



# KONTINUÁLNÍ MĚŘENÍ RTUTI

---

Vápno, cement, ekologie 26.6.- 28.6.2018 SeČ

Michal Rejzek, SICK

**SICK**  
Sensor Intelligence.

- Požadavky na systémy pro měření rtuti
  - ▶ Legislativa: limitní hodnoty Hg
  - ▶ Certifikace
  - ▶ Koncepty analyzátoru pro emisní měření Hg
  
- Příklady pro měření rtuti ve vyčištěném plynu
  
- Procesní měření rtuti – nová oblast aplikací
  
- Perspektiva

# EMISNÍ A PROCESNÍ MĚŘENÍ RTUTI

## LEGISLATIVA: LIMITNÍ HODNOTY

- Evropa
  - ▶ 50 µg/m<sup>3</sup> denní limit pro spalovny odpadu (IED 2010/75/EU)

- Německo:

	TMW	HMW	JMW
Bisher	30 µg/Nm <sup>3</sup>	50 µg/Nm <sup>3</sup>	-
BMU (2012)	20 µg/Nm <sup>3</sup>	30 µg/Nm <sup>3</sup>	10 µg/Nm <sup>3</sup>
Kabinett/ Regierung (25.09.2012)	30 µg/Nm <sup>3</sup>	50 µg/Nm <sup>3</sup>	10 µg/Nm <sup>3</sup> (ab 2019)

- Česká republika

Nové limity pro LCP dle BREF 5 až 9 µg/Nm<sup>3</sup>

Pro cementárny stále dle IED 50 µg/Nm<sup>3</sup>



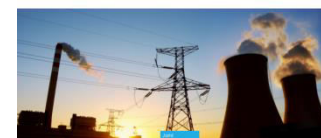
JRC SCIENCE FOR POLICY REPORT

Best Available Techniques (BAT)  
Reference Document for  
Large Combustion Plants

Industrial Emissions Directive  
2010/75/EU  
(Integrated Pollution  
Prevention and Control)

Thomas Lorenz, José Félix Fernández de la  
Cuesta, Frédéric Neveu, Richard Cadenot,  
Antonio Procesi, Ivan Jančík,  
Thomas Brückner, Serge Meunier,  
Luis Delgado Sanchez

2017



# EMISNÍ A PROCESNÍ MĚŘENÍ RTUTI

## LEGISLATIVA: LIMITNÍ HODNOTY HG

- USA
- Hg – limitní hodnoty pro elektrárny a cementárny
  - ▶ Cement MACT (MATS) a Utility MACT
  - ▶ Klouzavá 30-denní střední hodnota
  - ▶ Údaje o limitní hodnotě na produkovanou jednotku (libra Hg /GWh; libra Hg /miliónů tun slínku)
- Cementárny:
  - ▶  $\approx 12 \mu\text{g}/\text{m}^3$  DTMW pro stávající cementárny
  - ▶  $\approx 4,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  DTMW pro nové cementárny
- Uhelné elektrárny:
  - ▶  $\approx 1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  DTMW pro stávající elektrárny
  - ▶  $\approx 0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  DTMW pro nové elektrárny

DTMW: třicetidenní střední hodnota



# EMISNÍ A PROCESNÍ MĚŘENÍ RTUTI

## LEGISLATIVA: LIMITNÍ HODNOTY HG

- Limitní hodnoty jsou vztaženy na celkovou rtuť
  - ▶ Úhrn elementární rtuti ( $\text{Hg}_0$ ) a sloučenin rtuti ( $\text{Hg}^{++}$ )
- Současné metody měření umožňují pouze zjišťování elementární rtuti  $\text{Hg}$  ( $\text{Hg}_0$ )
  - ▶ U sloučenin rtuti musí být provedena konverze na elementární rtuť
- Rtuť je nutné detekovat v rozsahu  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 
  - ▶ Musí existovat možnost pro kompenzaci interferencí jiných složek spalin.
- Evropa: Certifikace Hg měřících systémů podle EN15267 je nezbytná.



