



13th INTERNATIONAL CONFERENCE ON BOILER TECHNOLOGY. POLAND 2018

Izabella MAJ

Sylwester KALISZ

Waldemar GADEK

Politechnika Śląska, Instytut Maszyn i Urządzeń Energetycznych

DESORPCJA AMONIAKU Z POPIOŁU LOTNEGO

Streszczenie. Głównym źródłem związków amonowych w popiele są pozostałości nieprzereagowanego NH_3 z procesu denitryfikacji spalin z układów SCR i SNCR. W pracy omówiono standardy zawartości NH_3 w popiele lotnym, a także przedstawiono najczęściej stosowane metody usuwania nadmiaru NH_3 z popiołu lotnego. W dalszej części pracy przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych desorpcji NH_3 . Desorpcję przeprowadzono na próbkach popiołu lotnego pobranego z elektrofiltra kotła pyłowego pracującego w jednej z elektrowni zawodowych w Polsce. Badania usuwania NH_3 z popiołu zrealizowano w komorze grzewczej w temperaturze 130°C oraz 150°C . Stężenia amoniaku oznaczano za pomocą analizatora wyposażonego w czujnik NDIR. Dodatkowo w temperaturze 130°C porównano metodę pomiaru analizatorem NDIR z metodą analityczną (przeprowadzoną zgodnie z procedurą BN-75 0541-05) oraz wykonano rachunek niepewności obydwu metod.

AMMONIA DESORPTION FROM FLY ASH

Summary. The main source of ammonia in ash are residues from an unreacted NH_3 from the denitrification process, either from SCR or SNCR systems. The paper discusses the standards of NH_3 content in fly ash and also presents the most commonly used methods of removing excess NH_3 from fly ash. In the next part of the work the results of laboratory tests on NH_3 desorption are presented. Desorption was performed on samples of fly ash taken from the electrostatic precipitator of real PC boiler. Removal of NH_3 from the ash was carried out in a heating chamber at 130°C and 150°C and detected by an analyzer equipped with an NDIR sensor. Additionally, at the temperature of 130°C , the NDIR and analytical methods were compared (in accordance with the BN-75 procedure 0541-05) and the measurement uncertainty of both methods was estimated.

1. Wprowadzenie

Wykorzystanie popiołu lotnego do celów budowlanych, np. do produkcji betonu, wymaga aby popiół ten spełnił określone kryteria co do właściwości fizycznych i chemicznych. Popiół lotny uzyskiwany z kotłów wyposażonych w instalację odazotowania spalin zawiera pewną ilość związków amonowych z uwagi na tzw. prześlizg (ulot, slip) amoniaku. Amoniak wiąże się bezpośrednio z popiołem jako substrat nieprzereagowany w reakcjach denitryfikacji. W przypadku prowadzenia instalacji SCR i SNCR ze znacznymi nadmiarami molowymi NH_3/NO prowadzi to do znacznego ulotu (poślizgu) NH_3 do spalin oraz popiołu. W zależności od zastosowanej metody, źródłami amoniaku są [1, 2]:

- SCR (selective catalytic reduction – selektywna redukcja katalityczna) – zazwyczaj wodny roztwór NH_3 ,
- SNCR (selective non-catalytic reduction – selektywna redukcja niekatalityczna) – zazwyczaj 40% roztwór mocznika $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

W środowisku alkalicznym (beton, zaprawy itp.) amoniak jest uwalniany do otoczenia w postaci cząsteczkowej. Obecność związków amonowych w betonie nie wpływa niekorzystnie na jego właściwości, jednak stanowi on niewątpliwą wadę handlową, szczególnie gdy beton ma być stosowany w zamkniętych pomieszczeniach.. Obecnie brak jest oficjalnych norm zawartości amoniaku w popiele lotnym. W zależności od specyfikacji badanego miejsca (w tym wentylacji) stwierdzono, że zapach amoniaku nie jest wyczuwalny w przypadku popiołu lotnego zawierającego nie więcej niż 100 do 200 mg NH_3/kg . Przyjęto, że maksymalna zawartość amoniaku w popiele nie powinna przekraczać 100 mg NH_3/kg (USA), pojawiają się także wartości niższe, do 50 mg NH_3/kg (Niemcy). Tymczasem popiół z elektrowni posiadających instalację SCR może zawierać do 2500 mg NH_3/kg , co czyni go niezdatnym do zastosowania w przemyśle budowlanym. Usuwanie amoniaku z popiołu lotnego byłoby więc korzystne z punktu widzenia zarówno producenta, jak i jego odbiorcy.

