzeczywiście stosowanego, węgla aktywowanego, w określonej temperaturze oraz jego rozkładu ziarnowego. Po przeprowadzeniu testów oraz modyfikacji parametrów modelu w UDF-ach, zwalidowany model numeryczny może być wykorzystany do modelowania procesu adsorpcji rtęci przez węgiel aktywowany w skali przemysłowej oraz optymalizacji systemu redukcji rtęci.

Tabela 4.7

Zestawienie Zestawienie wyników obliczeń strumienia podawanego węgla
aktywnego

Temperatura spalin, °C	130
Temperatura AC, °C	107
Hg z węgla, $\mu\text{g}/\text{kg}$	200
\dot{m}_{coal} , kg/s	0.1
$\dot{m}_{\text{Hg}}^{\text{coal}}$, kg/s (rtęć z węgla)	$2.07 \cdot 10^{-8}$
C_f	1000
Hg_0^0 , $\text{g}_{\text{Hg}}/\text{g}_{\text{AC}}$	69.58
b , m^3/g	548.07
k_1 , $\text{m}^3/(\text{g} \cdot \text{s})$	0.36
Hg_τ^0 , $\text{g}_{\text{Hg}}/\text{g}_{\text{AC}}$	$4.23 \cdot 10^{-4}$
\dot{m}_{AC} , kg/s	$4.88 \cdot 10^{-5}$
\dot{m}_{AC} , kg/h	0.176
Hg_{wylot} , $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	25.86
Case A	
d_p , μm	150
Hg_{wylot} , $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	11.66
Redukcja, %	55
Case B	
$d_p, \mu\text{m}$	100
Hg_{wylot} , $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	20.35
Redukcja, %	21
Case C	
Hg_{wylot} , $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	10.78
Redukcja, %	58
$d_{p,\text{min}}$, μm	25
$d_{p,\text{mean}}$, μm	100
$d_{p,\text{max}}$, μm	200
n	1.35



Rys. 4.39. Kontury udziału masowego Hg na wylocie z domeny obliczeniowej, $Y_{\text{Hg,wylot}}$ [ppm]

4.10. Podsumowanie modelu redukcji rtęci z wykorzystaniem sorbentów sypkich

Model adsorpcji/desorpcji został zaimplementowany do procedury obliczeniowej oprogramowania Ansys FLUENT. Na podstawie przeanalizowanych modeli można stwierdzić, że wszystkie dostępne modele w początkowym etapie, bezpośrednio po wprowadzeniu węgla aktywowanego charakteryzują się powolnym procesem adsorpcji, głównie ze względu na dużą różnicę stężeń (w cząsteczce węgla aktywowanego nie występuje rtęć). Jest to związane z dużymi zmianami koncentracji rtęci oraz dużą szybkością zmian tej wielkości. Dane literaturowe wskazują, iż najlepszą zgodność uzyskuje się modelem drugiego rzędu. Jako, że w przypadku wtrysku węgla początkowy etap adsorpcji jest kluczowy, właśnie model drugiego rzędu wpłynęła na decyzje, że właśnie ten model został zaimplementowany. Implementacja modelu adsorpcji na węglu aktywnym została zrealizowana poprzez zdefiniowane funkcje użytkownika. Zgodność modelu z danymi literaturowymi osiągnięto poprzez zastosowanie współczynnika korekcyjnego A dla węgla DARCO G60. Opracowany model jest gotowy do stosowania w obliczeniach numerycznych, przy czym należy pamiętać, że parametry adsorpcji silnie zależą od

zastosowanego węgla aktywnego. Dlatego też stosowanie modelu wymaga uzyskania od producenta wymaganych danych odnośnie węgla wymaganych przez model. Ze względu, że producent rzadko takowymi danymi dysponuje istnieje możliwość zaczerpnięcia danych literaturowych dla konkretnego produktu handlowego lub przeprowadzenie własnego eksperymentu. Tylko bowiem takie działania pozwolą na uzyskanie prawidłowych wyników symulacji i poprawnych wyników predykcji zachowania się układu adsorpcji w innych konfiguracjach. Dla osiągnięcia pożądanego poziomu redukcji rtęci przy pomocy węgla aktywowanego należy:

- do modelu adsorpcji/desorpcji wprowadzić odpowiednie wartości dla parametrów modelu, które powinny zostać wyznaczone dla danego węgla aktywowanego oraz warunków jego stosowanie,
- zapewnić równomierny rozkład lanc wtryskowych w przekroju kanału spalinowego gdzie węgiel jest wprowadzany,
- zapewnić odpowiednie wymieszanie węgla aktywowanego z spalinami (instalacja dodatkowych kierownic),
- zapewnienie odpowiedniego czasu kontaktu węgla aktywowanego z spalinami w odpowiedniej temperaturze,
- zdefiniowanie rozkładu średnic wtryskiwanego węgla aktywnego. Załącznik do niniejszego raportu stanowi plik zawierający implementację opracowanego modelu adsorpcji rtęci oraz baza rozwiązań (Case 1-6 oraz Case A-C) opracowana we współpracy z działem zajmującym się obliczeniami numerycznymi Zleceniodawcy.

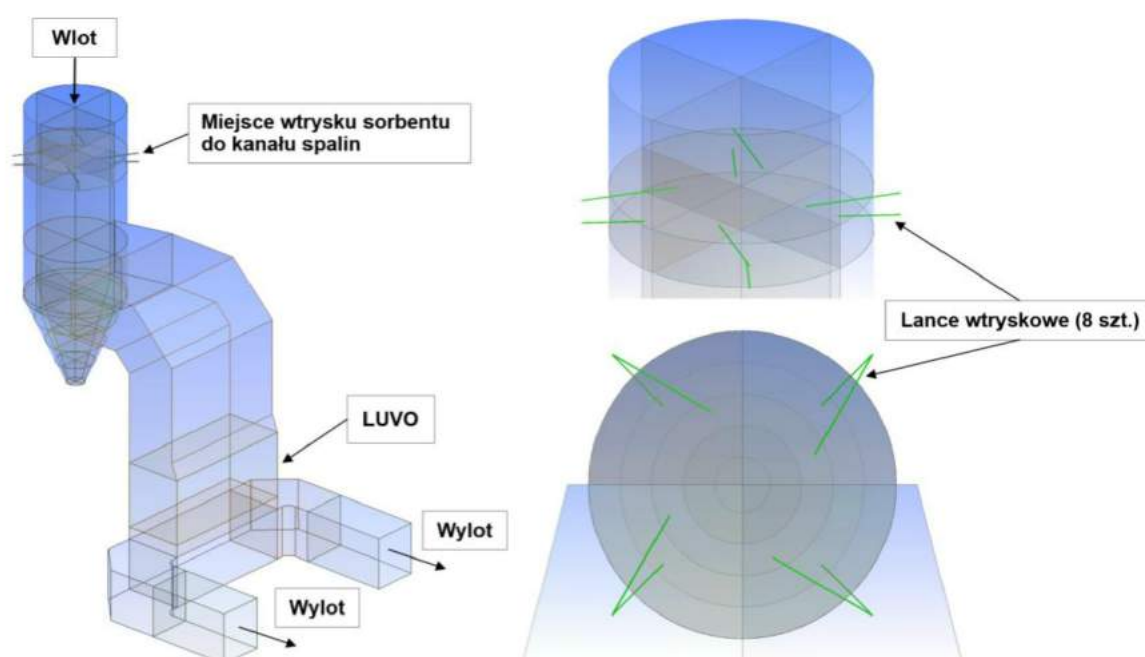
4.11. Przykładowe zastosowanie modelu redukcji rtęci dla obiektu rzeczywistego

Celem przeprowadzonej analizy było skorelowanie modelu numerycznego instalacji dozowania węgla aktywnego z rzeczywistymi wynikami otrzymanymi podczas pomiarów wykonanych w Elektrowni Pątnów. Obliczenia zostały przeprowadzone dla węgla aktywowanego B-PAC+ dla wybranego strumienia podawanego sorbentu zgodnie z danymi pomiarowymi prezentowanymi na rysunku 4.14. Przeprowadzona analiza CFD dotyczyła określonych warunków pracy instalacji wtrysku węgla aktywowanego dla wariantu obciążenia 440 t/h (pełne obciążenie), gdzie informacje o składzie spalin, temperaturze i strumieniu spalin zostały zebrane w tabeli 4.8.

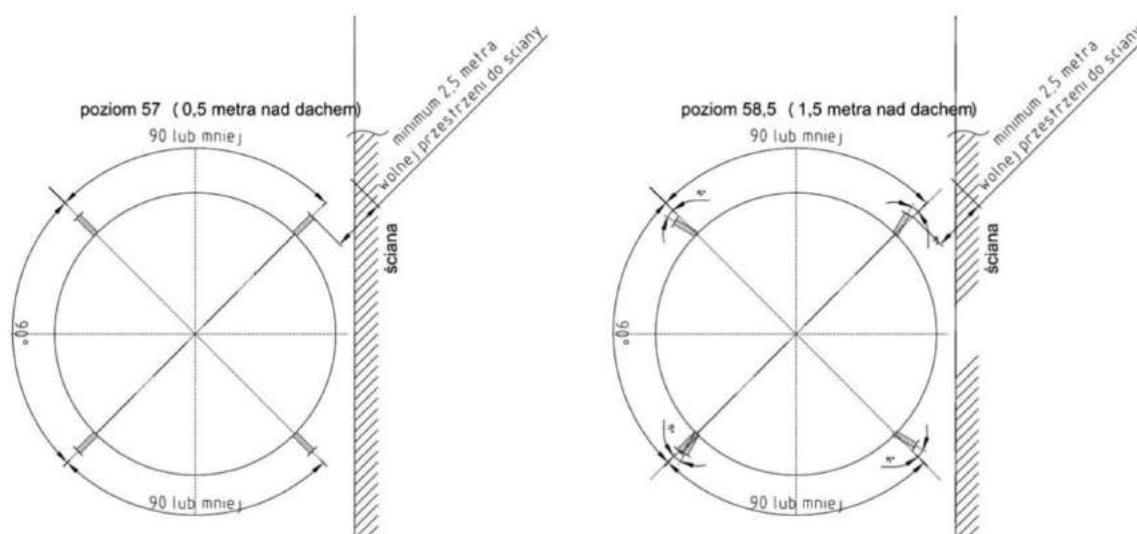
W celu odwzorowania odpowiedniej charakterystyki redukcji rtęci dla użytych węgli aktywnych wykorzystano opracowane funkcje użytkownika, tj. User Defined Functions,

które zostały zaimplementowane do modelu obliczeniowego w programie ANSYS Fluent. Do modelowania procesu usuwania rtęci przez zaimplementowany model matematyczny wykorzystano wcześniej omówione podejście, przetestowane dla uproszczonej geometrii.

Model geometryczny układu do podawania węgla aktywowanego (APC) dla bloku węglowego Elektrowni Pątnów II został przedstawiony na rysunku 4.40 wraz z zaznaczonymi warunkami brzegowymi oraz lokalizacją lanc wtryskowych. Zastosowana konfiguracja wtrysków odzwierciedlała warunki jakie panowały podczas testów obiektowych opisanych we wcześniejszej części rozdziału. Szczegółowa wizualizacja układu lanc do podawania węgla aktywowanego została przedstawiona na rysunku 4.41.



Rys. 4.40. Model numeryczny układu do podawania APC dla bloku węglowego Elektrowni Pątnów II



Rys. 4.41. Układ lanc wtryskowych zastosowany w modelu numerycznym instalacji podawania węgla aktywowanego

Dane wejściowe do symulacji zostały zebrane w tabeli 4.8, gdzie zawartość rtęci w spalinach została zmierzona przed wtryskiem (w kanale spalin przed obrotowym podgrzewaczem powietrza - LUVO) oraz przed elektrofiltrem, gdzie wyniki pomiarów zostały przedstawione na rysunku 4.14. Spodziewany całkowity poziom redukcji rtęci (od wtrysku do emitera) w trakcie testów dla podawanego strumienia węgla aktywowanego 190 kg/h można wyznaczyć z korelacji przedstawionej na rysunku 4.12 przy znanym strumieniu spalin. Wyliczona wartość redukcji dla analizowanych danych wejściowych powinna wynosić 76% co koreluje z danymi pomiarowymi prezentowanymi na rysunku 4.14. W tym przypadku na wylocie z instalacji IOS uzyskiwana jest zawartość rtęci w spalinach na poziomie $4.6 \mu\text{g}_{\text{Hg}}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$. Bazowa wartość emisji rtęci za IOS bez dodatkowych instalacji osiąga poziom 14–15 $\mu\text{g}_{\text{Hg}}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$ (patrz rysunek 4.14). Zbliżone wartości uzyskiwane są z prostego modelu przeliczeniowego bazującego na danych pomiarowych, gdzie obliczana wartość emisji rtęci za IOS wynosiła $5.46 \mu\text{g}_{\text{Hg}}/\text{Nm}^3_{\text{USR}}$. Model obliczeniowy został opracowany w środowisku MS Excel, gdzie do budowy poszczególnych modeli redukcji (pomiędzy punktami ścieżki oczyszczania spalin) zastosowano dane pomiarowe.