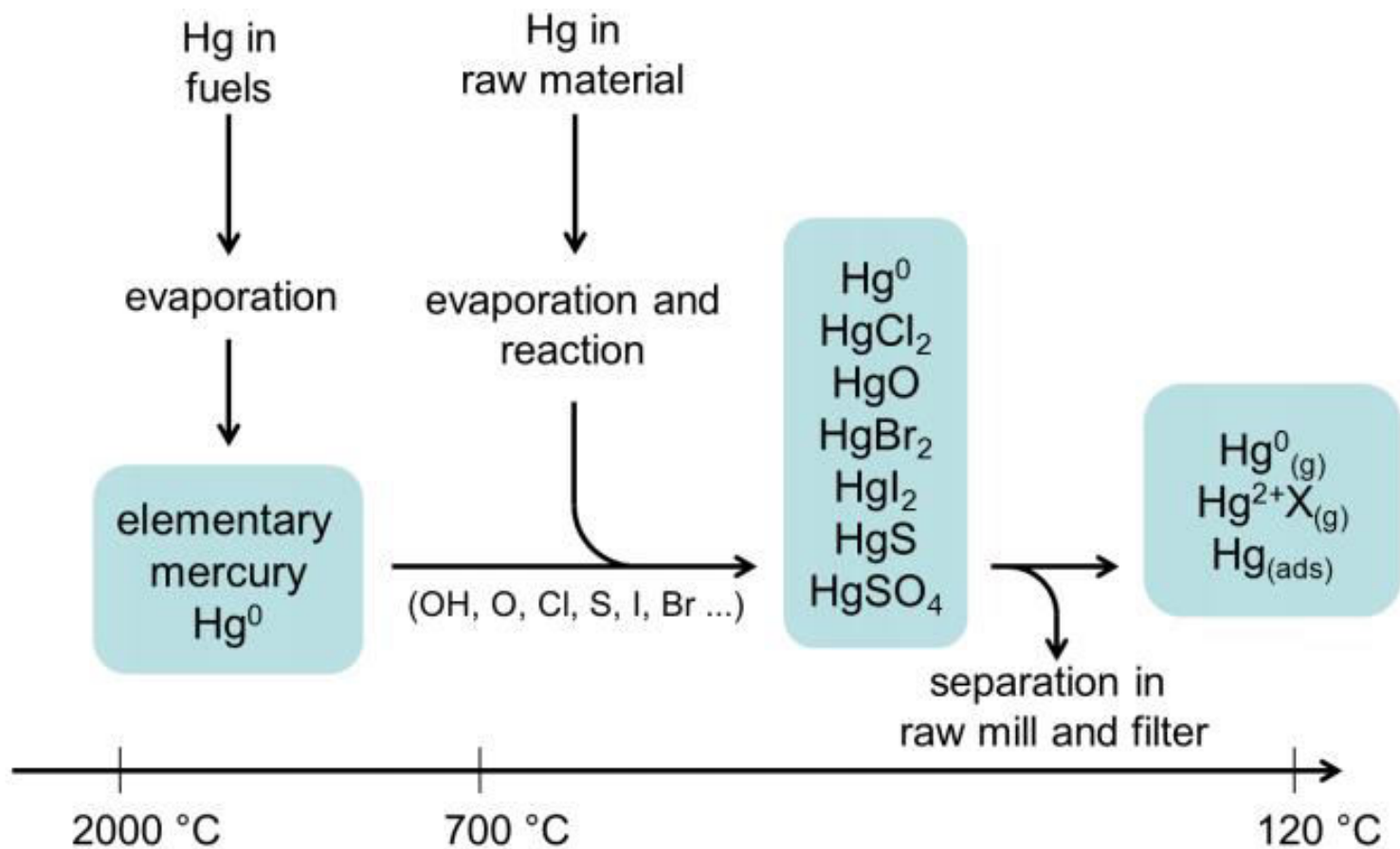
- Evropa
  - ▶ Certifikace podle EN15267:
    - EN15267 – 1: Všeobecné informace
    - EN15267 – 2: První audit QM systému výrobce a nepřetržitě monitorování výrobního procesu
    - EN15267 – 3: Kritéria a testovací procesy
  
  - ▶ **Pro ověření způsobilosti: Je nezbytný praktický test na 3 typech zařízení!** (spalovna odpadu, elektrárna, cementárna)
  
  - ▶ Zajištění kvality AMS podle EN14181
    - QAL1: Test způsobilosti s ohledem na všeobecnou vhodnost
    - QAL2: Test funkčnosti a první kalibrace na zařízení
    - QAL3: Průběžná kontrola kvality v rámci údržbového intervalu
    - AST: Roční kontrola funkčnosti a prověření kalibrace



Fuel	Mercury content in mg/kg
Coal	0.1 – 13
Lignite	0.03 – 0.11
Petcoke	0.01 – 0.71
Heavy oil	0.006
Liquid-waste derived fuel	< 0.06 – 0.22
Solid-waste derived fuel	< 0.07 – 2.77
Sewage sludge	0.31 – 1.45
Secondary fuel	0.04 – 10
Tire-derived fuel	0.01 – 0.4