Ilość amoniaku i soli amonowych znajdujących się w popiele lotnym jest związana z ilością amoniaku obecnego w spalinach. Według danych literaturowych do 80% amoniaku z SCR jest pochłaniane na popiele lotnym [3]. W większości amoniak w popiele lotnym występuje w postaci soli amonowych (głównie siarczan amonu i dwusiarczanu amonu). Występują również mniejsze ilości innych soli, takich jak chlorek amonu. Oprócz powstawania soli amonowych amoniak może również zostać zaadsorbowany powierzchniowo na węglu, jeśli popiół go zawiera. Reakcja węgla z amoniakiem ma miejsce w temperaturze 200÷400°C i prowadzi do przyłączania grupy funkcyjnej na powierzchni węgla [3]. Badania prezentowane w [4] pokazują, że próbka popiołu zawierającego węgiel wykazała większy wychwyty amoniaku niż próbka nie zawierająca węgla. Dodatkowo można zauważyć tendencję, że popiół węglowy wykazuje spadek wychwyty amoniaku ze wzrostem temperatury, tzn. w niższej temperaturze więcej amoniaku przechodzi do popiołu, mniej do gazu [4].

2. Metody usuwania amoniaku z popiołu lotnego

2.1. Metody termiczne

Metody termiczne usuwania amoniaku z popiołu cechują się niższymi kosztami inwestycyjnymi niż metody chemiczne. Zazwyczaj metody te bazują na desorpcji amoniaku w temperaturze 300÷450°C [5].

a) Metoda ERC (Energy Research Center)

Metoda polega na wprowadzaniu popiołu z silosa do reaktora ze złożem fluidalnym, w którym czynnikiem jest powietrze. Podczas procesu ogrzane powietrze przepływa w sposób ciągły przez złożę popiołu. Ewentualne aglomeraty popiołowe są rozbijane metodą akustyczną, poprzez fale generowane przez głośniki. Metoda jest stosowana dla popiołu o zawartości amoniaku 500÷1000 ppm. Uwalnianie amoniaku rozpoczyna się w 150°C a stała temperatura procesu wynosi 343÷398°C. Proces umożliwia usunięcie do 90% amoniaku. Technologia ta nie jest na razie stosowana przemysłowo i pozostaje w fazie testowej. Niewątpliwą wadą jest konieczność stosowania systemów dźwiękowych w celu rozbijania aglomeratów popiołu w reaktorze. Testy metody ERC dotyczą popiołu o zawartości amoniaku powyżej 500 ppm, i nie ma danych o jej efektywności dla niższych stężeń [6].

b) Carbon Burn-out

Metoda zakłada dopalanie węgla zawartego w popiele wraz z rozkładem związków amonowych. Proces przebiega w reaktorze ze złożem fluidalnym w temperaturze około 700°C z czasem przebywania popiołu w reaktorze 45 minut. Proces pozwala na otrzymanie popiołu o zawartości amoniaku poniżej 5 ppm. Dodatkowo następuje dopalenie węgla zawartego w popiele (zmniejszenie TOC), co powoduje poprawę jego właściwości pod kątem zastosowania w budownictwie. Metoda ta jest stosowana w dużej skali w USA [7].

2.2. Metody chemiczne

a) Metoda STI

W roztworach soli amonowych przy wroście pH powyżej 7 następuje uwolnienie amoniaku do fazy gazowej. Mechanizm ten jest podstawą większości metod chemicznych usuwania amoniaku z popiołu lotnego. Już samo dodanie wody do popiołu powoduje wzrost jego pH a tym samym uwolnienie amo-

niaku do otoczenia na skutek neutralizacji reszt kwasowych, które tworzyły wiązania z amoniakiem. Reakcja ta ma miejsce w procesie produkcji cementu z popiołu. [8]

Metoda STI polega na dodawaniu do popiołu niewielkich ilości wody ze związkami o odczynie alkalicznym. Amoniak uwolniony z popiołu podlega następnie redukcji katalitycznej lub jest usuwany w mokrych absorberach. W procesie STI możliwa jest redukcja udziału masowego amoniaku w popiele do wartości poniżej 100 ppm, co stanowi przyjętą granicę wyczuwalności w produktach budowlanych. Technologia zakłada użycie wody, która sama w sobie powoduje uwolnienie części amoniaku do fazy gazowej, jednak dodatek związków o charakterze alkalicznym zwiększa efektywność procesu. Zgodnie z [9] dodatek wody wynosi ok. 5% (<20%) a związków alkalicznych ok. 5% (<10%). Dodatkowo dodaje się 0,25÷1% CaO lub Ca(OH)₂. Proces przebiega w temperaturze 15÷65,5°C przez 15 do 30 minut.

b) Metoda ASMTechnology

Metoda ASMTechnology zakłada stosowanie podchlorynu wapnia Ca(ClO)₂ jako czynnika silnie utleniającego. Sprawność tego procesu wynosi do 95%. Amoniak zawarty w popiele ulega utlenieniu do azotu cząsteczkowego, dodatkowo uwalniane są jony chloru. Stopień usunięcia amoniaku jest zależny od pH popiołu, czasu i temperatury reakcji oraz ilości stosowanego reagenta. W praktyce stosuje się 1.0÷1.5 krotny nadmiar molowy podchlorynu wapnia do amoniaku [10].