Tabela 4.8

Dane wejściowe do modelu numerycznego instalacji wtrysku węgla aktywowanego dla modelu numerycznego kanału spalinowego

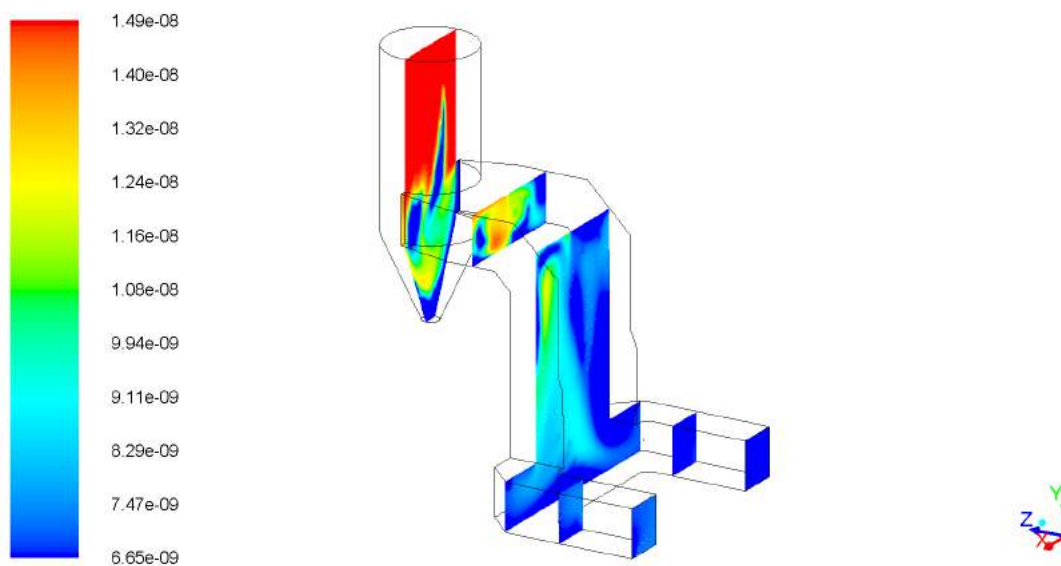
Skład spalin (wlot), udziały masowe (SW)	
CO ₂ , %	18.09
N ₂ , %	63.82
H ₂ O, %	13.21
O ₂ , %	4.81
SO ₂ , %	0.08
Temperatura spalin, °C	400.0
Strumień spalin, Nm ³ /h (SW)	2 223 561
Udziały rtęci	
Hg _{wlot} , kg _{Hg} /kg _{sw}	1.49·10 ⁻⁸
Hg _{wlot,pomiar} , μg _{Hg} /Nm ³ _{USR}	23.28 (rys. 4.14)
Hg _{wydot,pomiar} , μg _{Hg} /Nm ³ _{USR}	9.551 (rys. 4.14)

Porównanie danych pomiarowych z wynikami symulacji numerycznych zostało przedstawione w tabeli 4.9. Na podstawie przeprowadzonych symulacji można stwierdzić, że opracowany model numeryczny pozwala na odwzorowanie procesu redukcji, a tym samym w przyszłości może być wykorzystywany do analizowania możliwości zastosowania metod wtrysku węgla aktywowanego do ograniczania emisji rtęci. Uzyskana redukcja na odcinku od wtrysku do wlotów elektrofiltru wyniosła z symulacji numerycznej 56%, co pozwoliło na uzyskanie redukcji rtęci do poziomu 9.831 μg_{Hg}/Nm³_{USR}. Tak spora redukcja jest możliwa dzięki dużej koncentracji węgla oraz Różnica pomiędzy wynikami pomiarów a symulacją numeryczną wynosi 0.28 μg_{Hg}/Nm³_{USR} (2.9%). Rysunki 4.42, 4.43 oraz 4.44 przedstawiają zmianę udziału rtęci w kanale spalin pomiędzy wtryskiem węgla aktywowanego B-PAC+ a wlotami do obrotowego podgrzewacza powietrza w różnych przekrojach.

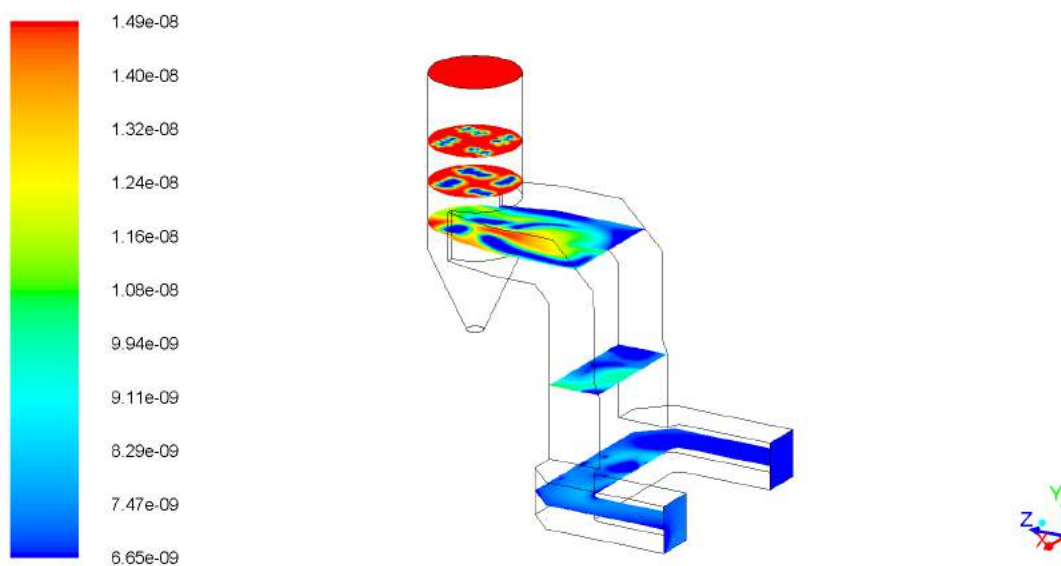
Tabela 4.9

Zestawienie wyników symulacji numerycznych z danymi pomiarowymi dla strumienia podawanego węgla 190 kg/h (85.44 kg/MNm³)

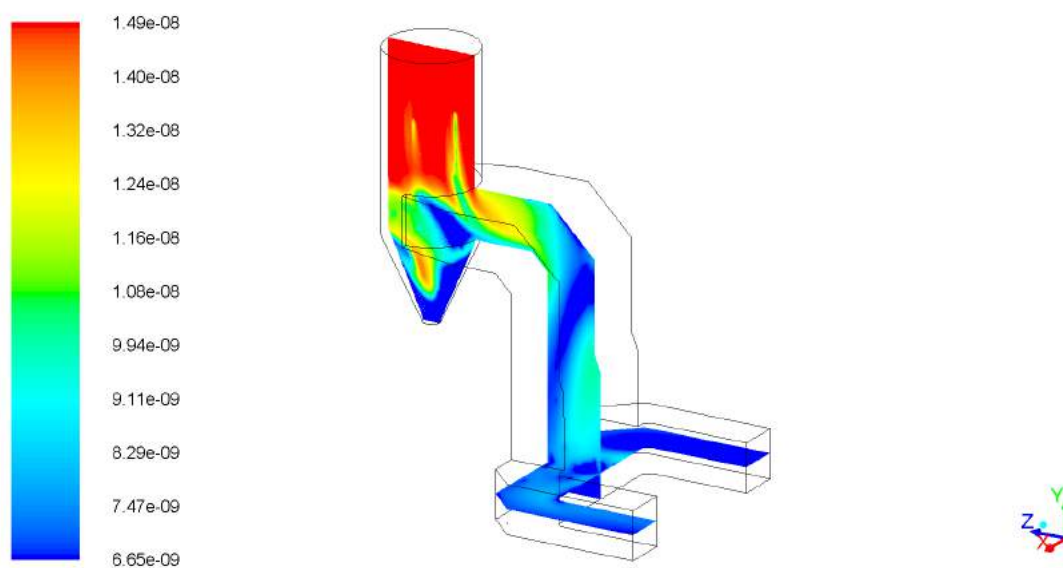
Hg _{wlot} , kg _{Hg} /kg _{sw}	1.49·10 ⁻⁸
Hg _{wydot,symulacja} , kg _{Hg} /kg _{sw}	6.65·10 ⁻⁹
Różnica	
Hg _{wydot,pomiar} , μg _{Hg} /Nm ³ _{USR}	9.551
Hg _{wydot,symulacja} , μg _{Hg} /Nm ³ _{USR}	9.831
Redukcja (wlot/wydot), μg _{Hg} /Nm ³ _{USR}	56% (ΔHg=13.169)



Rys. 4.42. Kontury rtęcie w kanale spalinowym przed LUVO, udziały masowe w spalinach mokrych, przekrój na płaszczyźnie $x - y$



Rys. 4.43. Kontury rtęcie w kanale spalinowym przed LUVO, udziały masowe w spalinach mokrych, przekrój na płaszczyźnie $z - x$



Rys. 4.44. Kontury rżenie w kanale spalinowym przed LUVO, udziały masowe w spalinach mokrych, przekrój na płaszczyźnie $z - y$

5

Analiza techniczno ekonomiczna analizowanych technologii

Modernizacje obiektów energetycznych celem dostosowania do wymogów emisyjnych niosą za sobą nie tylko znaczne nakłady inwestycyjne (CAPEX) ale także wydatki operacyjne (OPEX). W zależności od wyboru technologii udział CAPEX vs OPEX jest różny, przeważnie inwestycje oparte na minimalizacji nakładów inwestycyjnych wiążą się z nieproporcjonalnie dużymi kosztami operacyjnymi.

Na potrzeby analizy ekonomicznej założono 4 scenariusze:

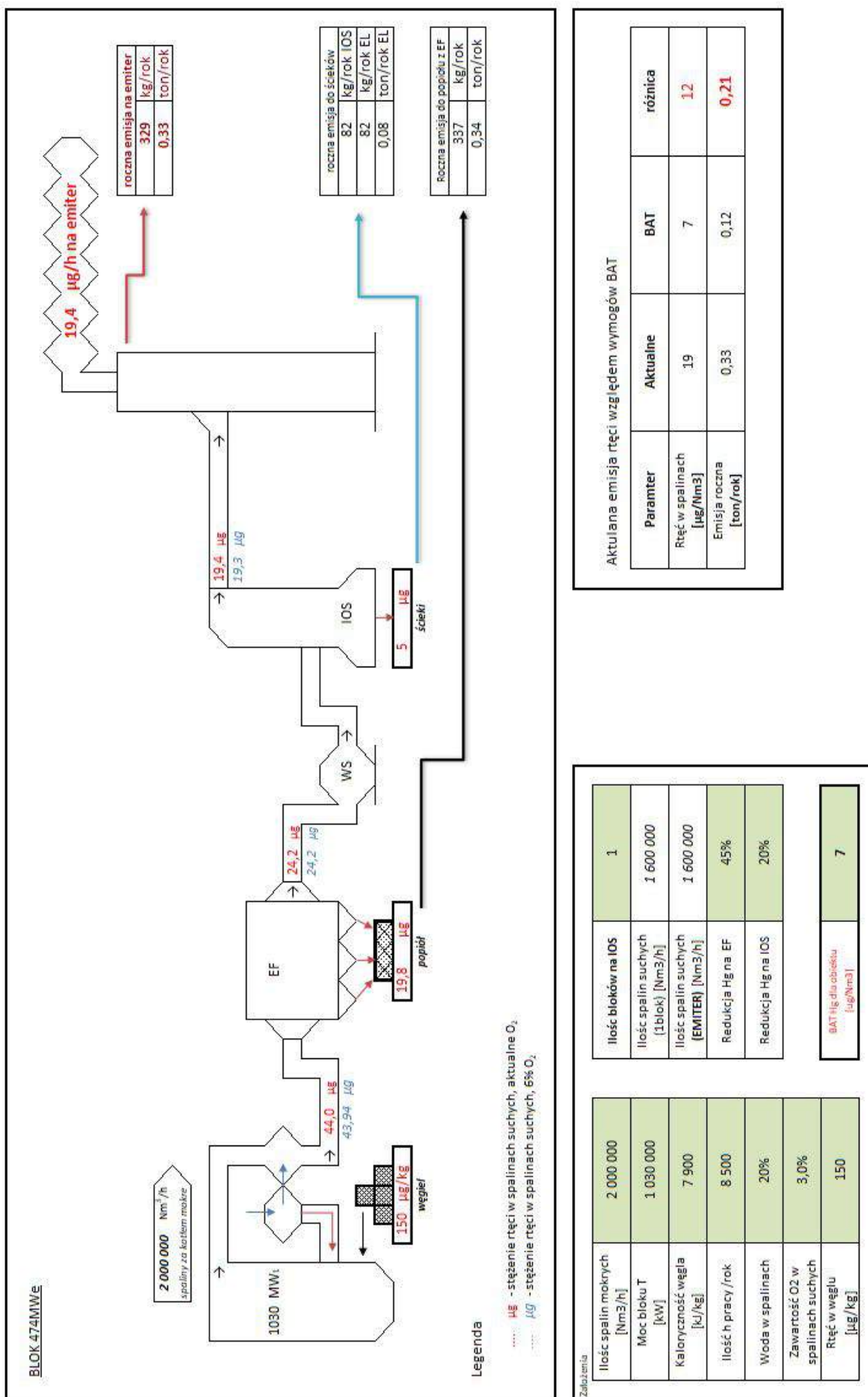
- Dedykowana instalacja magazynowania i wtrysku węgla aktywnego
- Dedykowana instalacja magazynowania, dystrybucji i natrysku soli bromu
- Zabudowa modułów wraz z modernizacją IOS
- Rozwiązanie hybrydowe

W kolejnych rozdziałach przedstawiono po kolei propozycje technicznych rozwiązań dla każdej z omawianych technologii, omówiono zakres instalacji, przedstawiono szacunkowe nakłady inwestycyjne i kluczowe czynniki wpływające na koszty operacyjne.

Na potrzeby analizy przyjęto blok energetyczny 474 MW o parametrach pracy przy pełnej mocy:

- Ilość spalin: 2 000 000 m³USR/h
- Zawartość rtęci w paliwie: 150 μgHg/kg
- Praca bloku 85000h/rok

Bilans bloku przedstawiono na rysunku 5.1, który pokazuje opracowany model obliczeniowy do bilansu rtęci na poszczególnych etapach procesu. Model na podstawie wprowadzonych danych w tabeli założenia, oblicza emisje rtęci.