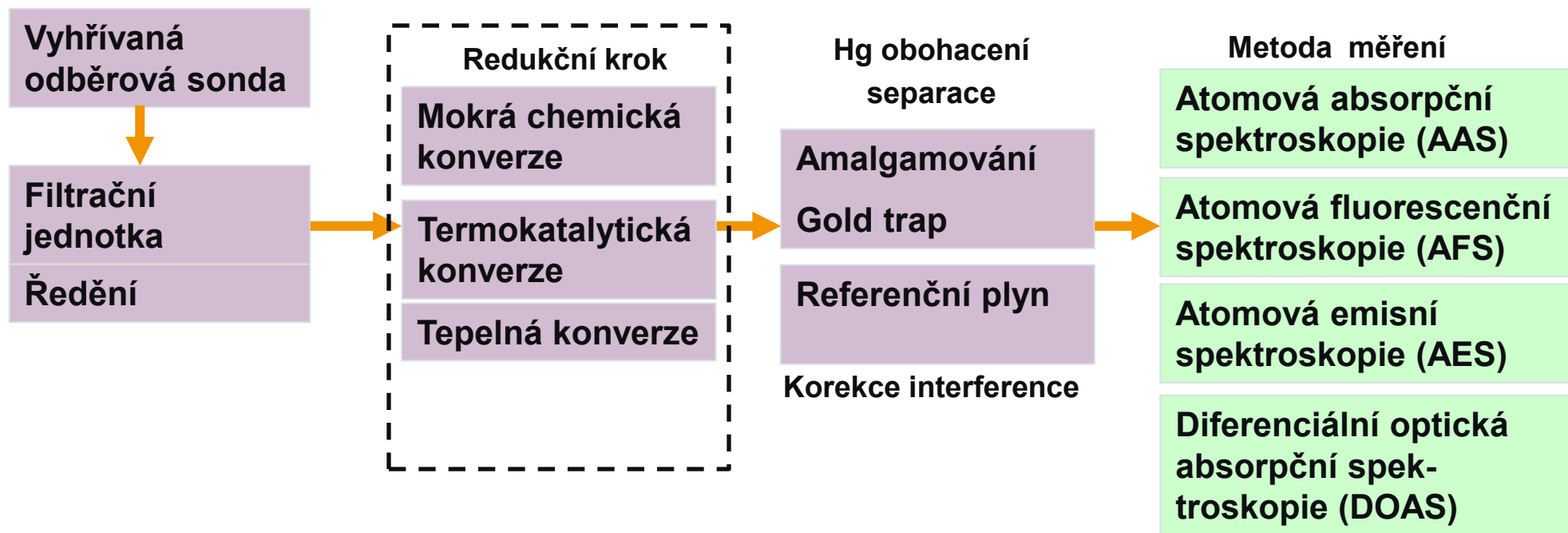
Raw material	Mercury content in mg/kg
Limestone, lime marl, chalk	< 0.005 – 0.40
Clay	0.002 – 0.45
Sand	< 0.005 – 0.55
Fly ash	< 0.002 – 0.8
Iron ore	0.001 – 0.68
Blast furnace slag	< 0.005 – 0.2
Pouzzolana	< 0.01 – 0.1
Burned oil shale	0.05 – 0.3
Shale	0.002 – 3.25
CaSO <sub>4</sub>	< 0.005 – 0,02
Gypsum (natural)	< 0.005 – 0.08
Gypsum (artificial)	0.03 – 1.3
Aggregates	< 0.01 – 0.1
Raw meal	0.01 – 1
Earth crust <sup>7</sup> (avg.)	0.05, 0.08