c) Ozonowanie

Badania laboratoryjne pokazane w [11] prezentują wyniki usuwania amoniaku z popiołu metodą utleniania ozonem. Popiół może wykazywać własności katalityczne w procesie utleniania amoniaku ozonem w temperaturze pokojowej (23°C) [12]. Opisany proces polegał na doprowadzaniu do popiołu wody w postaci mgły lub ogrzanego powietrza wilgotnego do otrzymania udziału wody w popiele 1÷5%. Do otrzymanego w ten sposób półsuchego popiołu doprowadzano ozon, mieszaninę powietrza z ozonem lub tlenu z ozonem jako czynnik utleniający. W tabeli 1 przedstawiono wyniki eksperymentu dla początkowej zawartości NH₃ w popiele 1200 ppm. W każdym przypadku ozon spowodował redukcję amoniaku a najlepszy rezultat uzyskano dla mieszaniny 2% ozonu w temperaturze 150°C.

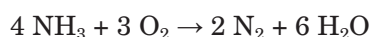
Tabela 1

Wyniki usuwania NH₃ z popiołu metodą ozonowania [11]

Czynnik utleniający	Końcowy udział NH ₃ w popiele (ppm)
O ₂ (150°C)	1200
O ₃ 4000 ppm (20°C)	850
O ₃ 4000 ppm (150°C)	500
O ₃ 2% obj. (150°C)	400

d) Metody katalityczne

Metody te bazują na reakcji selektywnego katalitycznego utleniania amoniaku (SCO – selective catalytic oxidation) wg reakcji:



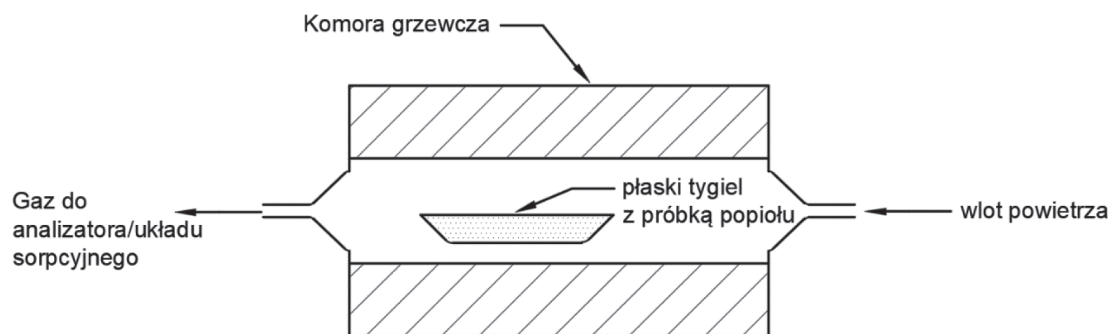
Katalizatory stosowane w tym procesie to np.: CuO, Fe₂O₃, Co₃O₄, MnO, V₂O₅, CuO/La₂O₃, CuO/RuO₂. Najlepsza uzyskana skuteczność to 60% konwersji amoniaku do N₂ przy selektywności względem azotu ponad 90%. Temperatura procesu to 300÷450°C. Zaletą katalitycznych metod usuwania amoniaku jest możliwość prowadzenia procesu w strumieniu zapyłonych spalin, bez konieczności separacji popiołu. Wadą jest konieczność zabudowy katalizatora oraz możliwość jego dezaktywacji („zatrucia”) przez SO₂ lub metale ciężkie zawarte w spalinach. Dotychczas prowadzone badania zakładają stosowanie katalizatorów odpornych na działanie pary wodnej [12, 13].

e) Metody mokre

Badania nad rozpuszczalnością związków amonowych pokazują, że po 10 minutach ekstrakcji wodnej około 85% amoniaku zostaje uwolnione z popiołu do wody. Bada się procesy usuwania amoniaku w reaktorach fluidalnych w kontakcie z zawilżonym powietrzem lub poprzez płukanie zapyłonych spalin w reaktorze z silnie turbulentnym przepływem. Pozwala to usunąć ze spalin popiół o średnicy cząstki do 0,5 μm jak również składniki gazowe rozpuszczalne w wodzie, w tym NH₃ [14, 16].

3. Metodologia

Do testów wykorzystano popiół lotny odseparowany z elektrofiltra kotła pyłowego opalanego węglem kamiennym. Na potrzeby badań popiół został sztucznie „zaamoniakowany” ponieważ początkowa zawartość amoniaku w popiele wynosiła mniej niż 50 mgNH₃/kg. Zwiększenie zawartości amoniaku polegało na płukaniu popiołu w strumieniu gazowego NH₃ doprowadzanego z butli. Wartość ta została zwiększona do 453 mg NH₃/kg. Próbkę popiołu o masie 200 g była umieszczona w płaskim tyglu w strefie stałej temperatury w zamkniętej komorze grzewczej. Przepływ powietrza przez komorę został ustalony na 2 dm³/min i kontrolowany regulatorem przepływu wg rys. 1.



