

Snížení amoniakální kontaminace v popílku ze SNCR technologie

Lubomír Prokeš^a, Pavel Štahel^a, Lenka Bodnárová^b, Rudolf Hela^b, Martin Ťažký^b

^aPřírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, Brno, Česká republika

^bFakulta stavební, Vysoké učení technické, Veveří 95, Brno, Česká republika

prokes@chemi.muni.cz

Souhrn

Zařízení na bázi klouzavého výboje (*gliding arc*) bylo použito pro desorpci a rozklad amoniaku v elektrárenských popílcích. Tato technologie se vyznačuje efektivitou a relativně nízkými náklady.

Device based on *gliding arc* was employed for desorption and decomposition of ammonia in power plant fly ashes. This technology is advantageous for its effectivity and relatively low operating costs.

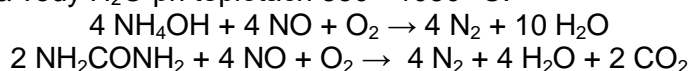
Klíčová slova: amoniak, popílek, plazmová technologie, beton.

Key words: ammonia, fly ash, plasma technology, concrete.

Sílicí legislativní tlak [1, 2] na snižování koncentrací oxidů dusíku (NO_x) v ovzduší vedl k instalaci zařízení pro eliminaci oxidů dusíku NO_x z kouřových plynů i v tepelných elektrárnách na území ČR.

V praxi jsou používány dva způsoby eliminace tzv. deNO_x procesy – selektivní nekatalytická redukce NO_x resp. katalytická redukce NO_x [3].

Při **selektivní nekatalytické redukci** (selective non-catalytic reduction, SNCR) se injektuje vodný roztok amoniaku NH₄OH nebo močoviny (NH₂)₂CO do proudu kouřových plynů. Účinnost metody je 40 - 60 %. Nekatalytické redukce jsou založeny na reakci amoniaku resp. močoviny s NO_x za vzniku molekulárního dusíku N₂ a vody H₂O při teplotách 850 - 1050 °C:



V oblasti s nízkou teplotou jsou ale nízké i reakční rychlosti, což má za následek zvýšení koncentrace amoniaku ve spalinách. Amoniak se pak váže na popílek, respektive dochází k přeměně na amonné soli, které v popílku zůstávají. V České republice je používána selektivní nekatalytická redukce s použitím roztoku močoviny.

Amoniak v amoniakálním popílku představuje problém pro jeho skladování a další užití, zejména jako přísady do betonu. Řešením tohoto problému je úplné odstranění amoniaku z popílku nebo snížení jeho koncentrace na akceptovatelnou hodnotu.

V literatuře je popsána řada postupů pro odstraňování amoniaku z amoniakálního popílku [4-6], z nichž některé jsou využívány v průmyslovém měřítku. V současné době jsou využívány dva způsoby odstraňování amoniaku z amoniakálního popílku:

Termický proces

Proces tepelného uvolňování amoniaku je závislý na teplotě a času. Jeho využití vyžaduje další náklady spojené s dodatečným ohřevem popílku na teploty nad 300 - 500 °C, při kterých dochází ke spolehlivému a kvantitativnímu uvolnění amoniaku (viz Tabulka 1). Plynný amoniak je pak veden zpět do deNO_x procesu.

Tabulka 1. Účinnost odbourávání amoniaku termickou desorpcí v muflové peci.

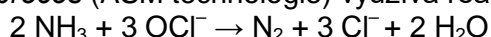
t (°C)	NH ₃ (ppm)	Účinnost (%)
25	200	100
125	200	100
250	10	5
375	0	0
500	0	0

Chemické procesy

Chemické procesy zahrnují vytěsňování amoniaku z amonických solí v alkalickém prostředí a jeho zpětné použití v deNO_x procesu. Chemický proces je sice tepelně méně náročný než termické uvolňování amoniaku, jeho cena je ale závislá na použitých chemických látkách a celkovém uspořádání procesu.