# EMISNÍ A PROCESNÍ MĚŘENÍ RTUTI ZDROJE RTUTI



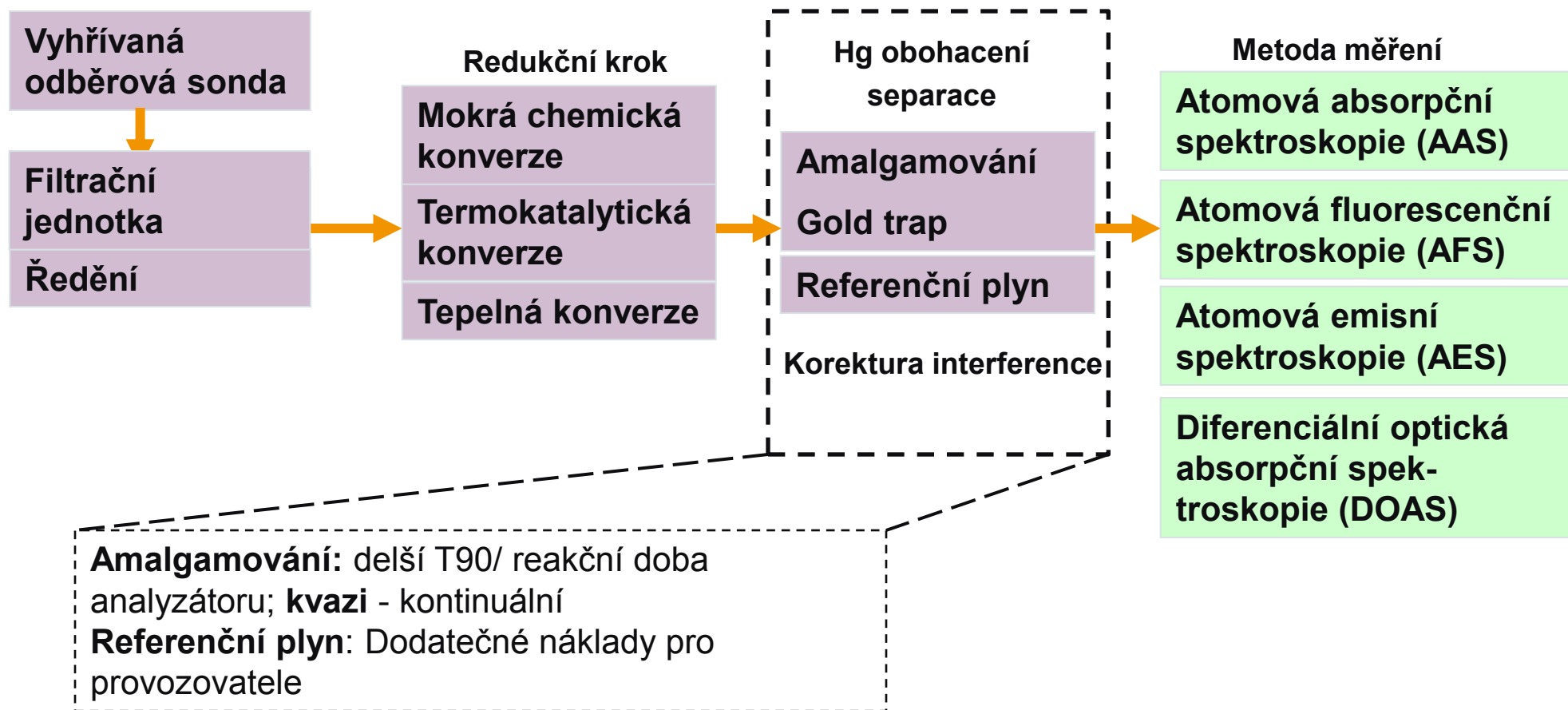


- Klasický extraktivní odběr s úpravou měřeného plynu

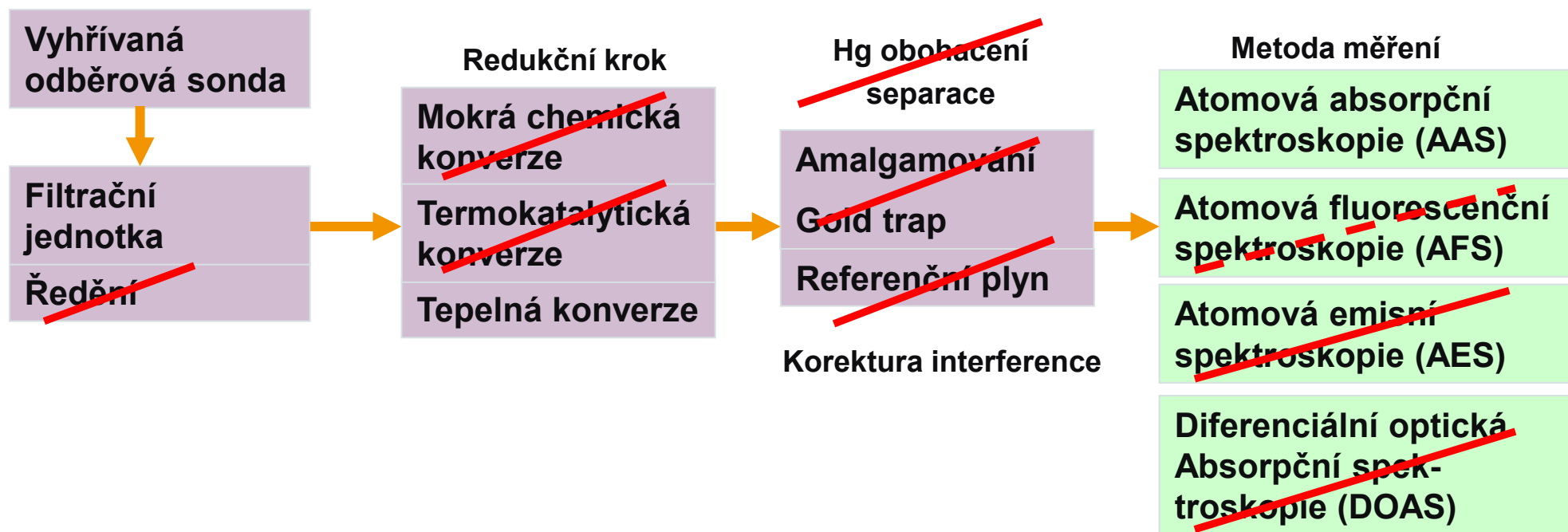


- Výhody a nevýhody různých metod konverze
- **Mokrý chemická konverze**
  - ☺ Je používána u všech referenčních metod
  - ☺ Neustálá výměna spotřebovaných redukčních prostředků → konverze Hg na konstantní hladině
  - ☹ Manipulace s chemikáliemi, m.j. ředěná HCl
  - ☹ Likvidace použitých chemikálií
- **Tepelná konverze (katalyzátory)**
  - ☺ Snadná manipulace (výměna) materiálu konvertoru
  - ☹ Komponenty plynu jako např. SO<sub>2</sub> snižují životnost konvertoru
  - ☹ Takřka nepozorovaně probíhající znečištění materiálu konvertoru
- **Vysokoteplotní konverze**
  - ☺ Žádný spotřební materiál
  - ☺ Spolehlivá metoda konverze
  - ☺ Dlouhodobě stabilní

