

METODOLOGIA WYKORZYSTANIA POPIOŁU LOTNEGO PO PROCESIE SNCR DO PRODUKCJI BETONU

Prof. Ing. Rudolf Hela, CSc.
University of Technology Brno

PODSTAWOWE DANE DOTYCZĄCE POWSTAWANIA POPIOŁU AMONIAKOWEGO

W energetyce węglowej wytwarzanych jest szereg stałych produktów wtórnych (popioły lotne, popioły, gipsy) i gazowych (SO_2 i NO_x). Powstały produkt gazowy SO_2 zostaje uwięziony w procesach odsiarczania. Obecne przepisy ochrony środowiska wymagają sprzętu do eliminacji NO_x z gazów spalinowych. W praktyce stosowane są dwie metody eliminacji, tak zwane procesy de NO_x – selektywna niekatalityczna redukcja NO_x [1, 2] i katalityczna redukcja NO_x [3]. Oba procesy de NO_x znacznie zmniejszają zawartość NO_x w spalinach przy granicy emisji wynoszącej 200 mg/m^3 NO_x [2].

SELEKTYWNA NIEKATALITYCZNA REDUKCJA NO_x

W selektywnej redukcji niekatalitycznej (SNCR) wodny strumień amoniaku NH_4OH , mocznik $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ lub kwas cyjanurowy $(\text{HNCN})_3$ wstrzykuje się do strumienia spalin. Ten proces z zastosowaniem roztworu mocznika jest często stosowany w Czechach. Skuteczność selektywnej redukcji niekatalitycznej wynosi od 40 do 60% [2].

Redukcje niekatalityczne oparte są na reakcji jonów NH_2 z NO_x z wytworzeniem molekularnego azotu N_2 i wody H_2O w temperaturach $850\text{--}1050^\circ\text{C}$. W obszarze niskiej temperatury szybkości reakcji są również niskie, co powoduje wzrost stężenia amoniaku w gazach spalinowych. W obszarze powyżej 1050°C dominuje reakcja jonu NH_2 – z tlenem O_2 , co powoduje wzrost stężenia NO_x w spalinach [2].

W selektywnej redukcji niekatalitycznej niewielka część amoniaku pozostaje w spalinach, tzw. poślizg amoniaku. Amoniak wiąże się następnie z popiołem lotnym lub, w wyniku kolejnych reakcji, przekształca się w inne produkty amonowe, które pozostają w popiele lotnym.

Dopuszczalny limit narażenia na stężenie amoniaku obowiązujący w Unii Europejskiej w powietrzu ustalony jest na 14 mg/m³, tj. 20 ppm. Maksymalne dopuszczalne stężenie w atmosferze roboczej wynosi 36 mg/m³, tj. 50 ppm [4]. Możliwym problemem podczas pracy z popiołem amoniakowym jest rozwój amoniaku po zmieszaniu ze spoiwami hydraulicznymi i wodą, co może powodować nieprzyjemny zapach.

WPŁYW NA WŁAŚCIWOŚCI POPIOŁU LOTNEGO ZADEKLAROWANY ZGODNIE Z EN 450-1 I REACH

Walidacyjne testy toksykologiczne potwierdziły, że popiół lotny po zastosowaniu SNCR jest wolny od odchyień od standardowego popiołu lotnego w wysokiej temperaturze i spełnia wymagania środowiskowe REACH i nie stanowi zagrożenia dla zdrowia ludzi.

Zasadnicze wymagania dotyczące popiołu lotnego, który można wykorzystać do produkcji betonu, podano w europejskiej zharmonizowanej normie EN 450-1. W tej normie wymieniono wszystkie ważne parametry chemiczne, fizyczne i mechaniczne popiołu lotnego, których producent i dystrybutor muszą przestrzegać, gdy popiół lotny w mieszaniu jest stosowany jako składnik aktywny typu II. Te parametry, oprócz samego składu chemicznego popiołu lotnego, obejmują zwłaszcza jego granulometrię związaną z samą morfologią ziarna, straty podczas prażenia, które mają duży wpływ na zapotrzebowanie na wodę popiołu lotnego i wskaźnik aktywności popiołu lotnego. **Wymagania dotyczące maksymalnej zawartości soli amonowej nie są określone w tej normie.**