Rys. 1. Schemat układu pomiarowego

Testy prowadzono w dwóch wartościach temperatury:

- 130°C
- 150°C.

Udział NH₃ mierzono na wylocie z komory grzewczej w następujący sposób:

a) on-line analizatorem NH₃ Siemens U6

Analizator Siemens U6 wykorzystuje czujnik NDIR (ang. nondispersive infrared sensor) przeznaczony do pomiarów NH₃ w dwóch zakresach 0÷100 ppm vol. oraz 0÷1000 ppm vol. Zgodnie z przeznaczeniem próbka gazu pobrana do badań analizatorem musi być odpowiednio odpylona (cząstki $d_p < 1 \mu\text{m}$), a także wysuszona. W tym celu, można zastosować układ kondycjonowania spalin wykorzystujący ogniwo Peltiera, który umożliwi szybkie wykroplenie się wody ze spalin i jej natychmiastowe usunięcie. Należy jednak pamiętać o możliwości zaabsorbowania się NH₃ w usuwanych skroplinach, co może zaniżyć rzeczywiste wartości mierzonego NH₃.

b) metodą miareczkową wg BN-75 0541-05

Metoda miareczkowa wg BN-75 0541-05 oznaczania zawartości amoniaku w paliwach gazowych oraz nieoczyszczonych (surowych) gazach pochodzenia węglowego znajduje zastosowanie przy oznaczaniu amoniaku niezależnie od jego zawartości w gazie. Metoda polega na ilościowym zaabsorbowaniu amoniaku w roztworze kwasu siarkowego. Nadmiar kwasu siarkowego odmiareczkowuje się mianowanym roztworem wodorotlenku sodowego. Aparatura, przyrządy i odczynniki wykorzystane do pomiaru:

- dwie płuczki gazowe o pojemności 200 cm³ każda, w tym jedna z filtrem,
- gazomierz laboratoryjny,
- kwas siarkowy roztwór 0,01 N,
- wodorotlenek sodowy roztwór 0,01 N,
- czerwień metylowa (roztwór alkoholowy).

Przeprowadzenie oznaczenia:

W płuczkach umieszczono 0,01 N roztwór kwasu siarkowego w ilości po 60 cm³ oraz 1 cm³ roztworu alkoholowego czerwień metylowej. Aparatura została zestawiona tak, aby droga przepływu gazu do płuczek była jak najkrótsza a wszystkie połączenia szczelne. Po przepuszczeniu gazu przez płuczki roztwór z płuczek nr 1 i 2 ilościowo przeniesiono do kolby stożkowej i odmiareczkowano nadmiar 0,01 N roztworu kwasu siarkowego mianowanym 0,01 N roztworem wodorotlenku sodowego.

Zawartość amoniaku w badanym gazie X zostaje obliczona w g na 100 m³ gazu wg wzoru:

$$X = \frac{0,01713(a - b)10^5}{V_0} = \frac{1703(a - b)}{V_0}$$

gdzie:

a – objętość 0,01 N kwasu siarkowego, cm^3

b – objętość 0,01 N wodorotlenku sodowego, cm^3

V_o – objętość gazu zużytego do analizy, cm^3

0,01713 – ilość g amoniaku odpowiadająca 1 cm^3 0,01 N kwasu siarkowego.

3.1. Niepewność pomiaru

W każdym prawidłowo wykonanym badaniu powinien znajdować się rachunek niepewności pomiarowych, zwłaszcza w przypadku porównania różnych metod pomiaru tej samej wielkości w sposób pośredni. Określenie niepewności pomiarowej ma istotny wpływ na sformułowanie poprawnych i wiarygodnych wyników pomiarów [17]. W energetyce określenie niepewności pomiarowej może być związane także z dotrzymaniem standardów emisyjnych [18]. Najczęściej stosowana jest niepewność rozszerzona, która stanowi pewien margines błędu dla bezpiecznej eksploatacji instalacji przemysłowych. W przedstawionym badaniu wykonano obliczenia niepewności rozszerzonej ze współczynnikiem rozszerzenia $k = 2$ dla poziomu ufności 95%. Na dokładność pomiaru NH_3 metodą analityczną składają się wszystkie objętości roztworów odmierzane przez analityka, subiektywna ocena zmiany barwy roztworu, a także niepewność pomiarowa urządzenia pobierającego gaz. W przypadku zastosowania analizatora Siemens Ultramat U6 w tabeli 1 przedstawiono parametry wpływające na wynik pomiaru, które podaje producent [19].