Vápenný proces (STI technologie) je založen na přísadě menšího množství Ca(OH)₂ a vody k popílku, přičemž vzniká v materiálu alkalické prostředí (pH cca 10) dostatečné pro uvolnění amoniaku. Ohřev není nutný. Upravený popílek vyhovuje pro použití v betonu jako aktivní příměs. Pro další snížení koncentrace amoniaku může být za STI proces zařazen ještě termický katalytický rozklad amoniaku.

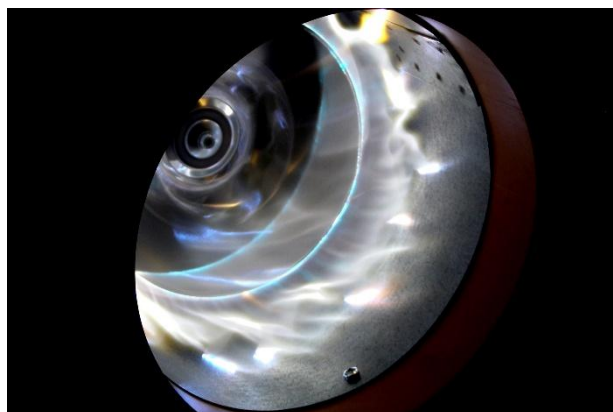
Chlornanový proces (ASM technologie) využívá reakce chlornanu s amoniakem:



Roztok chlornanu je nastříkovan na povrch amoniakálního popílku s následujícím míšením. Produkty reakce jsou závislé na poměru amoniaku a chlornanu. Postup je využíván při skládkování amoniaku.

Aplikace plazmatu

Plazmová technologie se dosud využívala především pro vitifikaci popílků po jejich skládkování [7-9]. Zařízení na principu rotačního klouzavého výboje, vyvinuté v laboratořích centra CEPLANT, bylo použito k odstraňování amoniaku z elektrárenského popílku.



Obr. 1. Rotační klouzavý výboj o průměru 200 mm, použitý k odstraňování amoniaku z elektrárenského popílku.

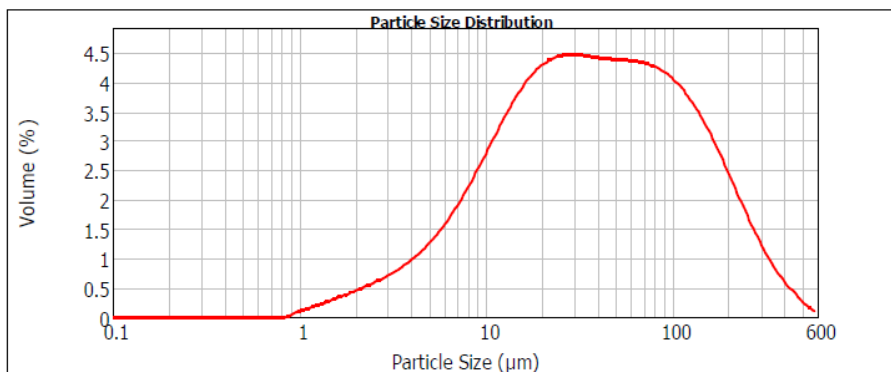
Vysokoteplotní úletový popílek pocházející z tepelné elektrárny spalující převážně hnědé uhlí o obsahu cca 250 ppm amoniaku byl rovnoměrně prosypáván výbojem rychlostí 3 kg/min. Stanovení amoniaku v upraveném popílku bylo provedeno semikvantitativně pomocí kitu Quantofix Ammonium (Macherey-Nagel GmbH & Co., KG).