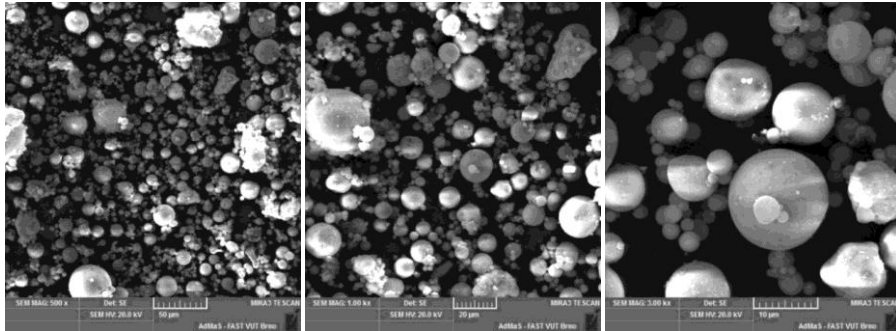
Na podstawie wielu analiz chemicznych popiołów lotnych o różnych poziomach zanieczyszczenia solami amonowymi nie przekroczono limitu żadnego z monitorowanych jonów i tlenków (chlorki, trójtlenek siarki, wolny tlenek wapnia, aktywny tlenek wapnia, aktywna krzemionka, krzemionka, tlenek glinu, tlenek wapnia, całkowita zawartość zasad, tlenek magnezu, rozpuszczalny fosforan). Test strat na wyżarzaniu jest również uwzględniony w wymaganiach dotyczących składu chemicznego. Wszystkie popioły lotne stosowane w Czechach po procesie SNCR spełniają dziś kryteria kategorii A. SNCR nie ma wpływu na utratę popiołów lotnych. **Jeśli chodzi o skład chemiczny popiołu lotnego, nie stwierdzono, aby negatywny wpływ procesu SNCR był sprzeczny z wymogami normy EN 450-1.**

WYMAGANIA DOTYCZĄCE WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNYCH POPIOŁU LOTNEGO

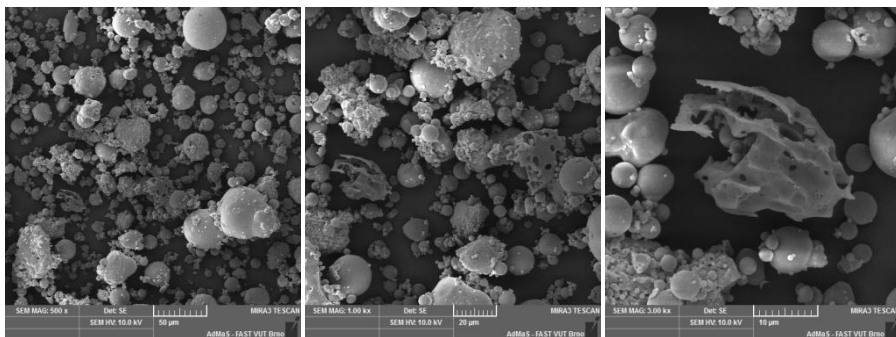
Monitorowane właściwości fizyczne popiołu lotnego zadeklarowane zgodnie z EN 450-1 obejmują jego granulometrię, oznaczoną jako rozdrobnienie popiołu lotnego, wskaźnik wydajności i ewentualnie początek zestalania. W przypadku innych parametrów, takich jak gęstość, stabilność objętościowa, proces SNCR nie ma wpływu. **Wpływ SNCR na popiół lotny zawierający amoniak do 200 mg/kg nie przekracza granicy rozdrobnienia dla popiołu lotnego kategorii N.**