Tabela 1

Wpływ poszczególnych parametrów na wynik pomiaru analizatora spalin Siemens U6

Jakość pomiaru	
Zmiana sygnału wyjściowego	< ±1% najmniejszego możliwego pomiaru, zakres zgodnie z tabliczką znamionową ze stałą tłumienia specyficzną dla analizatora (co odpowiada +/- 0,33% przy 2σ)
Dryft zera	< ±1% zakres pomiarowy / tydzień
Dryft zakresu	< ±1% zakres pomiarowy / tydzień
Powtarzalność	Między 0,1% a 1% dla odpowiednich pomiarów w zależności od modelu
Odchylenie liniowości	<0,5% wartości pełnej skali
Zmienne wpływające	
Temperatura otoczenia	1% zakresu pomiarowego / 10 K (wersja nieogrzewana)
Ciśnienie gazu mierzonego	Z włączoną kompensacją ciśnienia <0,15% wartości zadanej; z 1% zmianą pod ciśnieniem
Strumień gazu mierzonego	nieistotny
Zasilanie	<0,1% zakresu sygnału wyjściowego przy znamionowej, napięcie ±10%
Warunki otoczenia	Zależy od rodzaju pobieranego gazu: jeśli pobierane powietrze z otoczenia zawiera mierzony składnik lub zawiera składnik wpływających na wrażliwość skrośną (ang. cross sensitivity)

4. Wyniki badań eksperymentalnych

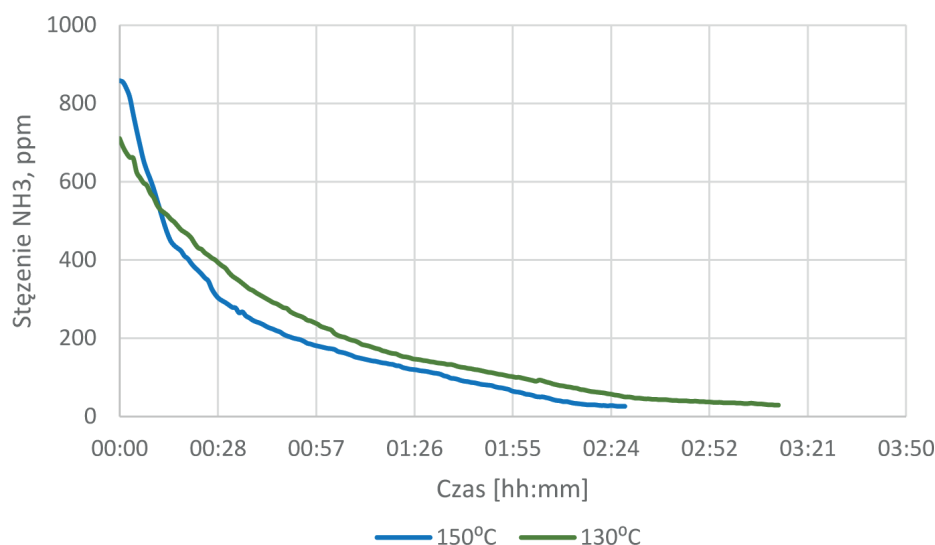
W tabeli 2 przedstawiono ilość NH_3 uwolnioną z popiołu po 10, 20, 30, 60 i 120 minutach desorpcji w temperaturze 130°C oraz 150°C. Ilość NH_3 została obliczona z pomiaru analizatorem Siemens U6, wyrażona w mg NH_3 oraz jako udział procentowy względem początkowej zawartości NH_3 w próbce badanego popiołu. Wykorzystując analizator U6 przedstawiono stężenie NH_3 ppm vol. w funkcji czasu eksperymentu (Rys. 2). Można zaobserwować widoczny wpływ temperatury na szybkość uwalniania się NH_3 z popiołu. Początkowe stężenie NH_3 dla temp. 130°C wyniosło 710 ppm vol. podczas gdy dla 150°C wyniosło 858 ppm vol. Ustabilizowanie się desorpcji uzyskano dla temperatury 130°C po czasie 3 godz. i 12 min., natomiast dla temperatury 150°C czas był ten krótszy i wynosił 2 godz. i 37 min. Dalsze utrzymywanie próbek w komorze grzewczej nie wpłynęło na obniżenie stężenia NH_3 w gazie wylotowym.

Tabela 2

Ilość NH_3 uwolniona z popiołu po 10, 20, 30, 60 i 120 min desorpcji zmierzona za pomocą analizatora U6

Czas reakcji, min	130°C		150°C	
	mg NH_3	% wartości początkowej	mg NH_3	% wartości początkowej
10	15	16	17	19
20	27	30	29	32
30	37	41	38	42
60	54	59	59	65
120	71	78	80	88