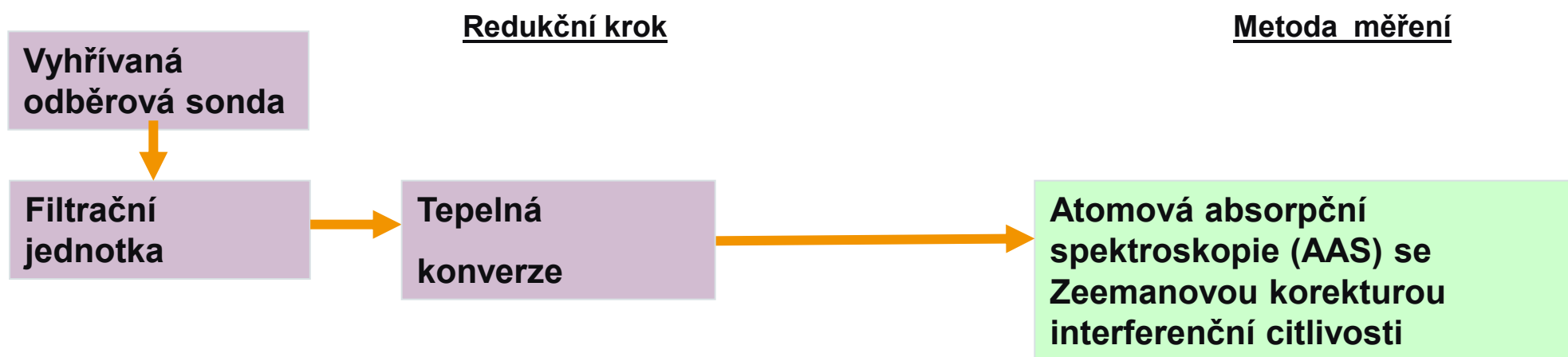
- Klasický extraktivní odběr s úpravou měřeného plynu



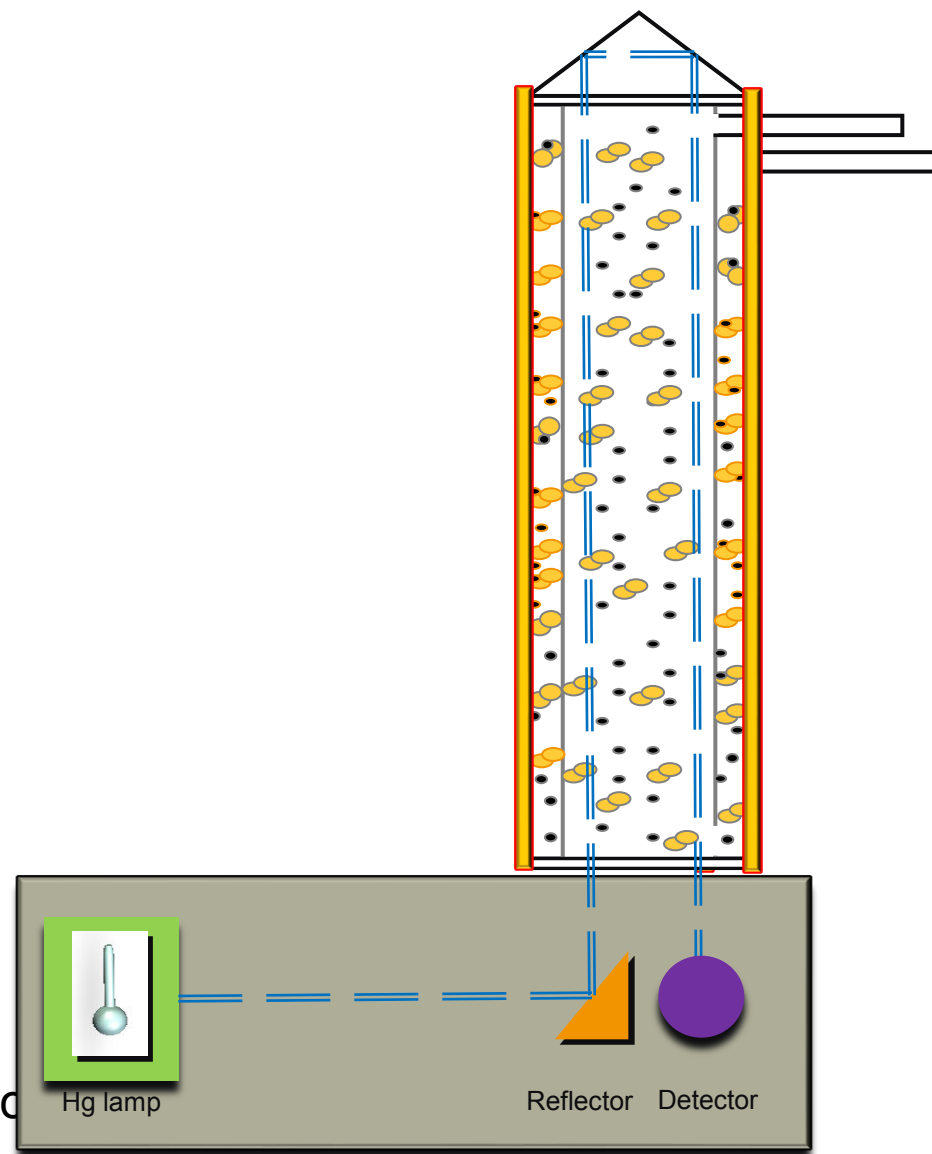
- Klasický extraktivní odběr s úpravou plynu