Proces SNCR może wpływać na morfologię ziarna popiołu lotnego. Podczas tego procesu środek redukujący jest nakładany na układ spalania, najczęściej wtryskiwany bezpośrednio do komory spalania w temperaturze 900–1100°C. Dzięki temu zastosowaniu można oczekiwać częściowej zmiany w morfologii spalin wychwyconych podczas nagłego szoku termicznego. Nagły szok termiczny może spowodować wybuch i częściowy rozpad ziaren popiołu lotnego, a następnie częściową aglomerację tych drobnych cząstek. Twierdzenie to zostało udowodnione w wielu próbkach pobranych z różnych źródeł popiołu lotnego przy różnych poziomach zanieczyszczenia solą amonową. Dla lepszego zrozumienia możliwej zmienności ziarna bez i po zastosowaniu SNCR pokazano następujące ryciny 1 i 2 wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego.

Popiół lotny po SNCR ma niejednorodne kształty ziaren, które zostały spowodowane częściowym rozkładem pierwotnych ziaren.



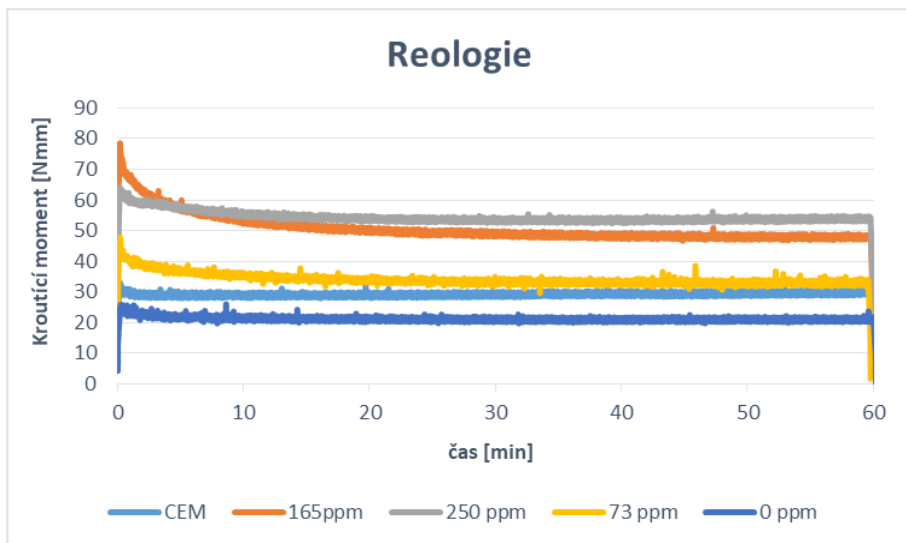
Ryc. 1: Ziarna popiołu lotnego bez zastosowania SNCR (powiększenie 500, 1000 i 3000 razy)



Ryc. 2: Ziarna popiołu lotnego SNCR (powiększone 500, 1000 i 3000 razy) – próbka zawierała 175 mg/kg amoniaku

WPLYW RÓŻNYCH MORFOLOGII ZIARNA NA REOLOGIE

Możliwy wpływ na zwiększone zapotrzebowanie na wodę popiołu lotnego po wprowadzeniu SNCR ze względu na różną morfologię ich ziaren zbadano przez określenie reologicznego zachowania się masy cementowej z popiołem lotnym. Do analizy przygotowano pasty cementowe wykonane z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R i popiołu lotnego, które stanowiły 25% wagowych zastąpienia tego cementu taką samą ilością wody. Krzywe zachowania reologicznego past cementowych z czystym popiołem lotnym i po procesie SR z jonami amonu 73, 165 i 250 mg/kg po 60 minutach od dodania wody pokazano na ryc. 3. Wyższy moment obrotowy oznacza wyższą lepkość mieszaniny.



Ryc.3: Zachowanie reologiczne past cementowych

Wyniki reologii pokazują różnice między popiołem lotnym, który przeszedł SNCR, a popiołem lotnym, który nie został poddany SNCR. Popiół lotny, który nie przeszedł SNCR, ma pozytywny wpływ na konsystencję pasty cementowej, natomiast popiół lotny, który przeszedł przez SNCR, pogarsza reologię pasty cementowej.