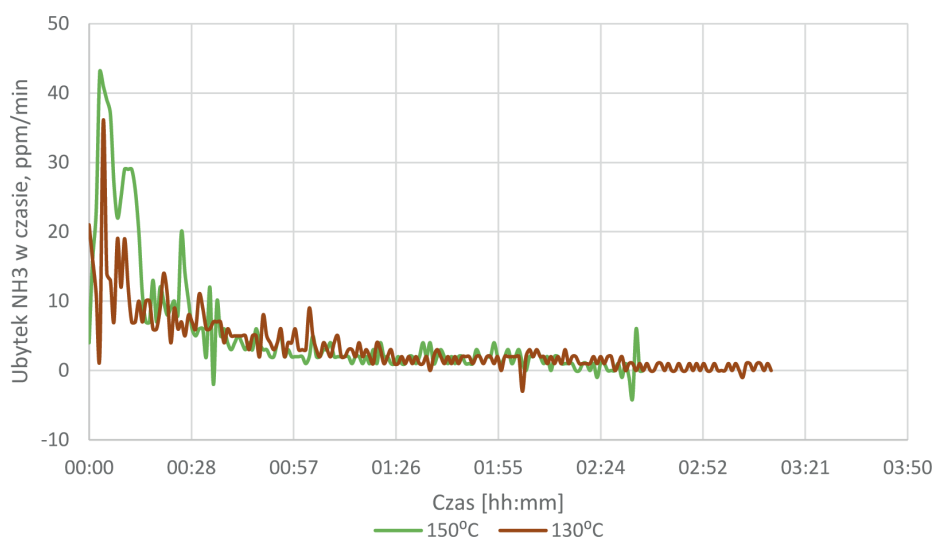
W celu dokładniejszej analizy procesu desorpcji amoniaku, przedstawiono dane na wykresie (Rys. 3). Obliczono szybkość spadku stężenia NH_3 ppm /min trwania eksperymentu. Z analizy danych wynika, że dla temperatury 150°C uzyskanie maksymalnej szybkości spadku wynoszącej 43 ppm NH_3 /min nastąpiło po czasie ok. 3 min, natomiast dla temp. 130°C wynosiła ona 36 ppm NH_3 /min po czasie ok. 4 min. W wyższej temperaturze 150°C proces zachodzi gwałtowniej. Występowanie znacznych spadków stężenia ppm NH_3 /min (≥ 10 ppm/min) dla temp. 150°C występuje przez pierwsze 36 min. eksperymentu, natomiast dla temp. 130°C przez 31 min.



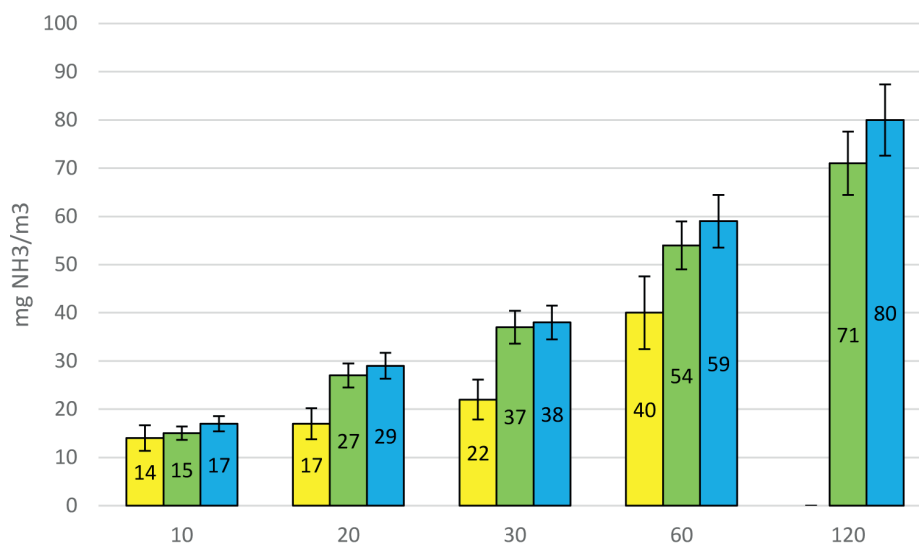
Rys. 2. Stężenie NH_3 za komorą grzewczą dla desorpcji amoniaku w temperaturze 130°C oraz 150°C

W dalszej części pracy porównano metodę analityczną (zgodnie z procedurą BN-75 0541-05), a także pomiar analizatorem U6. Wartości przeliczono na wydzieloną ilość NH_3 w mg do powietrza oraz zestawiono udział procentowy względem początkowej zawartości NH_3 w próbce badanego popiołu. Na rys. 3 przedstawiono porównanie ilości NH_3 uwolnionej z popiołu po 10, 20, 30 i 60 minutach desorpcji w temperaturze 130°C.

W celu dokładniejszej analizy wykonano rachunek niepewności metodą niepewności rozszerzonej ze współczynnikiem rozszerzenia $k = 2$ dla poziom ufności 95%. Niepewność rozszerzona dla metody analitycznej wyniosła $\pm 18,9\%$ wyniku uwolnionej ilości NH_3 , natomiast dla pomiaru analizatorem U6 wyniosła $\pm 9,25\%$. Uproszczając można wnioskować, że pomiar analizatorem U6, jest blisko 2-krotnie dokładniejszą metodą niż przedstawiona metoda analityczna. Jakkolwiek, na uzyskany wynik ma wpływ niewielka populacja wykonanych próbek dla wszystkich omawianych metod. We wszystkich przypadkach uzyskane niższe wartości metodą analityczną wskazują, że absorpcja NH_3 w wykraplanej w wodzie (wilgoć z powietrza oraz z popiołu) usuwanej w kondycjonerze spalin miała niewielki wpływ na wynik analizatorem U6. Jedynie w najniższym zmierzonym zakresie po 10 minutach uzyskano zbliżone wartości dla temperatury 130°C (14 oraz 15 mg NH_3) mieszczące się w granicach niepewności pomiarowej. W pozostałych zakresach czasu, wartości uwolnionego NH_3 znacznie od siebie odbiegają.