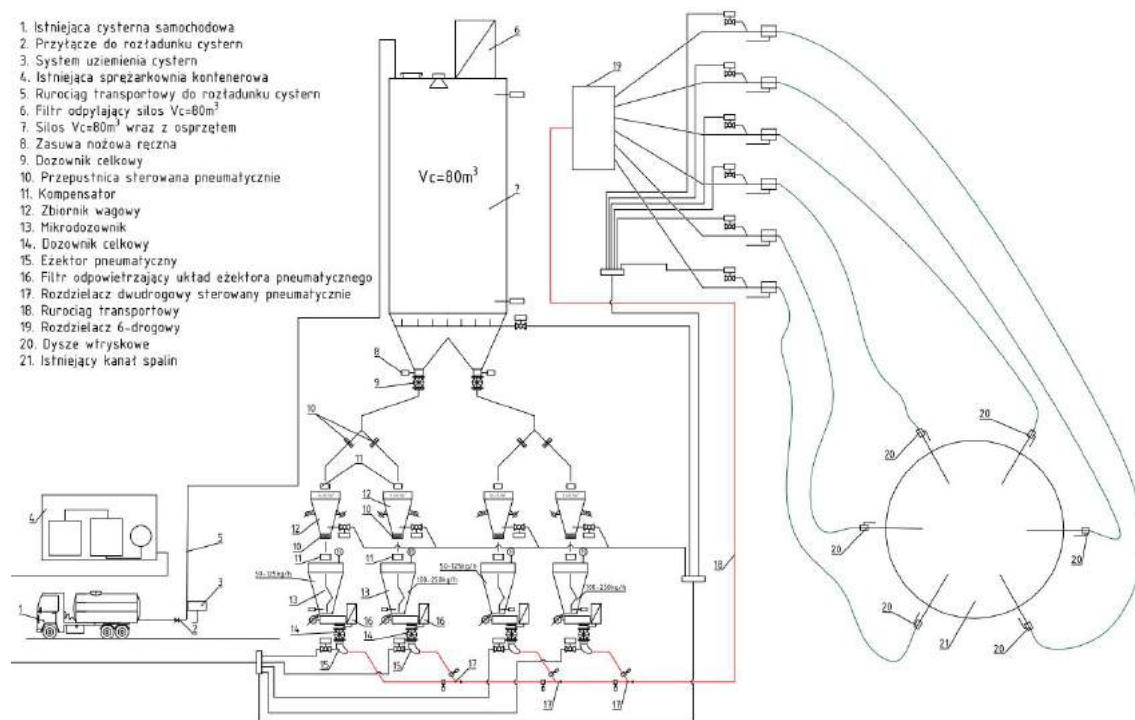
Rys. 5.1. Model kalkulacyjny bloku

5.1. Instalacja magazynowania i wtrysku węgla aktywnego

Instalacja wtrysku węgla aktywnego powinna się składać z kilku węzłów technologicznych pozwalających na stabilną i bezpieczną pracę:

- węzeł rozładunku cystern i magazynowania węgla aktywnego
- węzeł dozowania węgla
- węzeł dystrybucji
- układy pomocnicze takie jak wtrysk gazów inertnych, sprężarkownia
- dostosowanie istniejącej infrastruktury obiektowej

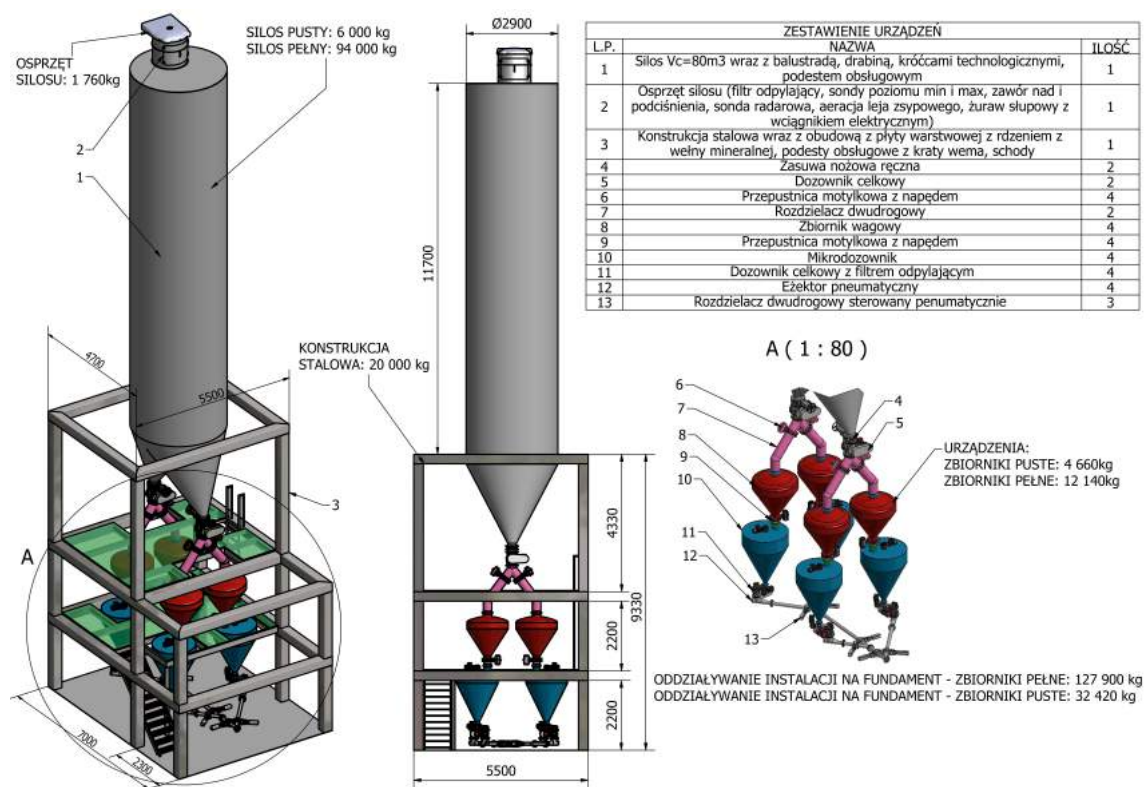
Założenia do doboru docelowego układu pokazano na rysunku 5.2, obrazującym instalację magazynowania, dozowania i transportu pneumatycznego węgla aktywnego do kanału spalin o zakresie dozowania od 50 do 250 kg/h z uwzględnieniem rezerwowego układu urządzeń dozujących wykorzystywanych w przypadku jakiegokolwiek awarii podstawowej pary urządzeń dozujących.



Rys. 5.2. Schemat instalacji dozowania

Na potrzeby pracy instalacji, należy zabudować niezależny układ sprężarkowy (w konfiguracji 2x100%, dla zapewnienia ciągłości pracy) którego zadaniem będzie

przygotowanie odpowiedniej ilości powietrza do transportu węgla w docelowe miejsce wtrysku, przewidywane na poziomie ok +50 m i w odległości około 100m od instalacji magazynowania. Rozładunek z cystern samochodowych będzie realizowany powietrzem wytworzonym przez sprężarki zabudowane na samochodach za pomocą rurociągu transportowego do silosu magazynowego. W zakresie prac należy przewidzieć dedykowaną zatokę na potrzeby rozładunku cystern. Cysterna samochodowa przed rozpoczęciem rozładunku musi być podłączona do systemu uziemiającego. Silos magazynowy o pojemności $V_{całk.} = 80m^3$ z podwójnym lejem wysypowym wyposażony będzie w aerację każdego leja zsykowego, filtr odpylający, sondy poziomu min. i max., zawór nad i podciśnienia, sondę radarową. Na dachu silosu zabudowany będzie żuraw słupowy wraz z wciągnikiem elektrycznym. Pomieszczenie technologiczne posiadać będzie dwa poziomy podestów obsługowych umożliwiając swobodny dostęp do wszystkich urządzeń zabudowanych na przedmiotowej instalacji. Pomieszczenie technologiczne zostanie obudowane płytą warstwową z rdzeniem z wełny mineralnej. Przedmiotowa instalacja składa się z konstrukcji nośnej silosu magazynowego o pojemności $V_{całk.} = 80m^3$ stanowiącej jednocześnie pomieszczenie technologiczne dla urządzeń dozujących i transportowych.



Rys. 5.3. Projekt techniczny instalacji dozowania węgla

Silos magazynowy wyposażony będzie w podwójny wysyp, który grawitacyjnie zasilać będzie dwa układy dozujące: pierwszy podstawowy układ o wydajności od 50kg/h do 250kg/h i drugi identyczny układ dozujący, który stanowi 100% bufor bezpieczeństwa urządzeń dozujących uruchamiany w przypadku awarii podstawowego układu dozującego, zapewniając tym samym ciągłość dozowania węgla aktywnego do kanału spalin. Pod każdym z wysypów z leja zsykowego silosu magazynowego zabudowana jest remontowa ręczna zasuwa nożowa oraz dozownik celkowy stanowiący barierę przeciwwybuchową. Dozownik celkowy miarowo podaje węgiel aktywny na zabudowany pod nim rozdzielacz dwudrogowy sterowany pneumatycznie, z którego zasypywany jest układ odważająco-dożujący. Ze względu na zakres dozowania od 50 -250kg/h zastosowano podział na dwa zakresy dozowania:

- zakres dozowania I umożliwiający dozowanie od 50 do około 125kg/h,
- zakres dozowania II umożliwiający dozowanie od 100 do około 250kg/h.

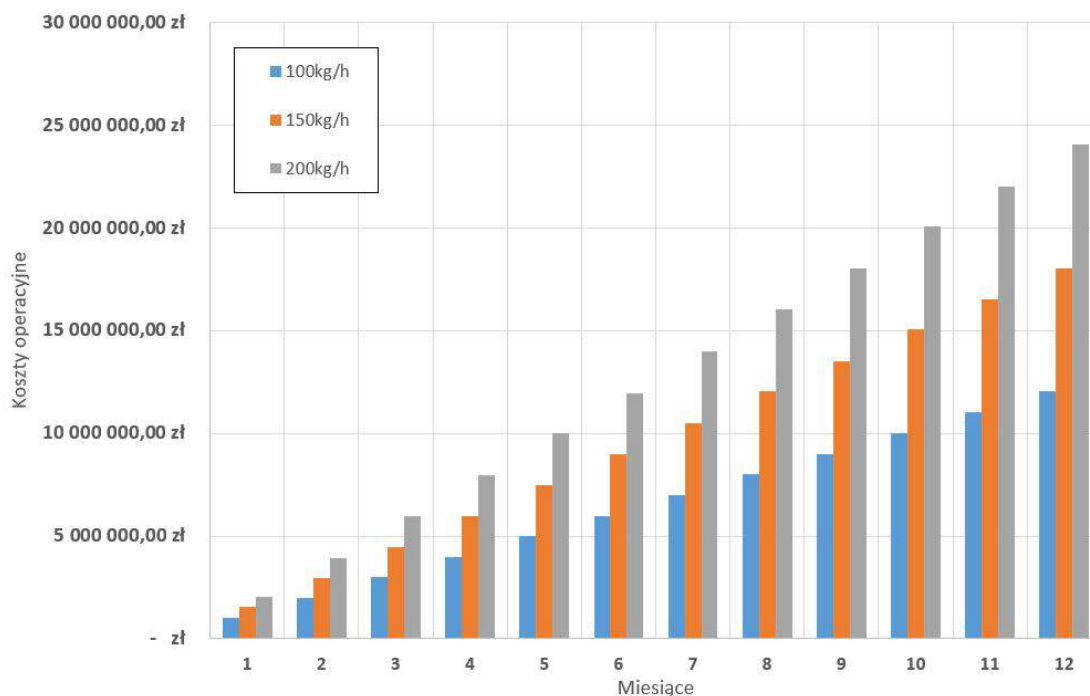
Pod rozdzielaczem dwudrogowym, a nad mikrodozownikiem zabudowany jest zbiornik wagowy posadowiony na tensometrach, którego zadaniem będzie odmierzenie podawanej porcji węgla aktywnego. Zbiornik wagowy wyposażony jest w aerację leja zsykowego, a kompensację od urządzeń zabudowanych nad i pod nim zapewniają kompensatory. Pod zbiornikiem wagowym zabudowana jest przepustnica motylkowa sterowana pneumatycznie. Przepustnica otwierając się grawitacyjnie zasypuje odważoną porcję ze zbiornika wagowego do zbiornika mikrodozownika. Mikrodozownik wyposażony jest w mieszadło, a przenośnik ślimakowy zabudowany pod zbiornikiem mikrodozownika sterowany jest przez falownik. Materiał z mikrodozownika poprzez dozownik celkowy trafia do eżektora pneumatycznego i transportowany jest za pomocą jednej nitki rurociągu do rozdzielacza 6-drożnego. Układ dozownika celkowego z eżektorem odpowietrzany jest przez filtr odpylający. Eżektory pneumatyczne podłączone są do nitki rurociągu transportowego rozdzielaczami dwudrogowymi sterowanymi pneumatycznie, rurociąg transportowy od rozdzielaczy dwudrogowych w pomieszczeniu technologicznym do rozdzielacza 6-drożnego przy kanale spalin, które otwierają i zamykają odpowiednie zasuwy nożowe odpowiednio dla wybranego mikrodozownika, z którego następuje dozowanie i transport pneumatyczny węgla aktywnego do kanału spalin. Materiał następnie trafia do rozdzielacza 6-drożnego i w nim następuje podział strugi na sześć nitek transportowych zakończonych dyszami wtryskowymi (w sumie 6 dysz wtryskowych). Dysze podłączone są do kanału spalin przez zabudowane w nim króćce przyłączeniowe. Dodatkowo do rozdzielacza 6-drożnego doprowadzone jest powietrze dosilające poszczególne nitki zasilające dysze wtryskowe. Dla bezpiecznej pracy instalacji należy także ująć stanowisko magazynowania i podawania gazów inerntych (np. azot) które w razie awarii zostaną wprowadzone do silosów i układów

przygotowania dawki celem zabezpieczenia przed wybuchem. Dla potrzeby pracy automatycznej dodatkowo należy dokonać odpowiedniej modernizacji systemu DCS istniejącego obiektu.

Nakłady inwestycyjne zestawiono w tabeli poniżej.

lp	Zakres	Koszt
1	Projektowanie, procesy administracyjne	800 000,00 zł
2	Prace obiektowe	2 500 000,00 zł
3	Zagospodarowanie terenu, drogi	1 500 000,00 zł
4	Dostawy technologiczne	15 500 000,00 zł
5	Układ elektryczny i AKPiA	2 500 000,00 zł
6	Modernizacja DCS	1 000 000,00 zł
7	Pozostałe koszty	1 200 000,00 zł
	suma netto	25 000 000,00 zł

W zależności od zawartości Hg oraz typu sorbentu dawka podawanego węgla będzie wynosić średnio od 100 do 250 kg/h. Przyjmując średnią cenę 3,5EUR za kg sorbentu widzimy, iż koszty zakupu sorbentów w skali roku mogą wynosić 25 mln pln co zostało zestawione na wykresie 5.4



Rys. 5.4. OPEX w ujęciu rocznym, narastająco w okresie 12 miesięcy.

5.2. Instalacja dozowania soli bromu

Instalacja podawania soli bromu powinna się składać z kilku węzłów technologicznych pozwalających na stabilną i bezpieczną pracę:

- węzeł rozładunku cystern i magazynowania soli
- węzeł dozowania soli

Z racji na wprowadzanie na obiekt płynnych związków chemicznych stanowiących ryzyko dla zdrowia należy także przewidzieć szereg zabezpieczeń.

System powinien zapewnić dozowanie czynnika roboczego na transportowany na przenośnikach węgiel - obieg pokazano na rysunku 5.7. Układ dozowania będzie składał się z dwóch redundantnych pomp pracujących w układzie 2x100%, połączonych z jednym zbiornikiem pośrednim. Każda z zastosowanych w tej sekcji pomp powinna posiadać wydajność w zakresie regulacji: 5 l/h - 120 l/h. Należy zastosować odpowiednie membranowe pompy dozujące wyposażone w silnik krokowy z regulacją prędkości. Głowica dozująca pompy powinna być wykonana z odpornej chemicznie membrany z PTFE (lub równoważnej). Maksymalne ciśnienie pracy należy dobrać na nie mniej niż 7 bar. Ideowy schemat instalacji został przedstawiony na rysunku 5.6.