WSKAŹNIK EFEKTYWNOŚCI

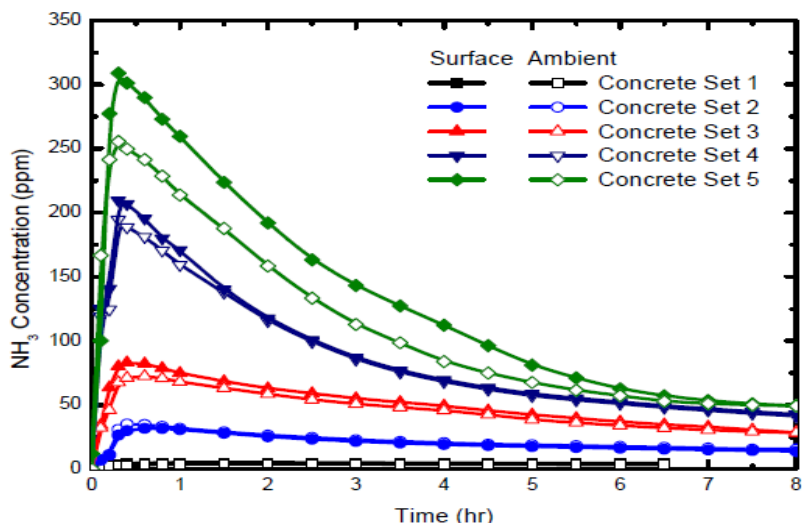
Wskaźnik efektywności określa się zgodnie z normą ČSN EN 450-1 dotyczącą beleczek ze znormalizowanej zaprawy w wieku 28 i 90 dni. Wskaźnik wydajności wyraża stosunek procentowej wytrzymałości na ściskanie beleczek ze znormalizowanej zaprawy przygotowanej z 75% masy cementu porównawczego i 25%

masy popiołu lotnego do wytrzymałości na ściskanie beleczek ze znormalizowanej zaprawy przygotowanej tylko ze 100% cementu porównawczego, będących w tym samym wieku. Wartość ta wskazuje zatem na aktywność pucolanową zastosowanego popiołu lotnego, wzorzec wymaga wskaźnika efektywności co najmniej 75% w wieku 28 dni. Potwierdzono, że popioły, które przeszły mechanizm SNCR, spełniają ten próg. Nieregularna morfologia częściowo zaburzonych ziaren jest korzystna dla wyższej aktywności pucolanowej i szybszego początku reakcji pucolanowych. Proces SNCR nie ma wpływu na pogorszenie parametru wskaźnika wydajności. **Popioły poddane mechanizmowi SNCR wykazują lepsze wartości wskaźnika efektywności na wczesnym etapie dojrzewania.**

W oparciu o sprawdzone weryfikacje operacyjne zastosowanie SNCR do popiołu lotnego nie ma negatywnego wpływu na EN 206.

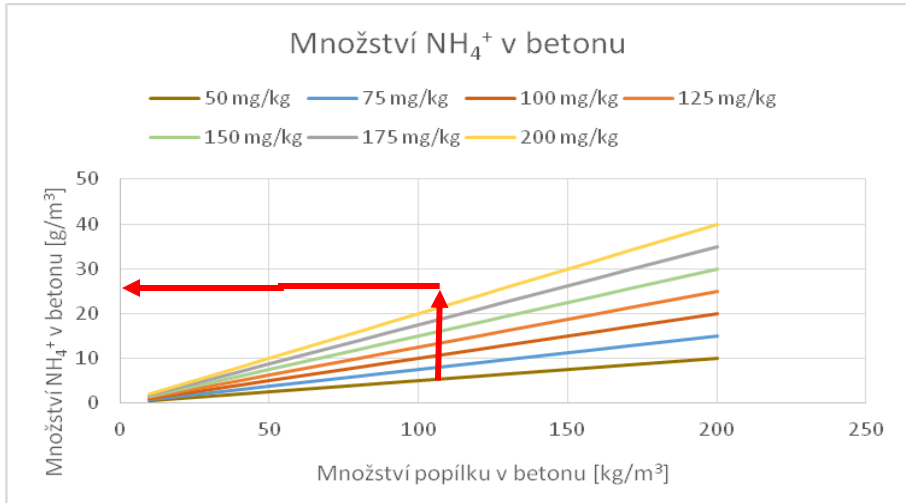
MOŻLIWY WPŁYW NA WŁAŚCIWOŚCI ŚWIEŻEGO BETONU