Rys. 3. Szybkość spadku stężenia ppm NH_3/min . w czasie desorpcji amoniaku w temperaturze 130°C oraz 150°C



Rys. 4. Ilość NH_3 uwolniona z popiołu w temperaturze 130°C dla dwóch metod pomiarowych (pomiar U6 oraz met. analityczna) oraz w temperaturze 150°C (pomiar U6) z naniesionymi niepewnościami pomiarowymi

5. Podsumowanie i wnioski

Desorpcja amoniaku z popiołu lotnego jest istotnym procesem znajdującym zastosowanie w przemyśle. Jest głównie związana z dotrzymaniem standardu jakości popiołu lotnego, wymaganego przez odbiorców z branży budowlanej. W pracy wykonano wietrzenie NH_3 z popiołu lotnego pobranego z elektrofiltra węglowego kotła pyłowego. W części eksperymentalnej pracy przedstawiono wyniki wietrzenia popiołu umieszczonego w komorze grzewczej. Desorpcję amoniaku przeprowadzono w temperaturze 130°C oraz 150°C. Dla temperatury 130°C porównano 2 metody: metodę analityczną (zgodnie z procedurą BN-75 0541-05), a także pomiar analizatorem Siemens U6. Wykonany rachunek niepewności świadczy o blisko 2-krotnie większej dokładności pomiaru za pomocą analizatora wykorzystującego NDIR w porównaniu do metody analitycznej. Desorpcja amoniaku z popiołu w pierwszej fazie 30 minut jest procesem gwałtownym. Wydostanie się gazów NH_3 może być niebezpieczne dla osób pracujących przy instalacji, a także osób odbierających i transportujących popiół. Wykonane pomiary analizatorem U6 wskazują, że przez pierwsze 30 min. uwalnia się 41÷42% wartości początkowej NH_3 zawartego w popiele, po 60 min. 59÷65%, a po 120 min. 78÷88% w zależności od temperatury prowadzenia procesu (130÷150°C). Stabilizację stężenia uzyskano po czasie 3 godz. i 12 min. dla temperatury 130°C, natomiast dla temperatury 150°C wynosił on 2 godz. i 37 min. Dalsze badania powinny uwzględniać

wpływ poszczególnych związków występujących w popiele, jego skład pierwiastkowy oraz rozmiaru cząstek popiołu (analiza sitowa) na wpływ procesu desorpcji NH_3 . Korzystne byłoby wykonanie analizy SEM-EDS badanych próbek.

Podziękowania

Badania zrealizowano w ramach projektu „Optymalizacja procesu spalania i waloryzacja ubocznych produktów spalania dla wypełnienia założeń gospodarki o obiegu zamkniętym, UPS-Plus” (www.ccf.polsl.pl) finansowanym w programie TEAM-TECH Core Facility Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej.

Badania wykonano w projekcie „Optymalizacja procesu spalania i waloryzacja ubocznych produktów spalania dla wypełnienia założeń gospodarki o obiegu zamkniętym, UPS-Plus” (www.ccf.polsl.pl) realizowanym w ramach programu TEAM-TECH Core Facility Fundacji na rzecz Nauki Polskiej współfinansowanym przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.

Badania zostały współfinansowane w ramach projektu BKM/561/RIE5/2017 realizowanego w Politechnice Śląskiej.