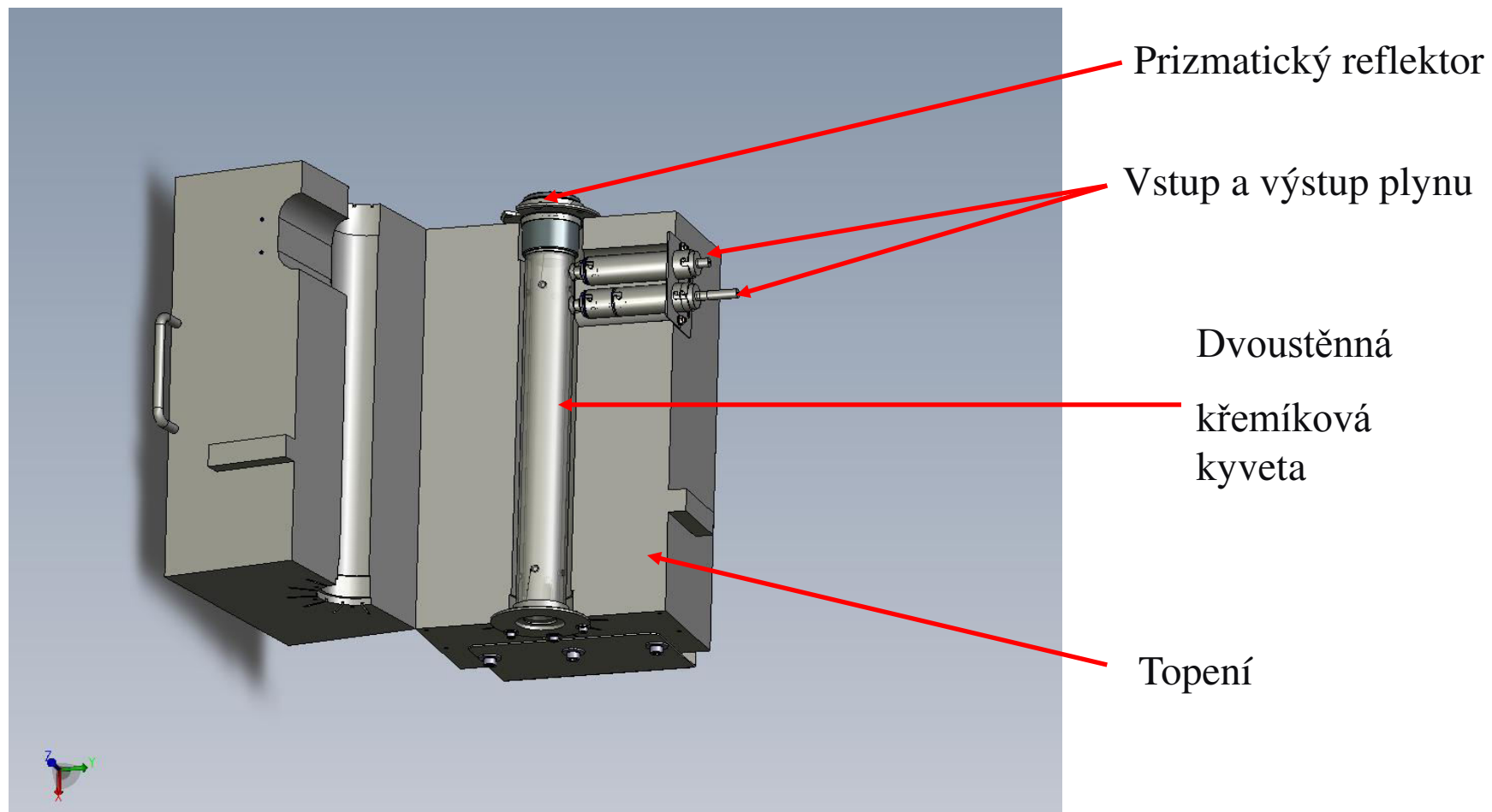


- Optimalizovaná technologie od odběru vzorku až po analýzu



- **Patentované přímé měření**
  - Měření uvnitř vysokoteplotního konvertoru
- **Výhody**
  - Žádné pohyblivé díly
  - Žádná rekombinace Hg
  - Žádné Memory efekty
  - Kontinuální měření celkové rtuti
  - Optimální korektura interferenční citlivosti
- **Využití**
  - Vždy spolehlivé výsledky měření pro všechny cílové oblasti: spalovny odpadu, elektrárny a cementárny!
  - Jeden systém pro měření surového a čistého