Węzeł rozładunku, magazynowania i dystrybucji powinien posiadać dedykowaną instalację rozładunku, jak pokazano na rysunku 5.5. Reagent będzie dostarczany na teren zakładu cysternami, skąd rozładowywany będzie do poszczególnych zbiorników. Każdy z nich będzie wyposażony w króciec załadunkowy z zabudowanym elektrozaworem odcinającym dopływ do zbiornika po osiągnięciu wymaganego poziomu. Zamknięcie wszystkich zaworów na wszystkich zbiornikach uniemożliwi dalszą pracę pomp rozładunkowych. Węzeł rozładunku wyposażony zostanie w pompy w konfiguracji 2 x 100%.

Konstrukcja stacji rozładunkowej powinna być zabezpieczona od wpływu warunków zewnętrznych. Stacja rozładunkowa oraz zabudowana w niej aparatura kontrolno-pomiarowa zabudowana powinna zostać wyposażona w system grzania, ze względu na możliwość pracy instalacji w warunkach poniżej 0°C. Stacja powinna zostać wyposażona w króciec przyłączeniowy umożliwiający podłączenie z cysterną uzupełniającą reagent. Węzły rozładunku, magazynowania i dystrybucji soli bromu muszą być wyposażone w instalacje umożliwiającą przepłukiwanie czystą wodą układów pomp, zaworów oraz rurociągów transportowych pomiędzy zbiornikami głównymi a zbiornikami pośrednimi w celu uniknięcia krystalizacji soli w trakcie dłuższego postoju danej nitki zasilającej. Dwa zbiorniki główne powinny zostać posadowione w niedalekiej odległości od kotłowni. Zbiorniki należy wykonać jako dwupłaszczowe, wyposażone w układ grzania pozwalających na podtrzymanie temperatury dodatniej w okresie zimowym. Zbiorniki główne powinny być wyposażone w system pomiaru poziomu cieczy, w tym dwa czujniki

graniczne określające max i min poziom czynnika oraz zawór ciśnieniowy. Zbiorniki powinny zostać posadowione na cokołach i ich zabudowa powinna ochraniać pozostałe urządzenia znajdujące się w pobliżu przed możliwością rozszczelnienia zbiornika.

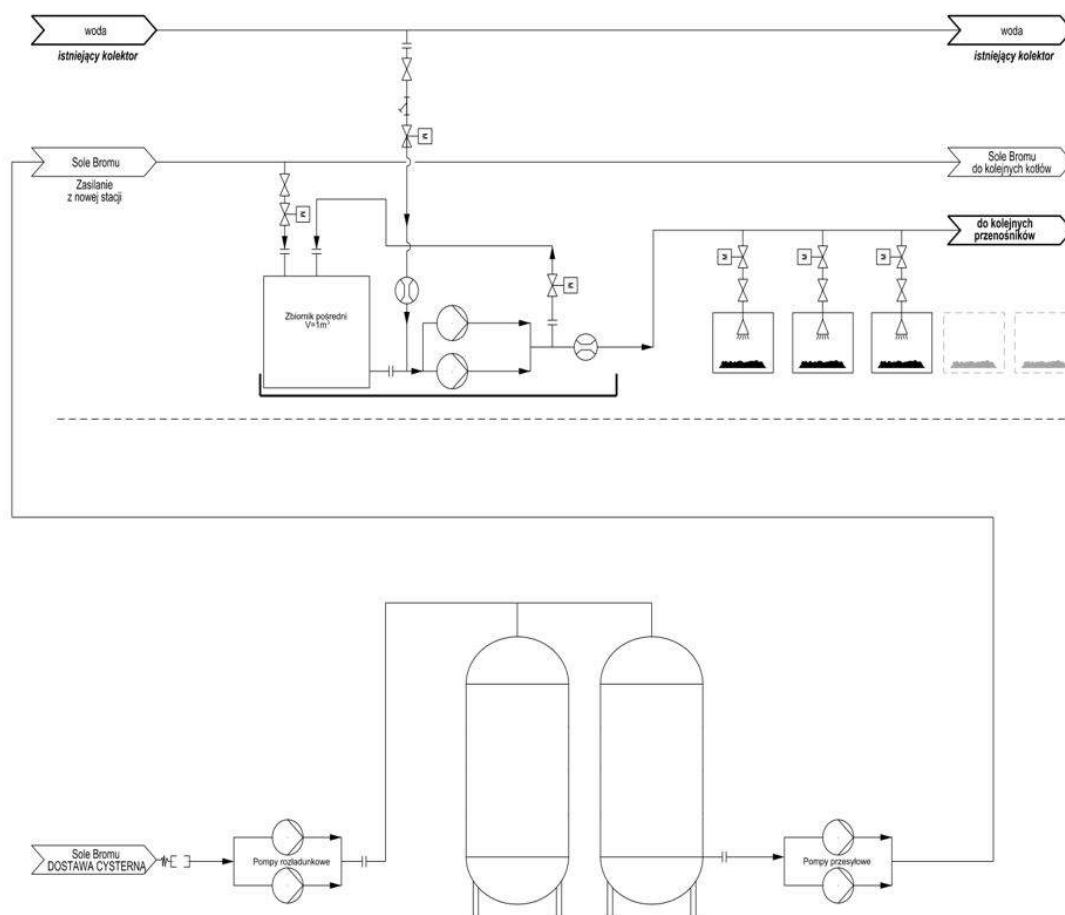
Układ dystrybucji reagenta należy zaprojektować z układem pomp pracujących w konfiguracji 2 x 100%. Dodatkowo należy przewidzieć dla każdego zbiornika magazynowego układ recyrkulacji soli bromu, który zapewni jego regularne mieszanie w zbiornikach. Dopuszcza się wykonanie recyrkulacji jako niezależnego układu z pompą recyrkulacyjną lub zabudowa instalacji recyrkulacji na kolektorze za pompami.



Rys. 5.5. Koncepcja stacji rozładunkowej

Należy tak zaprojektować układ aby zredukować do minimum natrysk reagenta na taśmę, gdy nie jest transportowany węgiel. Dysze układu zraszającego muszą być tak dobrane aby nie doszło do zjawiska atomizacji reagenta i tworzenia się drobnej mgiełki reagenta mogącej osiadać na ścianach podajnika. Dlatego też dysza powinna rozpylać reagent w postaci kropeł. Zaleca się wykonanie osłony w rejonie dyszy. Każdy punkt wtrysku należy wyposażać w zawór ręczny odcinający oraz elektrozawór pozwalający na odcinanie linii podczas przerwy w dozowaniu.

Praca węzła dozowania musi być skomunikowana z istniejącym układem sterującym podajnikami przykotlewymi celem monitorowania podawania węgla. Dopuszcza się także, zainstalowanie nad taśmą przenośnika ultradźwiękowy przetwornik poziomu materiału na taśmie. Czujnik powinien posiadać funkcje linearyzacji umożliwiającą pomiar na nietypowych kształtach (odkształcenie taśmy). Wykonanie czujnika powinno uwzględniać środowisko panujące w danym rejonie, zwłaszcza możliwe zapylenie oraz strefę zagrożenia wybuchem. Należy przewidzieć układ zabezpieczający instalację poprzez odcięcie układu

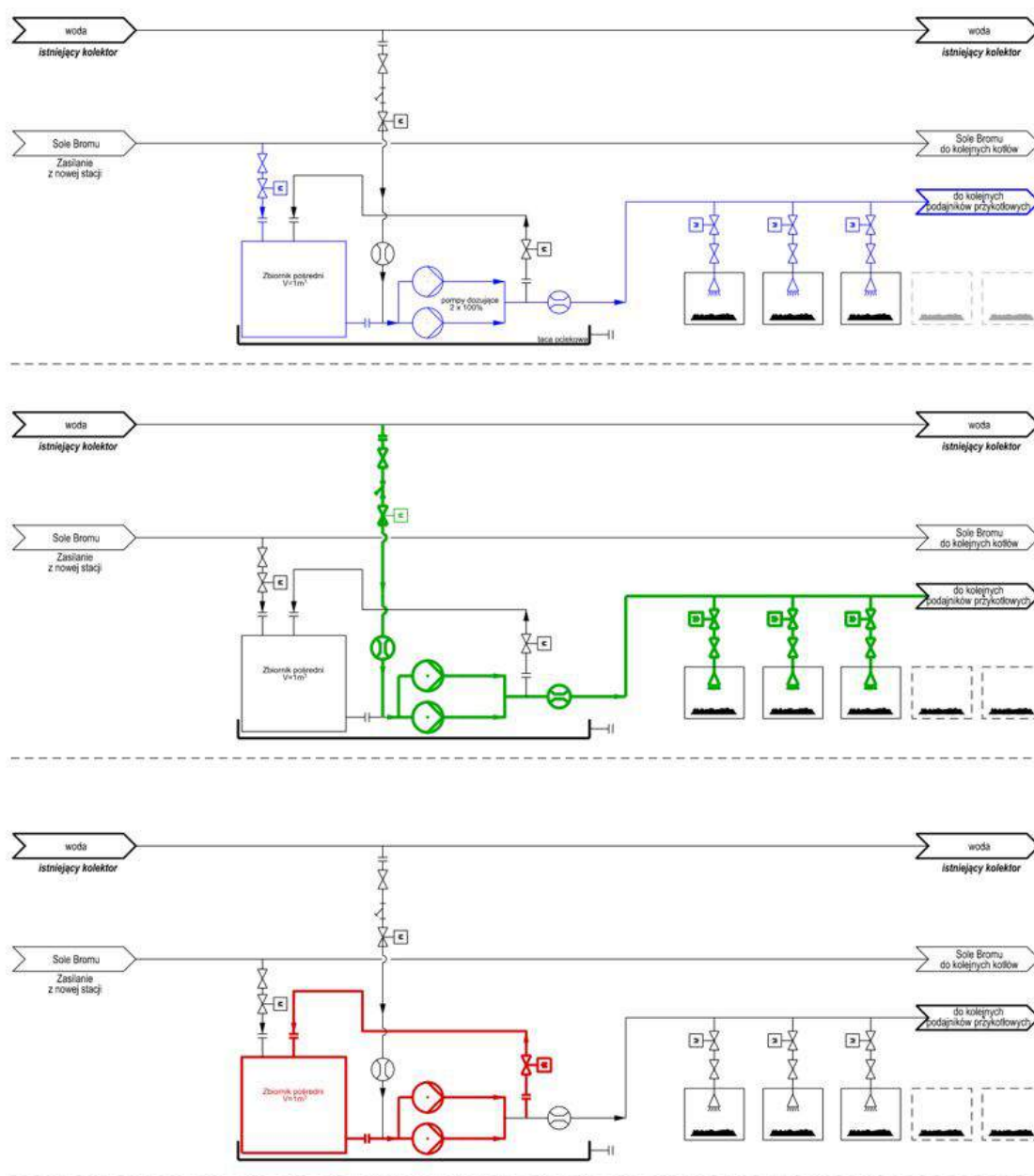


Rys. 5.6. Schemat ideowy obiegu soli bromu dla jednego kotła

zraszania w sytuacji awaryjnej podczas której zostanie unieruchomiona taśma z warstwą węgla. Należy wyposażyć instalację w odpowiedni czujnik lub w układzie zabezpieczeń wprowadzić sygnał od pracy przenośników.

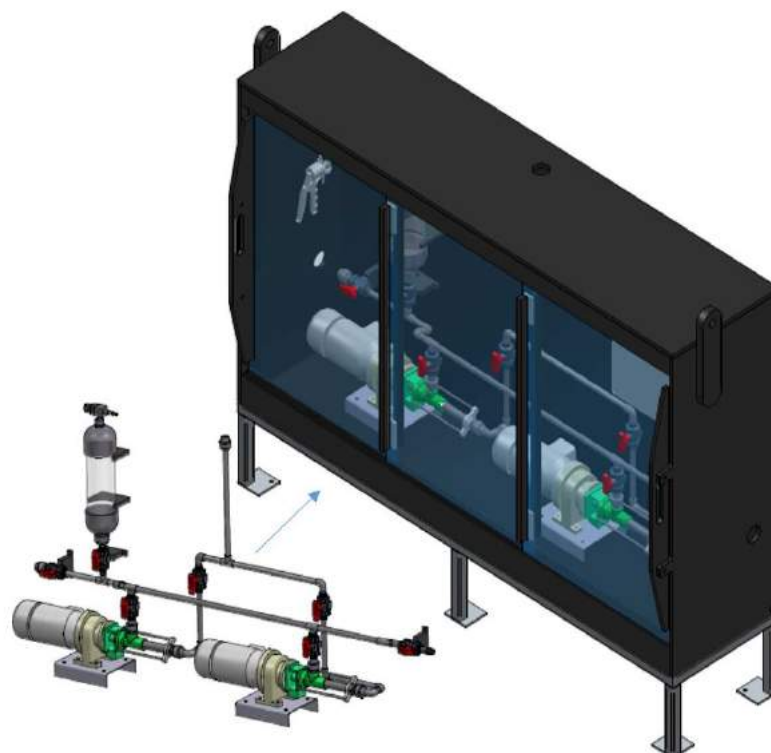
Instalacja dozowania soli bromu po każdym cyklu zraszania musi zostać przepłukana celem usunięcia pozostałości po dozowaniu cieczy mogących doprowadzić do zatkania układu z powodu zjawiska krystalizacji soli bromu - obieg pokazano na rysunku 5.7. Instalacja powinna zostać wyposażona w pomiary ciśnienia celem monitorowania poprawnej pracy instalacji dozowania i płukania. Dodatkowo należy przewidzieć dla każdego zbiornika magazynowego układ recyrkulacji soli bromu, który zapewni jego regularne mieszanie w zbiornikach- obieg pokazano na rysunku 5.7. Dopuszcza się wykonanie recyrkulacji jako niezależnego układu z pompą recyrkulacyjną lub zabudowa instalacji recyrkulacji na kolektorze za pompami.

Z racji na ryzyko kontaktu personelu z zastosowanymi środkami chemicznymi, układ przygotowania dawki do dozowania należy zabudować w obudowie z PE oraz z frontowymi drzwiami z plexiglasu (lub równoważnych materiałów odpornych na stosowane media).



Rys. 5.7. Tryby pracy układu

Zabudowany panel powinien zostać posadowiony w tacy ociekowej. Instalacja dozowania powinna być wyposażona w panel pozwalający na lokalne sterowanie pracą całego układu dozowania. W przypadku planowanego odstawienia bloków, instalacja powinna być opróżniona z reagenta i przepłukana wodą z wykorzystaniem istniejącego układu zraszania. Rurociągi zewnętrzne, wewnętrzne, pompy zbiorniki, armaturę raz wszelkie inne elementy instalacji należy wykonać z uwzględnieniem parametrów magazynowanej cieczy oraz wytycznymi zawartymi w koncepcji.