Negatywną właściwością cementu betonowego i zaprawy przy dodawaniu popiołu lotnego po procesie SNCR jest uwalnianie amoniaku gazowego po zmieszaniu popiołu lotnego z cementem i wodą. W wyniku uwodnienia minerałów klinkierowych obecnych w cemencie portlandzkim powstaje wodorotlenek wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$, który podnosi pH środowiska do $\text{pH} \geq 11$. W wodnym środowisku alkalicznym amoniak uwalnia się z materiału. Amoniak rozwija się intensywnie krótko po rozpoczęciu mieszania zapraw i betonów, a następnie utrzymuje się przy znacznie niższej intensywności przez kilka godzin. Rycina 4 [9-12] pokazuje przebieg w czasie spadku stężenia gazu amoniakalnego dla wartości początkowych od 30 do 300 mg/kg NH_3 .

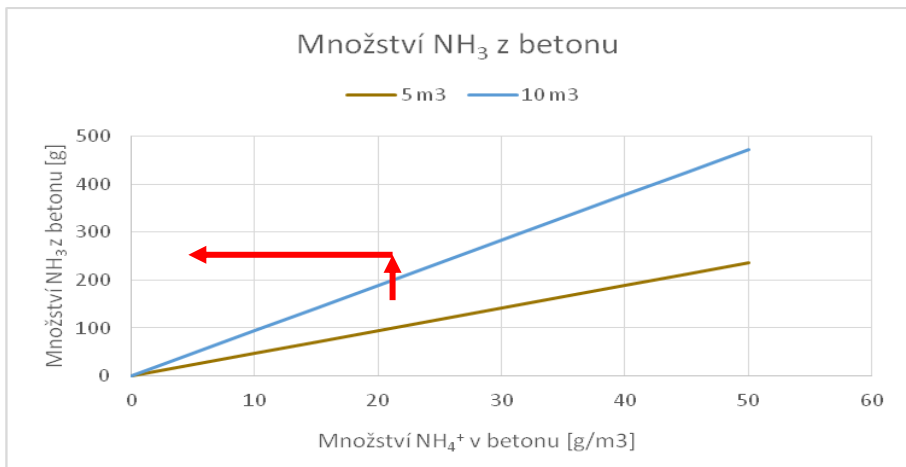


Ryc. 4: Wykres uwalniania amoniaku przez mieszanie betonu z popiołem lotnym po SNCR z zawartością amoniaku w zakresie 280–300 mg/kg [17, 18]

Poniższych wykresów na rysunkach 5 i 6 można użyć do określenia zawartości amoniaku w betonie przy różnych zanieczyszczeniach popiołem lotnym i partiami popiołu lotnego w betonie.