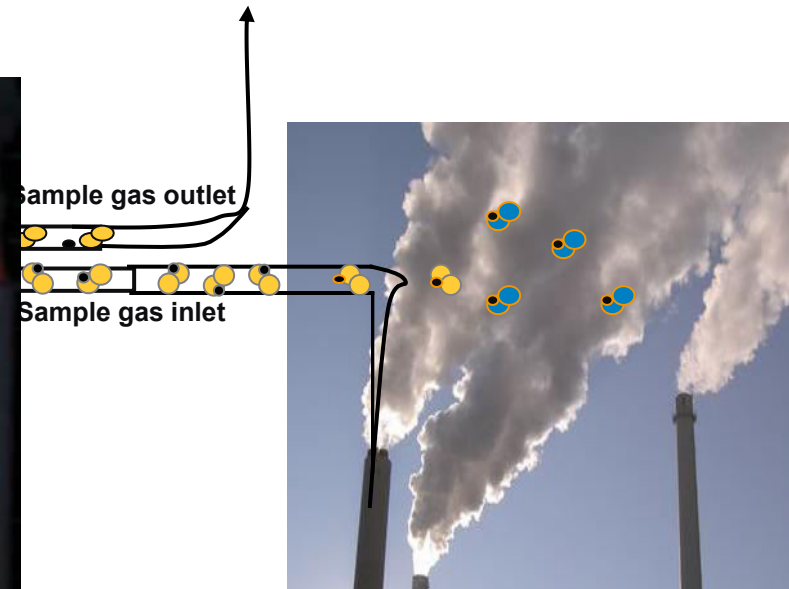
## ■ Vysokoteplotní konverze

- ▶ Vyhřívána keramická cívka (1000 °C)
- ▶ Dvojitá stěna
- ▶ Neprobíhá rekombinace