Rys. 5.8. Koncepcja obudowy układu pomp dozujących do posadowienia w tacy

Nakłady inwestycyjne wykonania układ dozowania zestawiono w tabeli.

lp	Zakres	Koszt
1	Projektowanie, procesy administracyjne	1 500 000,00 zł
2	Prace obiektowe, stacja rozładunku	4 000 000,00 zł
3	Zagospodarowanie terenu, drogi	1 500 000,00 zł
4	Dostawy technologiczne	4 000 000,00 zł
5	Układ elektryczny i AKPiA	800 000,00 zł
6	Modernizacja DCS	1 000 000,00 zł
7	Pozostałe koszty	1 200 000,00 zł
	suma netto	14 000 000,00 zł

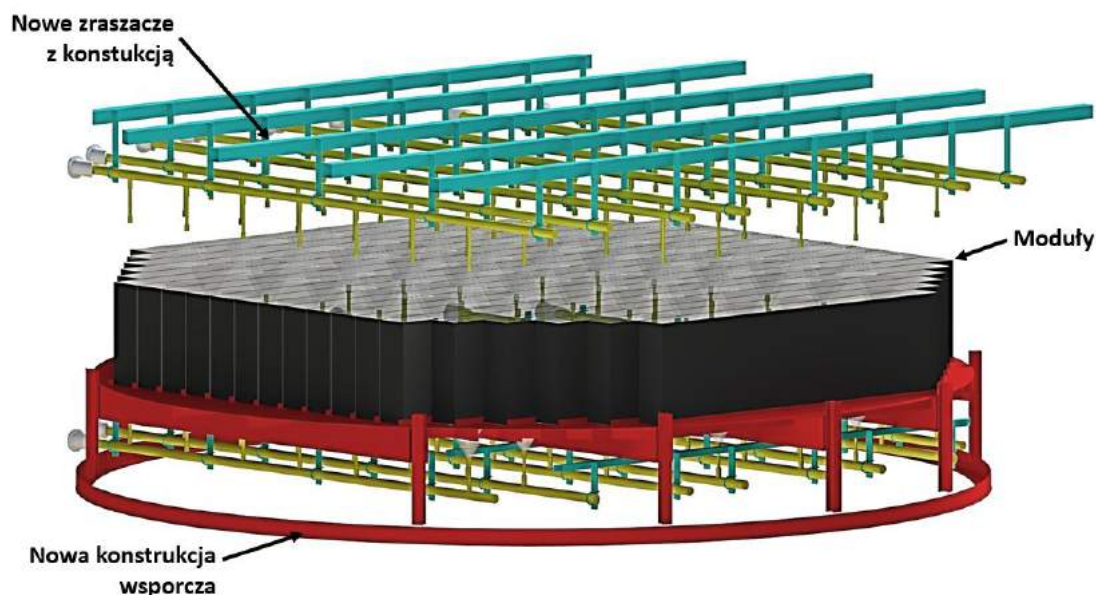
Koszty operacyjne instalacji soli bromu to nie tylko koszty dostaw i mediów pomocniczych jak energia elektryczna czy woda. Znaczącym czynnikiem generującym koszty, a nie możliwym do dokładnego oszacowania jest zjawisko korozji towarzyszące procesowi. Sole bromu z racji na swoje właściwości korozyjne, uszkadzają nie tylko rejon podawania (np. podajniki węgla) ale także powodują korozję na ścieżce spalin. Bardzo częstym przypadkiem jest korozja zimnego końca obrotowych podgrzewaczy powietrza.

Stosowanie soli bromu wiąże się nie tylko z regularnymi remontami, ale także z kosztami odstawienia bloku co powoduje stratę.

5.3. Instalacja modułów

Instalacja modułów nie wymaga nowych dodatkowych węzłów technologicznych, moduły są instalowane w istniejącym absorberze IOS. Do poprawnej pracy modułów wymagane jest tylko doprowadzenie wody technologicznej na potrzeby spłukiwania modułów z najbliższego punktu wpięcia w rejonie absorbera. Woda, którą okresowo są zraszane moduły zapewnia odpowiedni stopień czystości ich powierzchni, a dodatkowo wymywa z powierzchni kwas siarkowy powstały w wyniku katalitycznego utlenienia tlenku siarki SO_2 , kwas następnie trafia do studzienki absorbera co w końcowym rezultacie poprawia skuteczność także redukcji tlenków siarki i pozwala utrzymać odpowiednie pH w absorberze.

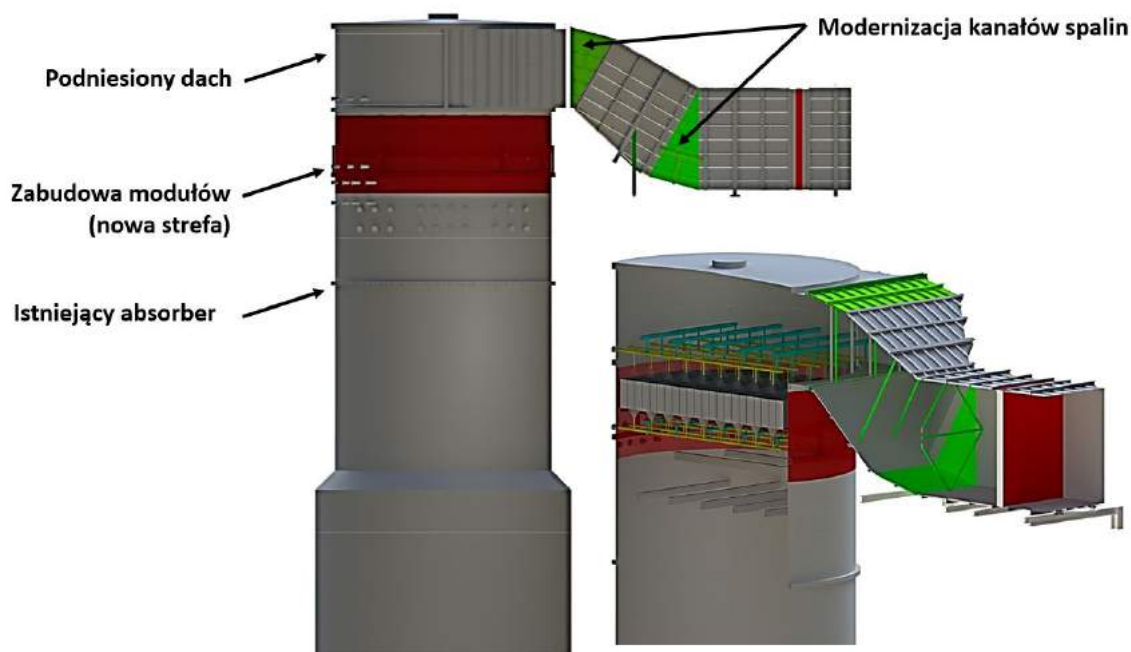
Dla wybranego obiektu, należy przewidzieć 6 warstw modułów co zapewni spełnienie norm emisyjnych. Dodatkowo należy zapewnić miejsce dla rezerwowej warstwy, oraz dodatkowe poziomy zraszania i przestrzeń serwisową. Rysunek 5.9 przedstawia kompletny układ modułów, zraszaczy oraz dodatkową konstrukcję wsporczą.



Rys. 5.9. Układ modułów wraz ze zraszaczami

Instalacja modułów wymaga z odpowiedniego miejsca do posadowienia modułów na najwyższym poziomie absorbera (powyżej poziomów podawania zawiesiny), a zarazem zachowania miejsca montażowego pod dachem dla obsługi. W takiej sytuacji w wielu

przypadkach należy albo podwyższyć absorber albo zmodernizować istniejące poziomy zraszania czy odkraplaczy, aby uzyskać miejsce na moduły. Na potrzeby zabudowy należy podnieść dach absorbera o 6 metrów, zamontować nowe cargo płaszcza absorbera, oraz zmodyfikować kanał wylotowy tak aby dostosować maksymalnie do poziomu czopucha komina i zachować istniejącą geometrie kanałów spalin przed kominem. Zakres modernizacji pokazano poglądowo na rysunku 5.10.



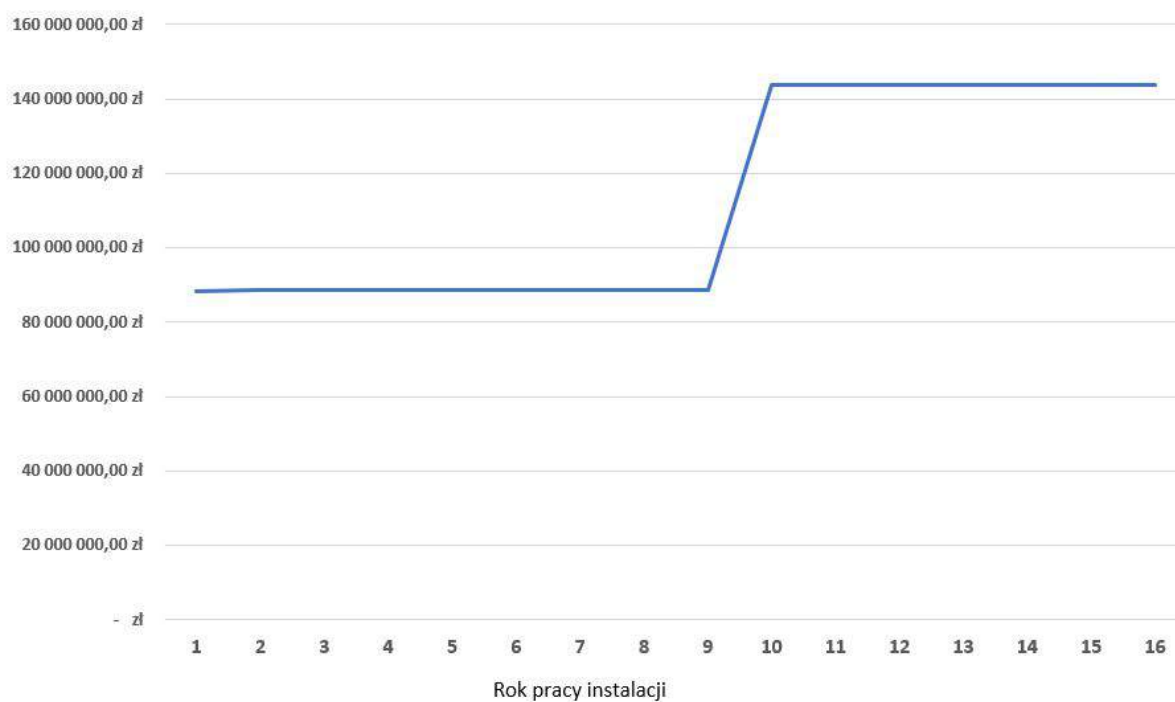
Rys. 5.10. Zakres modernizacji absorbera (po lewej), przekrój przez zmodernizowany absorber (po prawej)

Przy tak dużej ilości warstw przebudowa absorbera jest nieunikniona co stanowi bardzo dużo nakłady inwestycyjne. Z drugiej strony zabudowa modułów zapewnia stabilną pracę przez wiele lat i nie generuje w kolejnych latach tak znaczących kosztów operacyjnych jak technologia wtrysku sorbentów czy podawanie soli bromu. Znaczącym czynnikiem jest też prefabrykacja i dostawa ok 2300 modułów na potrzeby zabudowy aż 6 warstw. Ważnym aspektem wyboru tej technologii jest zużycie wody - w przypadku 6 warstw, gdzie wymagane jest płukanie od góry i od dołu modułów zużycie wody będzie wynosić od 2000 do 3000 litrów na godzinę, niemniej jednak jest to woda technologiczna, a nie zdemineralizowana co nie wpływa znacząco na koszty operacyjne. Woda po procesie płukania trafia na dno absorbera, skąd trafia do oczyszczania i wraca do obiegu dlatego dlatego nie wpływa znacząco na koszty OPEX.

Analizowana technologia adsorpcji wiąże się z kilkukrotnie większymi nakładami inwestycyjnymi, ale minimalizuje znacząco koszty operacyjne co pokazano na wykresie 5.11. Dopiero przed rozpoczęciem 10 roku eksploatacji należy wymienić moduły, co

lp	Zakres	Koszt
1	Projektowanie, procesy administracyjne	1 500 000,00 zł
2	Prace obiektowe, modernizacja IOS	20 000 000,00 zł
3	Zagospodarowanie terenu, drogi	1 500 000,00 zł
4	Dostawy technologiczne	62 500 000,00 zł
5	Układ elektryczny i AKPiA	800 000,00 zł
6	Modernizacja DCS	1 000 000,00 zł
7	Pozostałe koszty	1 200 000,00 zł
	suma netto	88 500 000,00 zł

pokazano na wykresie. Należy też pamiętać, iż technologia modułowa składa się w dużej mierze z elementów pasywnych nie wymagających serwisu, gdzie technologia wtrysku węgla posiada wiele urządzeń i armatury które nie tylko trzeba regularnie serwisować ale kompleksowo wymieniać z racji na zjawisko abrazji jakie występuję przy transporcie pneumatycznym pylistych sorbentów.



Rys. 5.11. CAPEX i OPEX dla technologii modułowej

5.4. Instalacja hybrydowa

Przeprowadzone badania laboratoryjne, badania obiektowe oraz analizy wdrożenia różnych technologii pokazują, iż każda z tych technologii niesie za sobą znaczące nakłady finansowe przekładające się na koszt generacji energii elektrycznej. Celem obniżenia tych kosztów, stworzono hybrydowy model technologiczny pozwalający osiągnąć wymaganą redukcję emisji, a zarazem zmniejszającą koszty z tym związane.

Na potrzeby stworzenia hybrydy wybrano połączenie technologii wtrysku węgla aktywnego oraz instalację modułów. Iniekcję soli bromu odrzucono z powodu zbyt dużych problemów eksploatacyjnych oraz korozji która może spowodować długoterminowe odstawienie bloku do remontu.

Podstawowe założenia do rozwiązania hybrydowego:

- redukcja nakładów inwestycyjnych CAPEX
- redukcja kosztów eksploatacji OPEX
- instalacja typu tailor-made dostosowana do parametrów bloku z uwzględnieniem zmiennej zawartości Hg w spalinach w zależności od paliwa i pracy bloku

Omawiana instalacja modułów w pełnej skali wymaga przebudowy absorbera. Zastosowanie mniejszej ilości warstw jest możliwe zmiany konstrukcji, poprzez zmianę typu odkraplaczy lub systemu podawania zawiesiny. Te prace stanowią drobną modernizację w porównaniu z podniesieniem całego absorbera. Niestety, jak wynika z badań z mniejszą ilością warstw obiekt nie osiągnie oczekiwanej redukcji emisji. Niemniej jednak emisja zostanie znacząco obniżona, co pozwoli na zastosowanie wtrysku węgla jak w dużo mniejszych ilościach, co przełoży się na znacznie mniejszą wydajność urządzeń - sumarycznie wpłynie na minimalizację kosztów OPEX i CAPEX instalacji oraz przełoży się bezpośrednio na mniejszy wzrost kosztów wytworzenia energii elektrycznej.