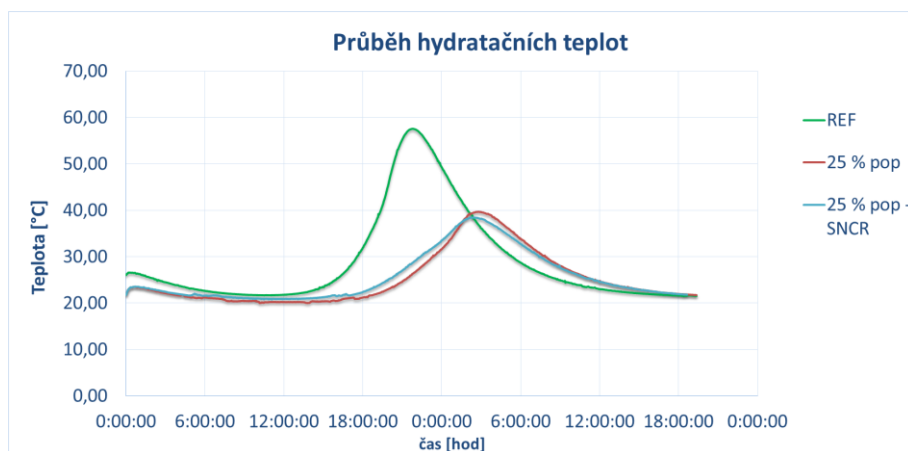
Ryc 5: Ilość NH₄⁺ w betonie



Ryc. 6: Ilość NH₃ z betonu

TEMPERATURA HYDRATAcji

Wysokotemperaturowy popiół lotny jest często stosowany do betonowania masywnych struktur w celu ograniczenia rozwoju maksymalnych temperatur hydratacji w strukturze. Popiół lotny, ze względu na powolną reakcję pucolanową, praktycznie nie uczestniczy w procesach hydratacji w ciągu pierwszych kilku godzin największej ewolucji temperatur hydratacji. Z powodu możliwej częściowej wymiany cementu maksymalna wartość temperatury hydratacji jest zmniejszona, a cały rozwój ciepła hydratacji uwalnia się w dłuższym okresie czasu. W przypadku popiołu lotnego, który został poddany procesowi SNCR, nie ma fundamentalnego odchylenia od zachowania czystego popiołu lotnego. Przykład porównania zmian temperatur uwodnienia w czasie pokazano na ryc. 7.



Ryc. 7: Wzrost temperatur hydratacji past cementowych

WPŁYW NA WŁAŚCIWOŚCI UTWARDZONEGO BETONU

Na parametry mechaniczne utwardzonego betonu przy stosowaniu popiołu lotnego w wysokiej temperaturze wpływa głównie wskaźnik efektywności popiołu lotnego zgodnie z EN 450-1. Jeśli zastosowany popiół lotny ma korzystny wskaźnik efektywności pod względem spełnienia limitów wyżej cytowanej normy, popiół lotny po procesie SNCR można uznać za odpowiedni do zastosowania w betonie. Wykazano, że wpływ SNCR na morfologię ziarna popiołu lotnego może wywierać korzystny efekt na przyspieszenie wzrostu siły w ciągu pierwszych 7 dni. Projektując beton przy użyciu popiołu lotnego po SNCR, można postępować w identyczny sposób pod względem wypełnienia wymaganych parametrów mechanicznych powstałego kompozytu, jak w przypadku popiołu lotnego niezanieczyszczonego przez jony amonowe. Pozytywną korzyścią jest szybszy wzrost siły krótkoterminowej w ciągu 7 dni od dojrzewania o około 15%. **W przypadku**

popiołu lotnego po SNCR można zastosować prawidłowe mechanizmy koncepcji wartości k do obliczenia minimalnej dawki cementu i do obliczenia współczynnika wody zgodnie z EN 206.

Chociaż popiół lotny po SNCR zawiera śladowe ilości soli amonowych, które zwykle mają kwaśne pH, przy konwencjonalnym dozowaniu popiołu lotnego do produkcji betonu, pH betonu nie spada tak, aby zmniejszyć zdolność pasywacji zbrojenia stalowego. Większa część soli amonowych jest już przekształcana w gazowy amoniak, który opuszcza świeży beton podczas produkcji, transportu lub przechowywania.

GRANICE NARAŻENIA NA AMONIAK W ŚRODOWISKU PRACY

W przypadku pracy z popiołem lotnym zawierającym sole amonowe w postaci klasycznego zamiennika cementu w produkcji betonu, amoniak będzie występował w bardzo niskich stężeniach i oczekuje się, że na warunki produkcji betonu nie będzie miało wpływu użycie tego materiału. Ogólne warunki dotyczące zdrowia w miejscu pracy to dopuszczalne wartości graniczne narażenia na amoniak $PEL = 14 \text{ mg/m}^3$ i maksymalne dopuszczalne stężenia $NPK-P = 36 \text{ mg/m}^3$ substancji chemicznych.