Popílek byl před zahájením plazmové technologie podroben základním fyzikálně mechanickým parametrům dle normy EN 450-1. Mezi tyto základní zkoušky patří stanovení jemnosti pomocí laserové granulometrie, ztráta žiháním, počátek a doba tuhnutí a index účinnosti. Všechny zmíněné parametry rozhodují o vhodnosti použitelnosti popílku jako příměsi typu II (aktivní příměs) pro výrobu betonu. Výsledky obsahuje souhrnně Tabulka 2. Z výsledků vyplývá, že analyzovaný popílek vyhovuje všemi požadavky normě EN 450-1.

Tabulka 1. Vlastnosti popílku (průměrné hodnoty)

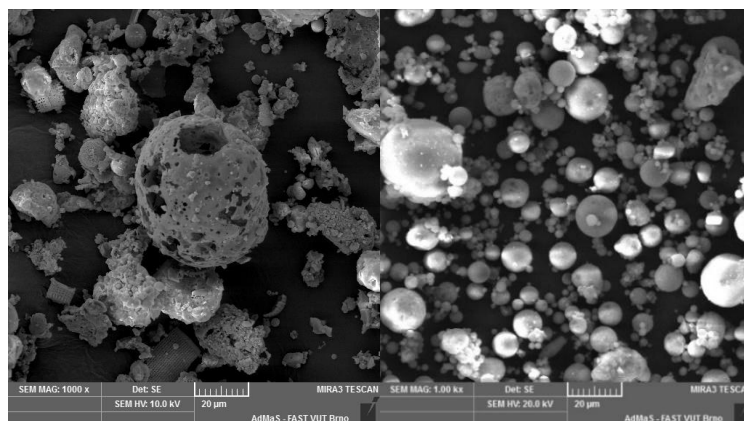
Parametr	Jemnost [%]	Ztráta žháním [%]	Počátek tuhnutí [min]	Doba tuhnutí [min]	Index účinnosti [%]		
					7-denní	28-denní	90-denní
	38,4	0,7	275	380	78,4	76,9	83,5

Následující obrázek (Obr. 2.) zobrazuje kumulativní křivku zrnitosti vysokoteplotního popílku. Tato granulometrie byla stavena za pomoci laserového granulometru Malvern Mastersizer 2000 suchou cestou.



Obr. 2. Křivka zrnitosti popílku

Na základě dříve provedených analýz, které prokazují dopad technologie SNCR na morfologii zrn popílku, byly pořízeny fotografie zrn popílku pomocí elektronického skenovacího mikroskopu. V souladu s dříve publikovanými výsledky obsahuje tento popílek taktěž tvarově nepravidelná zrna, k jejichž poškození zřejmě došlo v důsledku působení procesu SNCR [10-12]. Pro srovnání obsahuje Obr. 3 taktěž fotografii zrn klasického vysokoteplotního úletového popílku, který neprošel procesem SNCR. Právě díky vhodné morfologii zrn a pucolánové aktivitě popílku je popílek hojně používanou druhotnou surovinou taktěž pro výrobu vysokohodnotných betonů [13-14].



Obr. 3 Zrna popílku po SNCR vs. klasického úletového vysokoteplotního popílku (1000 krát SEM)

Z dosažených výsledků aplikace plazmové technologie (viz Tabulka 2) vyplývá, že vyšší účinnosti plazmového procesu bylo možno dosáhnout zvýšením expoziční doby (ta byla realizována víceprůchodovou metodou), a/nebo zvýšením výkonu.

Tabulka 3. Účinnost odbourávání amoniaku plazmového pomocí plazmové jednotky.

Výkon (W)	NH ₃ (ppm)	Účinnost (%)
0	250	0
950	170	32
1600	60	76

Zařízení tak vykazuje poměrně dobrou účinnost, a navíc je jednoduše upscalovatelné až do množství stovek kg popílku za hodinu. Popílek po provedení tohoto procesu navíc vykazuje nezměněné fyzikálně-mechanické parametry. Uskutečněná technologie nemá žádný negativní dopad na výše stanovené parametry popílku.

Tento výzkum byl podpořen projekty 2016TH02030332 Technologické agentury ČR, CZ.1.05/2.1.00/03.0086 financovaného z Evropského fondu pro regionální rozvoj a LO1411 (NPU I) financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy.