oxidovaných komponent rtuti během měření

High temperature  
1000 °C

- ▶ Dlouhodobá stabilita konverze

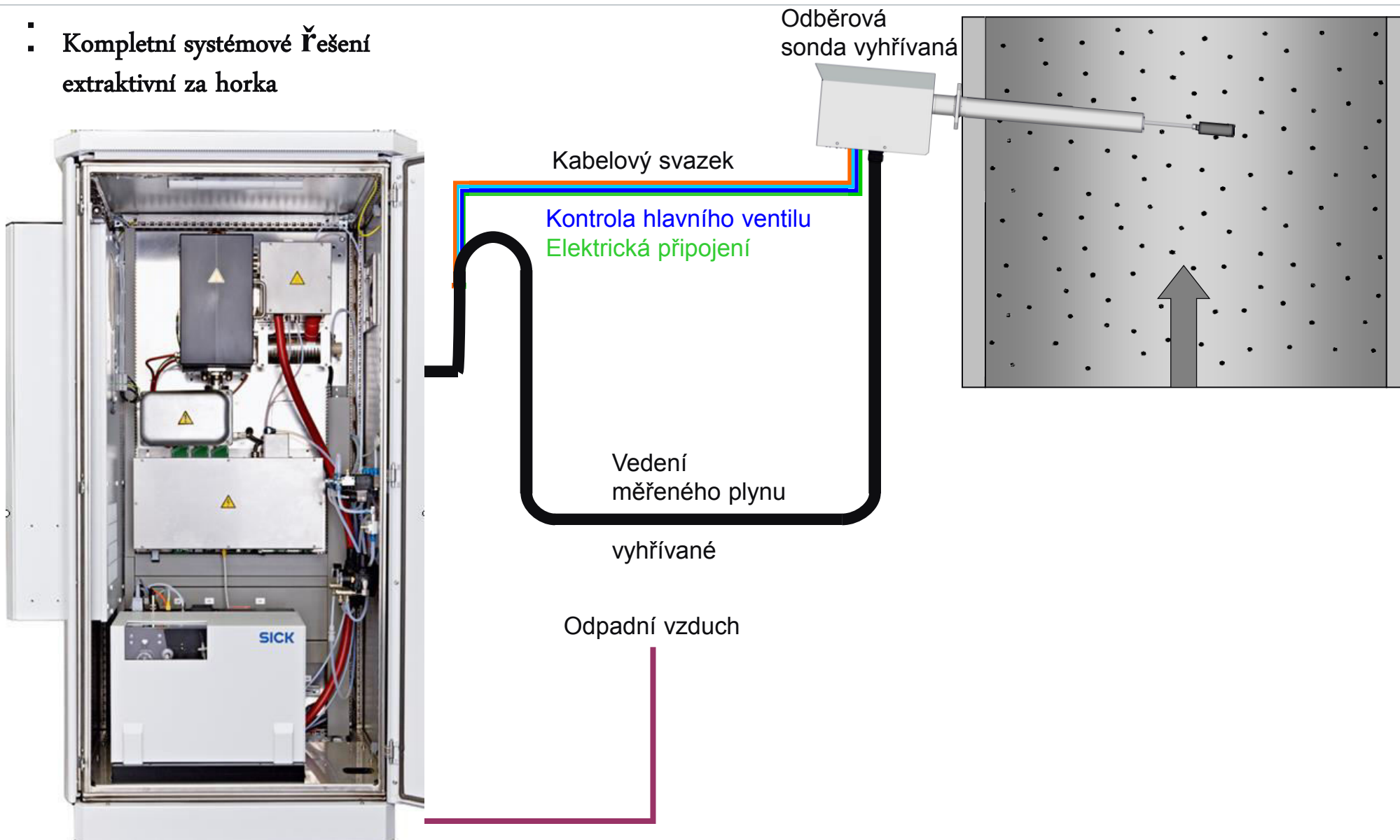


● = HgCl<sub>2</sub>  
● = Hg





- **Kompletní systémové řešení**  
**extraktivní za horka**



- MERCCEM300Z : Test způsobilosti podle EN15267
  - ▶ Certifikovaný rozsah měření : 0-10/45/100/1000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$
  - ▶ Nejmenší certifikovaný rozsah měření pro Hg analyzátory : 0 – 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$
  - ▶ Největší certifikovaný rozsah měření pro Hg analyzátory : 0 – 1000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 
    - Jsou zapotřebí pouze dvě lineární funkce
  - ▶ Jedinečný údržbový interval : 3/6 měsíce!
    - Testovací plyn je zapotřebí pouze 2x ročně
  - ▶ První Hg systém, který byl certifikován pro použití ve všech relevantních zařízeních (spalovny odpadu, elektrárny a cementárny)
  - ▶ Vhodný i pro instalaci v klimatizovaných kontejnerech: +5°C bis + 35°C.



Označení	Výrobce	Princip měření	Konverze	Praktický test	
	System 1	CVAAS	- ředění 1/50 - kat. redukce - amalgamování	SMVA Hnědé uhlí Cement	17. BlmschV 13. BlmschV
	System 2	UV - DOAS	- kat. redukce	AVA	17. BlmschV
MERCER300Z	SICK AG	Zeeman AAS	- redukce při 1.000 °C	AVA Černé uhlí Cement	17. BlmSchV 13. BlmSchV
	System 3	2-paprskový UV CVAAS	- kat. redukce - chlazení plynu	AVA Elektrárna	17. BlmschV. 13. BlmSchV

SMVA: Spalovna speciálního odpadu  
AVA: Spalovny odpadu

AAS: Atomic Absorption Spectroscopy  
DOAS: Diferenciální, optická absorpční spektroskopie  
CVAAS: Cold Vapour Atomic Absorption Spectroscopy

Označení	Výrobce	Rozsah měření [ $\mu\text{g} / \text{m}^3$ ]	NWG	MU	WI	Omezení	Poznámka
	System 1	0 – 20 / 45 / 100	< 0,01	10,2	3	Nebyla splněna doba nastavení	15 m vedení měřeného plynu
	System 2	0 – 45 / 100	k.A.	10,7	2	Nebyla splněna doba nastavení, SO <sub>2</sub> společné měření interferenční citlivosti, apod..	10 m vedení měřeného plynu
MERCER300Z	SICK AG	0 – 10 / 45 0 – 100 / 1.000	< 0,05	2,3	6 *	žádná	35 m vedení měřeného plynu
	System 3	0 – 45 / 75	< 1,0	8,4	3	žádná	10 m vedení měřeného plynu

NWG: Mez průkaznosti  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

podle výrobce, resp. TÜV protokolu

MU: Nejistota měření v % vztažená na limitní hodnotu  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$

WI: Údržbový interval v měsících

\* pro rozsah měření  $0-10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  je údržbový interval 3 měsíce!

- Test způsobilosti na spalovně komunálního odpadu
- Doba trvání 12 měsíců



- Příklady k srovnávacímu měření v cementárnách a elektrárnách, USA
- RATA: Relative Accuracy Test Audit
  - ▶ Srovnání k referenční metodě 30B, „sorbent traps“
- Povolená průměrná odchylka mezi referenční metodou a systémem pro měření emisí Hg
  - ▶ Relativní přesnost:  $\leq 20\%$
  - ▶ Alternativně  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  pro Hg emise  $< 5 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$

$$\text{Relative Accuracy} = \frac{|\text{Mean Difference}| + \text{Confidence Coefficient}}{\text{Average Reference Method}} \times 100$$



- Měření Hg v surovém plynu v časovém úseku 12 měsíců stabilní
- Dynamické měření v intervalu 200 – 4500  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$
- Navzdory vysoké koncentraci Hg nejsou znatelné paměťové efekty
- Vysoká dynamika měřicího systému umožňuje detekci krátkodobých špiček Hg a rychlou reakci.
- Následující krok: Měření Hg před E-filtrem
  - ▶ Instalace 3 měřicích systémů v sérii (před E-filtrem, před pračkou, emisní měření)



DĚKUJI VÁM  
ZA VAŠI POZORNOST.



[michal.rejzek@sick.cz](mailto:michal.rejzek@sick.cz)

**SICK**  
Sensor Intelligence.