Idea działania systemu hybrydowego została pokazana na wykresie 5.12, na przykładzie miesięcznej pracy. Na podstawie danych obiektowych przeanalizowano redukcje emisji z wykorzystaniem 3 warstw (kolor żółty) względem emisji bazowej (kolor czerwony) jako średnie godzinowe. Algorytm sterowania instalacją wtrysku węgla uruchomi układ iniekcji w zadanej dawce uderzeniowej, tylko gdy wartość emisji rtęci chwilowo przekroczy wymagany limit (niebieska linia przerywana). W analizowanym przypadku, gdzie w ciągu miesiąca występuje bardzo dużo przekroczeń, układ wtrysku zostanie uruchomiony w sumie na 80 godzin pracy zamiast pracować cały czas przez miesiąc. Zużycie węgla aktywnego zmniejszy się 10-krotnie, znacząco obniżając miesięczne koszty operacyjne. Porównanie zestawiono w tabeli 5.2

Tabela 5.1

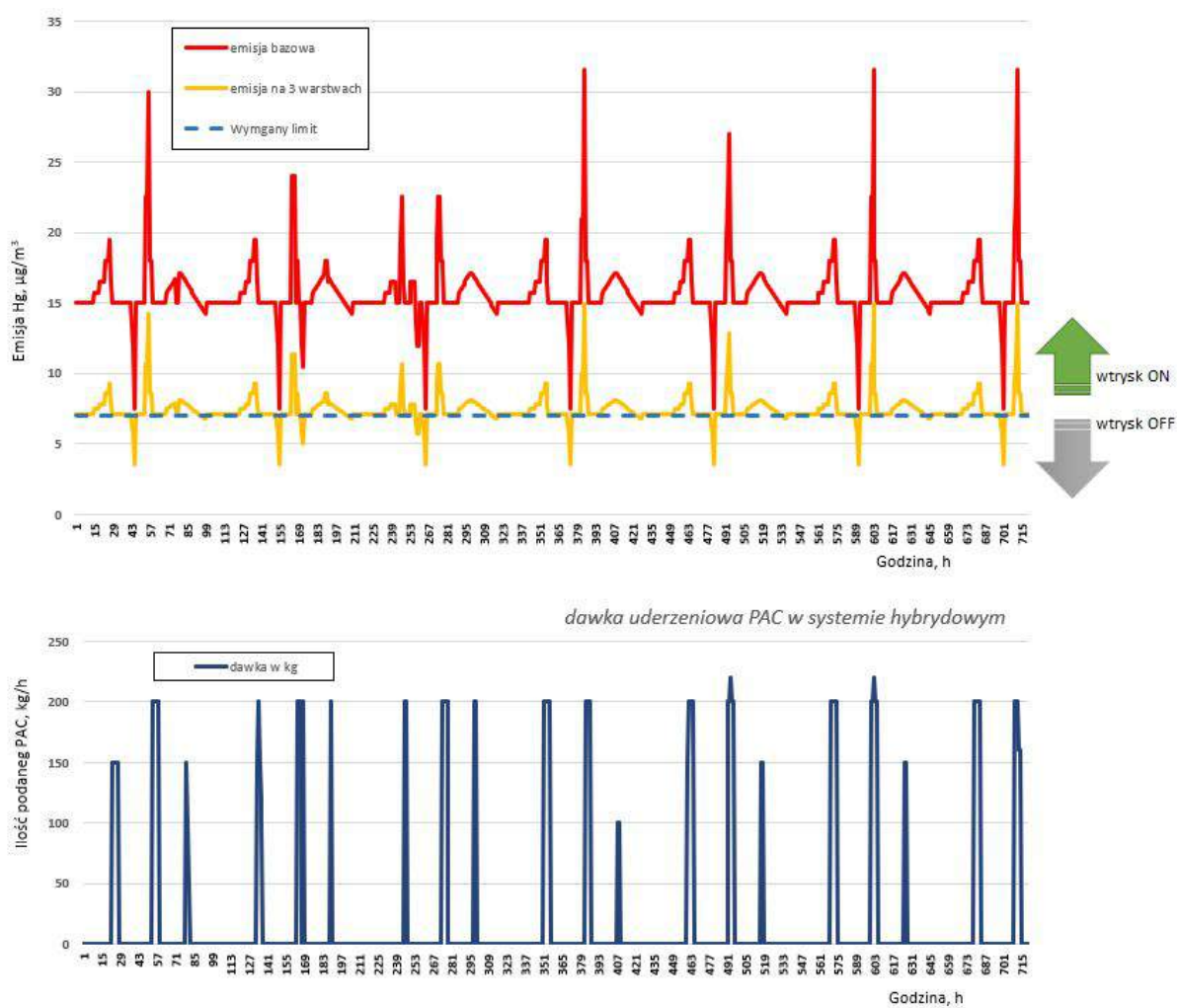
Nakłady inwestycyjne rozwiązania hybrydowego

lp	Zakres	Koszt
1	Projektowanie, procesy administracyjne	1 500 000,00 zł
2	Prace obiektowe, modernizacja IOS	5 000 000,00 zł
3	Zagospodarowanie terenu, drogi	1 500 000,00 zł
4	Dostawy technologiczne	39 000 000,00 zł
5	Układ elektryczny i AKPiA	800 000,00 zł
6	Modernizacja DCS	1 000 000,00 zł
7	Pozostałe koszty	1 200 000,00 zł
	suma netto	50 000 000,00 zł

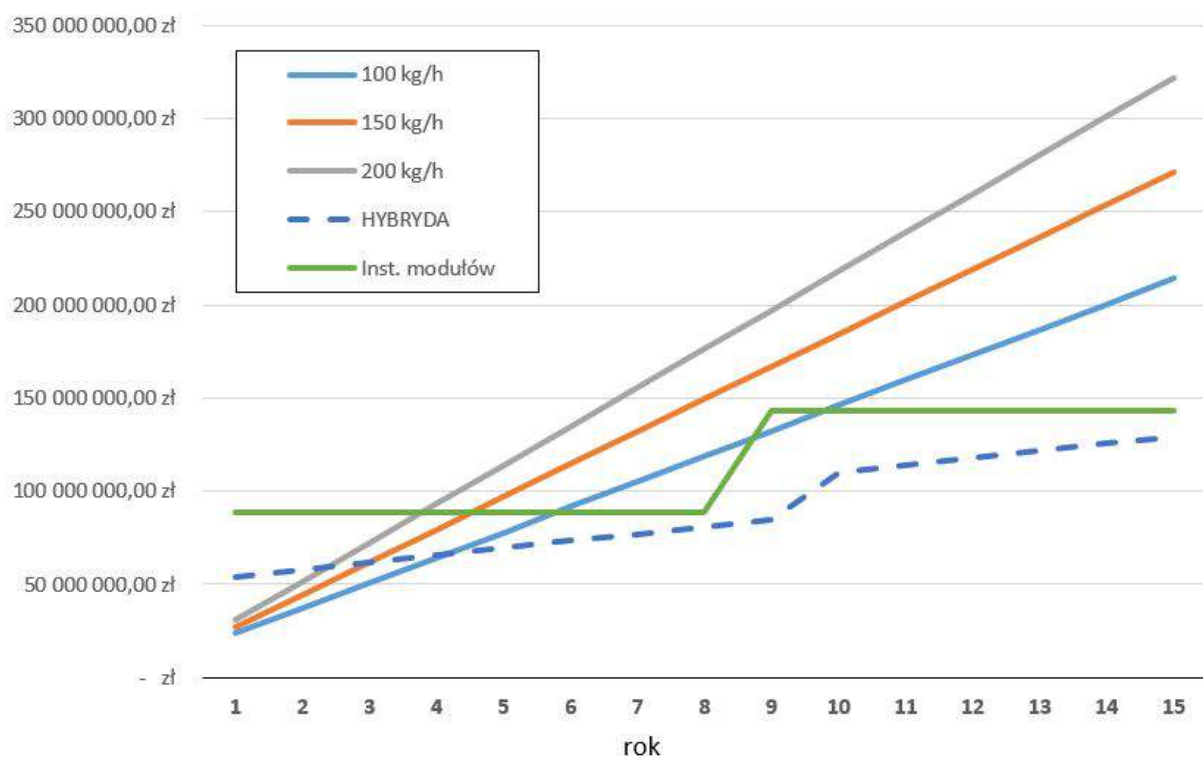
Tabela 5.2

Porównanie kosztów operacyjnych wtrysku węgla

system	wtrysk [Mg/m-c]	OPEX - 1 m-c	OPEX - 1 rok
Wtrysk PAC	144	2 160 000,00 zł	25 920 000,00 zł
Hybryda GORE+PAC	14,48	217 200,00 zł	2 606 400,00 zł



Rys. 5.12. Symulacja pracy układu hybrydowego



Rys. 5.13. Porównanie kosztów CAPEX i OPEX rozwiązania hybrydowego na tle innych technologii

Podsumowanie

Przeprowadzone badania potwierdziły możliwości zmniejszenia emisji rtęci ze spalin poprzez zastosowanie materiału polimerowego. Wpływ najważniejszych parametrów na redukcję rtęci został przebadany w warunkach laboratoryjnych oraz pilotowych. Przeprowadzone badania laboratoryjne pokazały, że wilgotność, temperatura nie wpływają na uzyskiwane poziomy redukcji. Dwa najważniejsze czynniki wpływające na wydajność procesu redukcji rtęci to prędkość i zawartość rtęci w materiale polimerowym. Zwiększona prędkość ogranicza czas kontaktu zanieczyszczonych spalin z powierzchnią, a przez to zdolność redukcji rtęci zostaje ograniczona. Zwiększenie stężenia rtęci w badanym materiale również zmniejszyło zdolność materiału do chemicznego wiązania się z rtęcią. Opracowana w pracy metodologia wstępnego nasycania materiału w parach rtęci pozwoliła na wyznaczenie wpływu początkowej zawartości rtęci na zdolność do jej redukcji z przepływającego gazu.

Wyniki badań laboratoryjnych wykorzystano do opracowania modelu matematycznego pozwalającego na modelowanie procesu redukcji rtęci. Model usuwania rtęci został zaimplementowany do środowiska obliczeniowego Ansys FLUENT za pomocą autorskich funkcji użytkownika. Opracowany model pozwala na analizę możliwości redukcji rtęci z wykorzystaniem modułów adsorpcyjnych dla instalacji przemysłowych. Efektywność modułów badana była również na instalacjach pilotowych znajdujących się w dwóch lokalizacjach, tj. Elektrownia Pątnów i Elektrownia Bełchatów.

Na podstawie zebranych danych obiektowych zaobserwowano ogromny potencjał, w zakresie ograniczenia emisji rtęci ze spalin oraz uniknięcia remisji rtęci np. z węgla aktywowanego. Dane obiektowe posłużyły także do walidacji modelu numerycznego opracowanego dla instalacji pilotowych pokazując zgodność na poziomie 96%

Dodatkowym aspektem poruszonym w rozprawie doktorskiej była analiza możliwości zastosowania sorbentów sypkich oraz innych sorbentów pozwalających na ograniczenie emisji rtęci. W oparciu o zebrane dane obiektowe w ramach pracy opracowano dedykowany model numeryczny pozwalający na modelowanie procesu adsorpcji rtęci na powierzchni węgla aktywowanego. Model numeryczny został zwalidowany w oparciu o dane pomiarowe pokazując różnice na poziomie 3%.

W przeciwieństwie do najpopularniejszej techniki redukcji rtęci, tj. wtrysku węgla, kontrola emisji rtęci z wykorzystaniem materiałów polimerowych nie zależy od stężenie rtęci w gazie. Dlatego system hybrydowy może charakteryzować się lepszymi parametrami

ekonomicznymi. W przypadku rozwiązania hybrydowego, moduły polimerowe należy wykorzystać jako podstawową metodę zmniejszenia emisji rtęci, podczas gdy węgiel aktywny powinien być stosowany do uzyskania wymaganego przepisami wyjściowego stężenia rtęci w gazach wylotowych. Jest to szczególnie ważne, gdy stężenie rtęci na wlocie różni się znacznie ze względu na zmiany zawartości rtęci w paliwie. Zastosowanie instalacji modułów polimerowych wraz z węglem aktywowanym daje szansę na osiągnięcie koncentracji rtęci do pożądanego poziomu, ponieważ rozwiązanie oparte wyłącznie na modułach nie daje możliwości szybkiej adaptacji do zmieniających się warunków przepływowych oraz jak wcześniej wspomniano zmiennej zawartości rtęci w węglu. Stosowanie wyłącznie rozwiązania polimerowego wiąże się z mniejszą elastycznością oraz większymi nakładami inwestycyjnymi co może również prowadzić do przeinwestowania i pracy instalacji z niepełną wydajnością.

Biorąc pod uwagę powyższe w pracy podjęto również próbę oszacowania kosztów OPEX i CAPEX analizowanych w pracy rozwiązań. Przedstawiono różne kombinacje technologii pokazując rozwiązania, które z punktu widzenia ekonomicznego dla wybranego obiektu referencyjnego wydają się być najkorzystniejsze.

Przeprowadzone badania w ramach realizowanej rozprawy doktorskiej dają ważny wkład w istniejącą wiedzę w zakresie zastosowania rozwiązań hybrydowych dedykowanych do ograniczenia emisji szkodliwej rtęci do atmosfery. Opracowane modele numeryczne pozwolą w przyszłości na dobór odpowiedniej konfiguracji oraz technologii dla danego obiektu wraz z możliwością ograniczenia kosztu inwestycji CAPEX oraz obniżenia kosztu operacyjnego OPEX.

Bibliografia

- [1] ANSYS® ANSYS, [dostęp: 01.01.2021] <https://www.ansys.com>.
- [2] Bronkhorst: Expert in Low Flow measurement solutions, [dostęp: 20.04.2023] <https://www.bronkhorst.com/int/>.
- [3] HovaCAL CALIBRATION GAS GENERATOR, [dostęp: 20.04.2023] <https://hovacal.de/en/hovacal/>.
- [4] Nippon Mercury Analyzer, [dostęp: 20.04.2023] <https://agssci.com/companies/nippon/>.
- [5] United States Environmental Protection Agency, [dostęp: 02.06.2022] <https://www.epa.gov/mats/regulatory-actions-final-mercury-and-air-toxics-standards-mats-power-plant>.
- [6] USC Control Box Ultrasonic Nozzle Assembly, [dostęp: 20.04.2023] <https://www.siansonic.com>.
- [7] Front Matter. John Wiley Sons, Ltd 2014.
- [8] Decyzja Wykonawcza Komisji (UE) 2021/2326. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej 31 grudzień 2021.
- [9] Adamczyk W.P., Bialecki R.A., Ditaranto M., Gladysz P., Haugen N.E.L., Katelbach-Wozniak A., Klimanek A., Sladek S., Szlek A., Wecel G.: CFD modeling and thermodynamic analysis of a concept of a mild-oxy combustion large scale pulverized coal boiler. „Energy”, 140, 2017, p. 1305–1315.
- [10] Adamczyk W.P., Klimanek A., Bialecki R.A., Węcel G., Kozolub P., Czakiert T.: Comparison of the standard euler–euler and hybrid euler–lagrange approaches for modeling particle transport in a pilot-scale circulating fluidized bed. „Particuology”, 15, 2014, p. 129–137.
- [11] Adamczyk W., Bialecki R., Klimanek A., Kozolub P., Wecel G., Czakiert T., Ostrowski Z., Sladek S.: Modeling of particle transport phenomena in cfb using dense discrete phase model. „Proc. of the 21st International Conference on Fluidized Bed Combustion”, 2, June 3-6 Naples 2012, p. 994–1001.