LITERATURA

- [1] John L. Sorrels et al.: U.S. EPA. May 2016. EPA Air Pollution Control Cost Manual Chapter 2: Selective Catalytic Reduction, at 2-2. <https://www3.epa.gov/ttn/ecas/docs/SCRCostManualchapter7thEdition2016.pdf> (dostęp: 20.09.2018).
- [2] 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*, 2002. 16, S. 1398–1404.
- [3] Brendel G.F., Bonetti J.E., Rathbone R.F., Frey N.R. Jr.: investigation of ammonia adsorption on fly ash due to installation of selective catalytic reduction systems. United States: N. p., 2000. Web. doi:10.2172/834465.
- [4] Külaots I., Gao Y.-M., Hurt R.H., Suuberg E.M.: Adsorption of Ammonia on Coal Fly Ash. 2011 International Ash utilization Symposium, Center of Applied Energy Research, University of Kentucky, paper #59
- [5] Mazur M., Janda T., Żukowski W.: Chemical and thermal methods for removing ammonia from fly ashes. *Technical transactions* 2017 (6), Chemistry (dostęp: 20.09.2018). DOI:10.4467/2353737XCT.17.085.6561
- [6] Conn R., Sarubac N., Levy E.: Removing ammonia from fly ash, *Lehigh energy update*, Vol. 19 (2), June 2001, http://www.lehigh.edu/~inenr/leu/leu_28.pdf%5D. (dostęp: 20.09.2018).
- [7] Kirkconnell S.F., P.E., Keppeler J.G., P.E.: Carbon Burn-Out™ – A State of the Art in Commercial Ash Beneficiation, PMI Ash Technologies SVP named new American Coal Ash Association Chair.
- [8] O'Connor D.: Ammonia Removal from Fly Ash: Process Review – Separation Technologies LLC (ST) – Ammonia Removal Process, EPRI, Palo Alto, CA: 2007: 1012697, www.epri.com (dostęp: 20.09.2018).
- [9] Gąsiorowski S.A., Hrach F.J.: Method for Removing Ammonia from Ammonia Contaminated Fly Ash, Patent US6077494, 2000.
- [10] Ammonia Removal from Fly Ash: Process Review, Headwaters Ammonia Slip Mitigation (ASM™) Technology (www.epri.com), EPRI Project Manager D. O'Connor, Technical Update, 2005.
- [11] Kastner R.J.: Catalytic ozonation of ammonia using biomass char and wood fly ash. *Chemosphere*, 2009, 75, s. 739–744.
- [12] Shrestha S., Harolda M.P., Kamasamudramb K., Kumarb A., Olssonc L., Leistnere K.: Selective oxidation of ammonia to nitrogen on bi-functional Cu-SSZ-13 and Pt/Al₂O₃ monolith catalyst, *Catalysis Today*, 2016, 267, s. 130–144.
- [13] Chmielarz L., Węgrzyn A., Wojciechowska M., Witkowski S., Michalik M.: Selective Catalytic Oxidation (SCO) of Ammonia to Nitrogen over Hydrotalcite Originated Mg-Cu-Fe Mixed Metal Oxides, *Catalysis Letters*, 2011, 141 (9), 1345–1354.
- [14] Mehta A.K., Hurt R.H., Gao Y., Chen X., Suuberg E.M.: Dry and Semi-dry methods for removal of ammonia from fly ash, Patent US6746654 B2, 2004.

- [15] Wang H., Ban H., Golden D., Ladwig K.: Ammonia release characteristic from coal combustion fly ash, Fuel Chemistry Division Preprints, 2002, 47 (2), s. 810.
- [16] Cardone C., Kim A., Schroeder K.: Release of ammonia from SCR/SNCR fly ashes, World of Coal Ash (WOCA), April 11–15, 2005.
- [17] Urba R.: Niepewność pomiaru fizykochemicznych czynników środowiskowych w zakładach górnictwa nafty i gazu. Nafta-Gaz, 7, 07.2010, s. 573–576. <http://archiwum.inig.pl/inst/nafta-gaz/nafta-gaz/Nafta-Gaz-2010-07-04.pdf> dostęp (21.09.2018).
- [18] Mainka A., Głowacki E., Gołębiowski A.: System monitoringu zanieczyszczeń: O niepewności pomiaru. Energetyka Ciepła i Zawodowa, 5/2010. https://www.energopomiar.com.pl/publikacje/Art_ZO_niepewnosc_pomiaru_2010.pdf dostęp (21.09.2018).
- [19] Siemens AG 1997 Automotion and Drivers, Manual Edition 11/2005 ULTRAMAT 6 and OXYMAT 6 Analyzers for IR-absorbing gases and oxygen. dostęp (21.09.2018) https://cache.industry.siemens.com/dl/files/737/23638737/att_90841/v1/Manual_Ultraoxymat6_A07_en_051214.pdf dostęp (21.09.2018).

Recenzent: Dr hab. inż. Marcin SZEGA Prof. Pol. Śl.

Abstract

Fly ash is a valuable waste material from combustion process. It is widely used in construction industry. However fly ash has to meet quality requirements given in civil industry standards. One of them is ammonia content per kg of fly ash. The main source of NH_3 in ash are residues from an unreacted NH_3 from the denitrification process, either from SCR or SNCR systems. Incorrectly operating deNOx installation will cause a number of operational problems, including exceeding the permissible NH_3 content in the ash. The paper discusses the standards of NH_3 content in fly ash, and also presents the most commonly used methods of removing excess NH_3 from fly ash. In the next part of the work the results of laboratory tests on NH_3 desorption are presented. Desorption was performed on samples of fly ash taken from the electrostatic precipitator of real PC boiler. Removal of NH_3 from the ash was carried out in a heating chamber at 130°C and 150°C and detected by an analyzer equipped with an NDIR sensor. Additionally, at the temperature of 130°C, the NDIR and analytical methods were compared (in accordance with the BN-75 procedure 0541-05) and the measurement uncertainty of both methods was estimated. The desorption of ammonia in the first phase (approximately 30 minutes) is a rapid process, which may pose a threat to people working on the installation of fly ash, as well as people responsible for loading and transport, and even sampling, especially in the case of improper work of deNOx installations.