Výzkum byl realizován v rámci plnění Rámcové smlouvy o spolupráci v základním výzkumu v oblasti možností využití technologie plazmatu ve stavebnictví pro úpravu vlastností stavebních materiálů. Smlouva byla uzavřena mezi Masarykovou univerzitou, Přírodovědeckou fakultou a mezi Vysokým učením technickým v Brně, Fakultou stavební, dne 18. 12. 2018.

Literatura

[1] SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY (EU) 2016/2284 ze dne 14. prosince 2016 o snížení národních emisí některých látek znečišťujících ovzduší, o změně směrnice 2003/35/ES a o zrušení směrnice 2001/81/ES

[1] SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY 2010/75/EU ze dne 24. listopadu 2010 o průmyslových emisích (integrované prevenci a omezování znečištění)

[3] Bernd von der Heide. NO_x reduction for the future with the SNCR technology for medium and large combustion plants. In *Advanced SNCR Technology for the Future. Power engineering and environment*, Ostrava, Česká republika, 1. – 3. 9. 2010; VŠB - Technická univerzita Ostrava.

[4] Mazur, M., Janda, T., Żukowski, W. Chemical and thermal methods for removing ammonia from fly ashes. *Technical Transactions* 114 (6), 2017, 31-50.

[5] Gao, Y. M., Chen, X., Fujisaki, G., Mehta, A., Suuberg, E. M., Hurt, R. H. Dry and semi-dry methods for removal of ammonia from pulverized fuel combustion fly ash. *Energy and Fuels* 16, 2002, 1398-1404.

[6] Bittner, J. D., Gasiowski, S. A., Hrach F. J. Removing ammonia from fly ash. In *Proceedings International Ash Utilization Symposium*. Lexington, USA, 2001, paper no. 15.

[7] Carabin, P., Gagnon, J.-R. Plasma gasification and vitrification of ash - conversion of ash into glasslike products and syngas. In: *2007 World of Coal Ash (WOCA)*, Covington, Kentucky, USA, 2007, paper no. 148.

[8] Lee, S.-H., Cho, U.-J., Kwon, S.-K. Powder characteristics of fly ash beneficiated by cold plasma and heat treatment. *Journal of the Korean Ceramic Society* 53, 2016, 93-98.

[9] Al-Mayman, S., AlShunaifi, I., Albeladi, A., Ghiloufi, I., Binjuwair, S. Treatment of fly ash from power plants using thermal plasma. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 8, 2017, 1043–1048.

[10] Ťažký, M.; Hela, R. Effect of SNCR on the properties of fly ash in terms of its applicability to concrete. In: *Solid State Phenomena (Volume 272)*. *Solid State Phenomena*. Switzerland: Trans Tech Publication, 2018, 107-114.

[11] Ťažký, M.; Hela, R.; Osuská, L. Vliv SNCR na vlastnosti popílku z hlediska jeho použitelnosti do betonu. In: *BETÓN 2017*. Bratislava: Slovenská asociácia výrobcov transportbetónu Bratislava, 2017, 64-72.

[12] Ťažký, M.; Labaj, M.; Hela, R. The suitability of fly ash for use in concrete according to EN 450 based on their particle size. In: *Binders, Materials and Technologies in Modern Construction IV. Solid State Phenomena*. Switzerland: Trans Tech Publication, 2018, 110-115.

[13] Ťažký, M.; Hela, R. Development of structural concrete with fly ash - mixing of different particle-size fractions of fly ash and cement. In: *Fly ash - properties, analysis and performance*. New York, USA: Nova Publisher, Inc., 2017, 219-236.

[14] Hela, R., Tazky, M., Bodnarova, L. Possibilities of determination of optimal dosage of power plant fly ash for concrete. *Jurnal tehnologi* 78 (5-3), 2016, 59-64.