- [12] Adamczyk W., Isaac B., Parra J., Smith S., Harris D., Thornock J., Zhou M., Smith P., Żmuda R.: Application of LES–CFD for predicting pulverized-coal working conditions after installation of nox control system. „Energy”, 160, 2018, p. 693–709.
- [13] Adamczyk W., Kozolub P., Wecel G., Ryfa A.: Simulations of the PC boiler equipped with complex swirling burners. „International Journal of Numerical Methods for Heat and Fluid Flow”, 24(4), 2013, p. 845–860.
- [14] Adamczyk W., Kozolub P., Kruczek G., Pilorz M., Klimanek A., Czakiert T., Węcel G.: Numerical approach for modeling particle transport phenomena in a closed loop of a circulating fluidized bed. „Particuology”, 29, 2016, p. 69–79.
- [15] Adamczyk W., Myöhänen K., Hartge E.U., Ritvanen J., Klimanek A., Hyppänen T., Bialecki R.: Generation of data sets for semi-empirical models of circulated fluidized bed boilers using hybrid euler-lagrange technique. „Energy”, 143, 2018, p. 219–240.
- [16] Adamczyk W., Wecel G., Klajny M., Kozolub P., Klimanek A., Bialecki R., Czakiert T.: Modeling of particle transport and combustion phenomena in a large scale circulating fluidized bed boiler using hybrid Euler-Lagrange approach. „Particuology”, 16, 2014, p. 29–40.
- [17] Adamczyk W.P.: Application of the Numerical Techniques for Modelling Fluidization Process Within Industrial Scale Boilers. „Archives of Computational Methods in Engineering”, 24, 2017, p. 669–702.
- [18] Agarwalla H., Senapati R.N., Das T.B.: Mercury emissions and partitioning from indian coal-fired power plants. „Journal of Environmental Sciences”, 100, 2021, p. 28–33.
- [19] Banat F., Asheh S., Ahmad R., Bni-Khalid F.: Lbench-scale and packed bed sorption of ethylene blue using treaded olive pomace and charcoal. „Biores. Technol”, 95, 2007, p. 3017–3025.
- [20] Choi S., Lee S.S.: Mercury adsorption characteristics of cl-impregnated activated carbons in simulated flue gases. „Fuel”, 299, 2021, p. 120822.
- [21] Cloete S., Johansen S., Braun M., Popoff B., Amini S.: Evaluation of a Lagrangian discrete phase modeling approach for resolving cluster formation in CFB riser. „7th International Conference on Multiphase Flow”, May 2010. , ICMF 2010 Tampa, Floryda USA.
- [22] Crowe C., Schwarzkopf J., Sommerfeld M., Tsuji Y.: Multiphase flows with droplets and particles. CRC Press, 2 ed., 2012.

- [23] Czarna D., Baran P., Kunecki P., Panek R., Żmuda R., Wdowin M.: Synthetic zeolites as potential sorbents of mercury from wastewater occurring during wet fgd processes of flue gas. „Journal of Cleaner Production”, 172, 2018, p. 2636–2645.
- [24] Dziok T., Grzywacz P., Bochenek P.: Assessment of mercury emissions into the atmosphere from the combustion of hard coal in a home heating boiler. „Environmental Science and Pollution Research”, 26(22), Aug 2019, p. 22254–22263.
- [25] Dziok T., Strugała A., Rozwadowski A., Macherzyński M., Ziomber S.: Rtęć w odpadach z procesu wzbogacania węgla kamiennych. „Gospodarka Surowcami Mineralnymi - Mineral Resources Management”, vol. 31(No 1), 2015.
- [26] Eckley C.S., Blanchard P., McLennan D., Mintz R., Sekela M.: Soil–air mercury flux near a large industrial emission source before and after closure (flin flon, manitoba, canada). „Environmental Science & Technology”, 49(16), 2015, p. 9750–9757. PMID: 26189758.
- [27] Fan R., Marchisio D., Fox R.: Application of the direct quadrature method of moments to polydisperse gas–solid fluidized beds. „Powder Technology”, 139, 2004, p. 7–20.
- [28] Farid M., Jeong H., Kim K., Lee J., Kim D., Hwang J.: Numerical investigation of particle transport hydrodynamics and coal combustion in an industrial-scale circulating fluidized bed combustor: Effects of coal feeder positions and coal feeding rates. „Fuel”, 192, 2017, p. 187–202.
- [29] Galbreath K.C., Zygarlicke C.J.: Mercury speciation in coal combustion and gasification flue gases. „Environmental Science & Technology”, 30(8), 1996, p. 2421–2426.
- [30] Gera D., Gautam M., Tsuji Y., Kawaguchi T., Tanaka T.: Computer simulation of bubbles in large-particle fluidized beds. „Powder Technology”, 98, 1998, p. 38–47.
- [31] Gharebaghi M., Hughes K., Porter R., Pourkashanian M., Williams A.: Mercury speciation in air-coal and oxy-coal combustion: A modelling approach. „Proceedings of the Combustion Institute”, 33(2), 2011, p. 1779–1786.
- [32] Gidaspow D.: Multiphase flow and fluidization. Academic Press, Boston, MA 1994.
- [33] Glodek A., Pacyna J.M.: Mercury emission from coal-fired power plants in poland. „Atmospheric Environment”, 43(35), 2009, p. 5668–5673.

- [34] Goldschmidt M., Beetstra R., Kuipers J.: Hydrodynamic modelling of dense gas-fluidized beds: Comparison of the kinetic theory of granular flow with 3D hard-sphere discrete particle simulations. „Chemical Engineering Science”, 57, 2002, p. 2059–2075.
- [35] Higgins B., Yan L., Gadalla H., Meier J., Fareid T., Liu G., Milewicz M., Repczynski A., Ryding M., Blasiak W.: Biomass co-firing retrofit with ROFA for NO_x reduction. „Polish Journal of Environmental Study”, 19(6), 2010, p. 1185–1197.
- [36] Hoomans B., Kuipers J., Briels W., Swaaij W.: Discrete particle simulation of bubble and slug formation in a two-dimensional gas-fluidized bed: A hard-sphere approach. „Chemical Engineering Science”, 51, 1996, p. 99–118.
- [37] Hylander L.D., Sollenberg H., Westas H.: A three-stage system to remove mercury and dioxins in flue gases. „Science of The Total Environment”, 304(1), 2003, p. 137–144. Pathways and processes of mercury in the environment. Selected papers presented at the sixth International Conference on Mercury as Global Pollutant, Minamata, Japan, Oct. 15-19, 2001.
- [38] Ji Z., Huang B., Gan M., Fan X., Wang Y., Chen X., Sun Z., Huang X., Zhang D., Fan Y.: Recent progress on the clean and sustainable technologies for removing mercury from typical industrial flue gases: A review. „Process Safety and Environmental Protection”, 150, 2021, p. 578–593.
- [39] Johari K., Saman N., Song S.T., Chin C.S., Kong H., Mat H.: Adsorption enhancement of elemental mercury by various surface modified coconut husk as eco-friendly low-cost adsorbents. „International Biodeterioration Biodegradation”, 109, 2016, p. 45–52.
- [40] Jędruch A., Falkowska L., Saniewska D., Durkalec M., Nawrocka A., Kalisińska E., Kowalski A., Pacyna J.M.: Status and trends of mercury pollution of the atmosphere and terrestrial ecosystems in Poland. „Ambio”, 50(9), 2021, p. 1698 – 1717. Cited by: 12; All Open Access, Hybrid Gold Open Access.
- [41] Jędruch A., Falkowska L., Saniewska D., Grajewska A., Bełdowska M., Meissner W., Kalisińska E., Duzinkiewicz K., Pacyna J.M.: Mercury in the Polish part of the Baltic Sea: A response to decreased atmospheric deposition and changing environment. „Marine Pollution Bulletin”, 186, 2023. Cited by: 0; All Open Access, Bronze Open Access.
- [42] Kim D.H.: Linear driving force formulas for diffusion and reaction in porous catalysts. „AIChE Journal”, 35(2), 1989, p. 343–346.

- [43] Kozoń P., Klimanek A., Białecki R., Adamczyk W.: Numerical simulation of a dense solid particle flow inside a cyclone separator using the hybrid euler–lagrange approach. „Particuology”, 31, 2017, p. 170–180.
- [44] Lamborg H.C.B.K.e.a., C.: A global ocean inventory of anthropogenic mercury based on water column measurements. „Nature”, 512, 2014, p. 65 – 68.
- [45] Lee E.M., Clack H.L.: Powder resistivity inferred differential collection of heterogeneous coal fly ash and powered activated carbon admixtures within a cylindrical electrostatic precipitator. „Emission Control Science and Technology”, 2(1), 2016, p. 33–43.
- [46] Lin J., Luo K., Wang S., Hu C., Fan J.: An augmented coarse-grained cfd-dem approach for simulation of fluidized beds. „Advanced Powder Technology”, 31(10), 2020, p. 4420–4427.
- [47] Liu H., Ruan W., Zhang Z., Zhou Y., Shen F., Liu J., Yang H.: Performance and mechanism of cus-modified mwents on mercury removal: Experimental and density functional theory study. „Fuel”, 309, 2022, p. 122238.
- [48] Liu K., Wang S., Wu Q., Wang L., Ma Q., Zhang L., Li G., Tian H., Duan L., Hao J.: A highly resolved mercury emission inventory of chinese coal-fired power plants. „Environmental Science & Technology”, 52(4), 2018, p. 2400–2408. PMID: 29320854.
- [49] Liu Q., Zhong W., Yu A.: Oxy-fuel combustion behaviors in a fluidized bed: A combined experimental and numerical study. „Powder Technology”, 349, 2019, p. 40–51.
- [50] Liu W., Zhou Y., Hua Y., Peng B., Deng M., Yan N., Qu Z.: A sulfur-resistant cus-modified active coke for mercury removal from municipal solid waste incineration flue gas. „Environmental Science and Pollution Research”, 26(24), Aug 2019, p. 24831–24839.
- [51] Liu Z., Wang D., Peng B., Chai L., Liu H., Yang S., Yang B., Xiang K., Liu C.: Transport and transformation of mercury during wet flue gas cleaning process of nonferrous metal smelting. „Environmental Science and Pollution Research”, 24(28), Oct 2017, p. 22494–22502.
- [52] Lv M., Luo G., Zou R., Ji Q., Fang C., Wang L., Li X., Yao H.: Study on the elemental mercury removal performance of co-pyrolyzed cl-loading activated carbon and the formation mechanism of c-cl functional groups. „Fuel”, 322, 2022, p. 124229.

- [53] Lyu Q., Liu Y., Guan Y., Liu X., Che D.: Dft study on the mechanisms of mercury removal from natural gas over se-modified activated carbon. „Fuel”, 324, 2022, p. 124658.
- [54] MACHERZYNSKI M.: Redukcja emisji rtęci do środowiska – wybrane problemy w świetle badań laboratoryjnych i przemysłowych. ISBN 978-83-7464-948-3. Wydawnictwa AGH - seria Rozprawy - monografie nr 330 31 grudzień 2018.
- [55] Marczak M., Budzyń S., Szczurowski J., Kogut K., Burmistrz P.: Active methods of mercury removal from flue gases. „Environmental Science and Pollution Research”, 26(9), Mar 2019, p. 8383–8392.
- [56] Mazzei L.: Limitations of quadrature-based moment methods for modeling inhomogeneous polydisperse fluidized powders. „Chemical Engineering Science”, 66, 2011, p. 3628–3640.
- [57] Mazzei L., Marchisio D., Lettieri P.: Direct quadrature method of moments for mixing of inert poly-disperse fluidized powders and the role of numerical diffusion. „Industrial & Engineering Chemistry Research”, 49(11), 2003, p. 5141–5152.
- [58] Milford* J.B., Pienciak A.: After the clean air mercury rule: Prospects for reducing mercury emissions from coal-fired power plants. „Environmental Science & Technology”, 43(8), 2009, p. 2669–2673.
- [59] Muhammad A., Zhang N., Wang W.: Cfd simulations of a full-loop cfb reactor using coarse-grained eulerian–lagrangian dense discrete phase model: Effects of modeling parameters. „Powder Technology”, 354, 2019, p. 615–629.
- [60] Myohanen K., Hyppanen T.: A three-dimensional model frame for modelling combustion and gasification in circulating fluidized bed furnaces. „International Journal Of Chemical Reactor Engineering”, 9(A25), 2011.
- [61] Omine N., Romero C.E., Kikkawa H., Wu S., Eswaran S.: Study of elemental mercury re-emission in a simulated wet scrubber. „Fuel”, 91(1), 2012, p. 93–101.
- [62] Pedel J., Thornock J., Smith S., Smith P.: Large eddy simulation of polydisperse particles in turbulent coaxial jets using the direct quadrature method of moments. „International Journal of Multiphase Flow”, 63, 2014, p. 23–38.
- [63] Rahiala S., Myöhänen K., Hyppänen T.: Modeling the behavior of limestone particles in oxy-fuel CFB processes. „Fuel”, 127, 2014, p. 141–150.

- [64] Ranz W., Marshall W.: Evaporation from Drops. „Chemical Engineering Progress”, 48, 1952, p. 141–173.
- [65] RH P., DW G., Perry’s M.J.: Chemical Engineers’ Handbook. 6th ed. McGraw-Hill, New York 1984.
- [66] Ryfa A., Zmuda R., Mandrela S., Bialecki R., Adamczyk W., Nowak M., Lelek L., Bandoła D., Pichura M., Płonka J., Wdowin M.: Experimental and numerical investigation of mercury removal from flue gas by sorbent polymer composite. „Fuel”, 333, 2023. Cited by: 0; All Open Access, Hybrid Gold Open Access.
- [67] Ryfa A., Żmuda R., Mandrela S., Bialecki R., Adamczyk W., Nowak M., Łukasz Lelek, Bandoła D., Pichura M., Płonka J., Wdowin M.: Experimental and numerical investigation of mercury removal from flue gas by sorbent polymer composite. „Fuel”, 333, 2023, p. 126470.
- [68] Saffman P.G.: The Lift on a Small Sphere in a Slow Shear Flow. „Journal of Fluid Mechanics”, 22, 1965, p. 385–400.
- [69] Shah S., Myöhänen K., Kallio S., Hyppänen T.: CFD simulations of gas-solid flow in an industrial-scale circulating fluidized bed furnace using subgrid-scale drag models. „Particuology”, 18, 2015, p. 66–75.
- [70] Shah S., Myöhänen K., Kallio S., Ritvanen J., Hyppänen T.: CFD modeling of gas-solids flow in a large scale circulating fluidized bed furnace. „Powder Technology”, 274, 2015, p. 239–249.
- [71] Shi X., Lan X., Liu F., Zhang Y., Gao J.: Effect of particle size distribution on hydrodynamics and solids back-mixing in cfb risers using cpfd simulation. „Powder Technology”, 266, 2014, p. 135–143.
- [72] Skodras G., Diamantopoulou I., Pantoleontos G., Sakellaropoulos G.: Kinetic studies of elemental mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor. „Journal of Hazardous Materials”, 158(1), 2008, p. 1–13.
- [73] Srekanth P., Syamlal M., O’Brien T.: Computational gas-solids flows and reacting systems: theory, methods and practice. Engineering science reference ed., 2012.
- [74] Streets D.G., Horowitz H.M., Jacob D.J., Lu Z., Levin L., ter Schure A.F.H., Sunderland E.M.: Total mercury released to the environment by human activities. „Environmental Science & Technology”, 51(11), 2017, p. 5969–5977.

- [75] Sunderland E.M., Mason R.P.: Human impacts on open ocean mercury concentrations. „Global Biogeochemical Cycles”, 21(4), 2007.
- [76] T. D., A. S., A. W.: Studies on mercury occurrence in inorganic constituents of polish coking coals. „Environ Sci Pollut Res”, 26, 2019, p. 8371–8382.
- [77] Talbot L., Cheng R.K., Schefer R.W., Willis D.R.: Thermophoresis of Particles in a Heated Boundary Layer. „Journal of Fluid Mechanics”, 101(4), 1980, p. 737–758.
- [78] Teng H., Altaf A.R.: Elemental mercury (hg0) emission, hazards, and control: A brief review. „Journal of Hazardous Materials Advances”, 5, 2022, p. 100049.
- [79] Tsuji T., Yabumoto K., Tanaka T.: Spontaneous structures in three-dimensional bubbling gas-fluidized bed by parallel DEM-CFD coupling simulation. „Powder Technology”, 184, 2008, p. 132–140.
- [80] Tsuji Y., Kawaguchi T., Tanaka T.: Discrete particle simulation of two-dimensional fluidized bed. „Powder Technology”, 77, 1996, p. 79–87.
- [81] Uaciquete D.L., Sakusabe K., Kato T., Okawa H., Sugawara K., Nonaka R.: Influence of unburned carbon on mercury chemical forms in fly ash produced from a coal-fired power plant. „Fuel”, 300, 2021, p. 120802.
- [82] Versteeg H., Malalasekera W.: An introduction to computational fluid dynamic, the finite volume method. Pearson Education Limited, 2nd ed., 2007.
- [83] Wang H., Wang S., Duan Y., Li Y.n., Ying Z.: Activated carbon for capturing hg in flue gas under o₂/co₂ combustion conditions. part 2: Modeling study and adsorption mechanism. „Energy & Fuels”, 32(2), 2018, p. 1907–1913.
- [84] Wang J., Wang T., Yan B., Wang Q., Zhang Y., Pan W.P.: Removal of ionic mercury from gasoline using zeolite 13x impregnated with ki: Adsorption mechanisms and simulation. „Chemical Engineering Journal”, 409, 2021, p. 128170.
- [85] Wang Y., Li H., He Z., Zhang M., Guan J., Qian K., Xu J., Hu J.: Removal of elemental mercury from flue gas using the magnetic fe-containing carbon prepared from the sludge flocculated with ferrous sulfate. „Environmental Science and Pollution Research”, 27(24), Aug 2020, p. 30254–30264.
- [86] Wdowin M., Macherzynski M., Panek R., Gorecki J.: Investigation of the sorption of mercury vapour from exhaust gas by an ag-x zeolite. „Clay Minerals”, 50, 03 2015, p. 31–40.

- [87] Wdowin M., Macherzyński M., Panek R., Wałęka M., Górecki J.: Analysis of selected mineral and waste sorbents for the capture of elemental mercury from exhaust gases. „Mineralogia”, 51(1), 3920, p. 17–35.
- [88] Wdowin M., Wiatros-Motyka M.M., Panek R., Stevens L.A., Franus W., Snape C.E.: Experimental study of mercury removal from exhaust gases. „Fuel”, 128, 2014, p. 451–457.
- [89] Wei J., He P., Wu J., Chen N., Xu T., Shi E., Pan C., Jia H., Wang A.: High-efficiency adsorption of elemental mercury from flue gas by k-intercalated 1t2h mos2. „Fuel”, 311, 2022, p. 122615.
- [90] Wilcox J., Rupp E., Ying S.C., Lim D.H., Negreira A.S., Kirchofer A., Feng F., Lee K.: Mercury adsorption and oxidation in coal combustion and gasification processes. „International Journal of Coal Geology”, 90-91, 2012, p. 4–20.
- [91] Yan R., Liang D.T., Tay J.H.: Control of mercury vapor emissions from combustion flue gas. „Environmental Science and Pollution Research”, 10(6), Nov 2003, p. 399–407.
- [92] Yan R., Liang D.T., Tsen L., Wong Y.P., Lee Y.K.: Bench-scale experimental evaluation of carbon performance on mercury vapour adsorption. „Fuel”, 83(17), 2004, p. 2401–2409.
- [93] Yang H., Xu Z., Fan M., Bland A.E., Judkins R.R.: Adsorbents for capturing mercury in coal-fired boiler flue gas. „Journal of Hazardous Materials”, 146(1), 2007, p. 1–11.
- [94] Yang J., Shi N., Yan B., Wang T., Pan W.P.: Removal of elementary mercury by solid sorbents at different temperatures: Variation of the desorption activation energy through thermal desorption analysis. „Fuel”, 307, 2022, p. 121889.
- [95] You C., Zhao H., Cai Y., Qi H., Xu X.: Experimental investigation of interparticle collision rate in particulate flow. „International Journal of Multiphase Flow”, 30(9), 2004, p. 1121–1138.
- [96] Zhang Y., Zhang M., Zhu S., Huang Y., Deng B., Gao X., Jiang X., Lyu J., Yang H.: Mechanism analysis of gas solid flow non-uniformity problem of 330 mw cfb boiler. „Chemical Engineering Research and Design”, 145, 2019, p. 258–267.
- [97] Zhang Y., Duan W., Liu Z., Cao Y.: Effects of modified fly ash on mercury adsorption ability in an entrained-flow reactor. „Fuel”, 128, 2014, p. 274–280.

- [98] Zhao S., Luo H., Ma A., Sun Z., Zheng R.: Experimental study on mercury removal from coal-fired flue gas by sulfur modified biomass coke with mechanochemical method. „Fuel”, 309, 2022, p. 122201.
- [99] Zhao S., Pudasainee D., Duan Y., Gupta R., Liu M., Lu J.: A review on mercury in coal combustion process: Content and occurrence forms in coal, transformation, sampling methods, emission and control technologies. „Progress in Energy and Combustion Science”, 73, 2019, p. 26–64.
- [100] Zhou H., Flamant G., Gauthier D., Lu J.: Lagrangian approach for simulating the gas-particle flow structure in a circulating fluidized bed riser. „International Journal of Multiphase Flow”, 28, 2002, p. 1801–1821.
- [101] Zhou Q., Duan Y.F., Hong Y.G., Zhu C., She M., Zhang J., Wei H.Q.: Experimental and kinetic studies of gas-phase mercury adsorption by raw and bromine modified activated carbon. „Fuel Processing Technology”, 134, 2015, p. 325–332.
- [102] Zhou W., Eggenpieler G., Rokanuzzaman A., Lissianski V., Moyeda D.: Prediction of activated carbon injection performance for mercury capture in a full-scale coal-fired boiler. „Industrial & Engineering Chemistry Research”, 49(8), 2010, p. 3603–3610.

Strony WWW

- [103] Agencja Rynku Energetycznego, [dostęp: 07.04.2023] <https://www.rynekelektryczny.pl/produkcja-energii-elektrycznej-w-polsce/>.
- [104] ANSYS CFX Inc., [dostęp: 01.02.2021] <http://www.ansys.com>.
- [105] ANSYS® ANSYS, [dostęp: 01.01.2021] <https://www.ansys.com>.
- [106] CD-adapco, [dostęp: 01.02.2016] <http://www.cd-adapco.com>.
- [107] Commission Implementing Decision (EU) 2021/2326 of 30 November 2021 establishing best available techniques (BAT) conclusions, under Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council, for large combustion plantsy, [dostęp: 02.06.2022] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32021D2326>.
- [108] Computational Particle Fluid Dynamics, Barracuda Virtual Reactor, [dostęp: 01.02.2021] <http://www.cpdf-software.com/>.

-
- [109] Dolfyn CFD code, [dostęp: 01.02.2016] <http://www.dolfyn.net>.
- [110] Gore's passive Hg and SO₂ removal system makes its European commercial debut at Chemnitz, Modern Power Systems, [dostęp: 04.01.2019] <https://www.modernpowersystems.com/features/featuregores-passive-hg-and-so2-removal-system-makes-its-european-commercial-debut-at-chemnitz-6922218/>.
- [111] Legislation, standards, and methods for mercury emissions control, ISBN 978-92-9029-515-0, April 2012, IEA Clean Coal Centre, [dostęp: 11.09.2020].
- [112] MFIx, [dostęp: 20.01.2021] <https://mfix.netl.doe.gov>.
- [113] OpenCFD Ltd OpenFOAM, [dostęp: 20.02.2021] <http://www.opencfd.co.uk>.
- [114] The University of Utah, [dostęp: 11.02.2021] <https://www.utah.edu>.
- [115] WHO information on Mercury, [dostęp: 11.09.2020] <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/mercury-and-health>.

Opracowanie modelu matematycznego zjawiska emisji metali ciężkich do powietrza, wody i ziemi w wyniku spalania paliw stałych w obiektach energetycznych

Streszczenie

Przeprowadzone badania potwierdziły możliwości zmniejszenia emisji rtęci ze spalin poprzez zastosowanie materiału polimerowego oraz rozwiązania hybrydowego obejmującego analizowany materiał oraz inne sorbenty sypkie. Wyniki badań laboratoryjnych wykorzystano do opracowania modelu matematycznego pozwalającego na modelowanie procesu redukcji rtęci. W rozprawie doktorskiej była, także analiza możliwości zastosowania sorbentów sypkich oraz innych sorbentów pozwalających na ograniczenie emisji rtęci. W oparciu o zebrane dane obiektowe w ramach pracy opracowano dedykowany model numeryczny pozwalający na modelowanie procesu adsorpcji rtęci na powierzchni węgla aktywowanego.

Przeprowadzone badania wskazały iż w przypadku rozwiązania hybrydowego, moduły polimerowe należy wykorzystać jako podstawową metodę zmniejszenia emisji rtęci, podczas gdy węgiel aktywny powinien być stosowane do uzyskania wymaganego przepisami wyjściowego stężenia rtęci w gazach wylotowych. Jest to szczególnie ważne, gdy stężenie rtęci na wlocie różni się znacznie ze względu na zmiany zawartości rtęci w paliwie. Zastosowanie instalacji modułów polimerowych wraz z węglem aktywowanym daje szansę na osiągnięcie koncentracji rtęci do pożądanego poziomu, ponieważ rozwiązanie oparte wyłącznie na modułach nie daje możliwości szybkiej adaptacji do zmieniających się warunków przepływowych oraz jak wcześniej wspomniano zmiennej zawartości rtęci w węglu. Stosowanie wyłącznie rozwiązania polimerowego wiąże się z mniejszą elastycznością oraz większymi kosztami inwestycyjnymi co może również prowadzić do przeinwestowania i pracy instalacji z niepełną wydajnością.

Biorąc pod uwagę powyższe w pracy podjęto również próbę oszacowania kosztów OPEX i CAPEX analizowanych w pracy rozwiązań. Przedstawiono różne kombinacje technologii pokazując rozwiązania, które z punktu widzenia ekonomicznego dla wybranego obiektu referencyjnego wydają się być najkorzystniejsze. Przeprowadzone badania w ramach realizowanej rozprawy doktorskiej dają ważny wkład w istniejącą wiedzę w zakresie zastosowania rozwiązań hybrydowych dedykowanych do ograniczenia emisji szkodliwej rtęci do atmosfery. Opracowane modele numeryczne pozwolą w przyszłości na dobór odpowiedniej konfiguracji oraz technologii dla danego obiektu wraz z możliwością ograniczenia kosztu inwestycji CAPEX oraz obniżenia kosztu operacyjnego OPEX.

Development of a mathematical model of the phenomenon of heavy metals emission to air, water and soil as a result of combustion of solid fuels in power unit

Abstract

The conducted research confirmed the possibility of reducing mercury emissions from flue gas by using a polymer material and a hybrid solution including the analyzed material and other sorbents. The results of laboratory tests were used to develop a mathematical model to model the mercury reduction process. The doctoral dissertation also included an analysis of the possibility of using other sorbents to reduce mercury emissions. Based on the collected object data, a dedicated numerical model was developed as part of the work, allowing modeling of the mercury adsorption process on the activated carbon surface.

The conducted research indicated that in the case of a hybrid solution, polymer modules should be used as the primary method of reducing mercury emissions, while activated carbon should be used to obtain the output mercury concentration in exhaust gases required by regulations. This is especially important when the mercury concentration at the inlet varies greatly due to changes in mercury content in the fuel. The use of a polymer module installation together with activated carbon gives a chance to achieve the mercury concentration to the desired level, because a solution based only on modules does not allow for quick adaptation to changing flow conditions and, as mentioned earlier, to the variable mercury content in coal. Using only a polymer solution is associated with less flexibility and higher investment costs, which can also lead to overinvestment and operation of the installation at incomplete capacity.

Considering the above, the work also attempts to estimate the OPEX and CAPEX costs of the solutions analyzed in the work. Various combinations of technologies have been presented, showing solutions that seem to be the most advantageous from the economic point of view for the selected reference object. The research carried out as part of the doctoral dissertation is an important contribution to the existing knowledge on the use of hybrid solutions dedicated to reducing the emission of harmful mercury into the atmosphere. The developed numerical models will allow in the future to select the appropriate configuration and technology for a given facility, along with the possibility of reducing the CAPEX investment cost and lowering the OPEX operating cost.