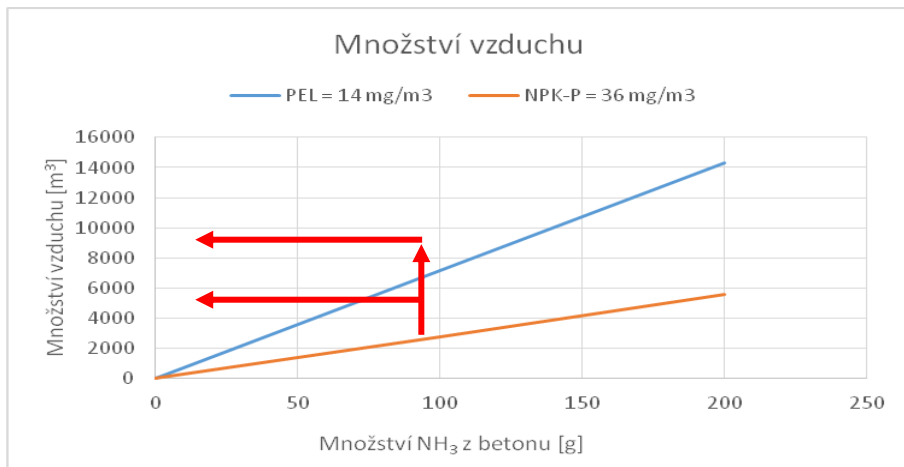
W weryfikacji instalacji pilotażowej przeprowadzono eksperyment z popiołem lotnym SNCR o zawartości soli amonowej 175 mg/kg . W formule betonu C 20/25 zastosowano cement CEM I $42,5$ przy 230 kg/m^3 i popiół lotny przy 120 kg/m^3 . Po około 9 miesiącach stwierdzono, że zawartość jonów amonowych w suchej masie betonu jest mniejsza niż $0,008 \text{ mg/m}^3$ w betonie przechowywanym w zamkniętym pomieszczeniu. Tabela 1 pokazuje zmierzone wartości w różnych pomieszczeniach podczas testów pilotażowych.

Tabela 1: Zmierzone wartości rzeczywiste podczas weryfikacji pilotażowej

<i>pobór statyczny</i>		
zamknięty pokój	0,045	mg/m^3
pobieranie próbek betonu u pracownika	4,044	mg/m^3
mieszarka	0,738	mg/m^3
<i>wykrywanie detekcji (NPK-P)</i>		
mieszarka	2,975	mg/m^3
ciężarówka mieszająca	3,477	mg/m^3

Wartości uzyskane z testów pilotażowych są całkowicie poniżej limitu.

Ilość powietrza w zależności od limitów PEL i NPK oraz zawartości amoniaku w objętości powietrza pokazano na ryc. 8.



Ryc. 8: Ilość powietrza

ZALECANE PRZYSPIESZONE METODY OZNACZANIA JONÓW AMONOWYCH

W celu szybkiego określenia stężenia jonów amonowych w popiele lotnym zalecamy stosowanie zestawów testowych opartych na zestawach wskaźników, umożliwiających analizę półilościową (np. Quantofix – amon) lub lepsze metody oparte na fotospektrometrii z możliwością oceny wyników in situ (np.: Hach SL 1000), aby uzyskać walidację próbki w czasie rzeczywistym.

Z tej perspektywy można rozważyć ustanowienie bieżącego monitorowania, a tym samym ustanowienie odpowiednich środków w końcowym procesorze w przypadku zmierzonych niestandardowych wartości.

Konieczne jest znalezienie wartości w wysyłanym materiale powyżej podanego limitu NH₄⁺:

- powtórzone oznaczenie w celu potwierdzenia wyniku analizy,
- zapobieganie transferowi materiałów do klienta końcowego.

OGÓLNE WYMAGANIA DOTYCZĄCE PRODUCENTA – MONITOROWANIE I BILANS

Zawartość jonów amonowych w różnych elektrowniach może się różnić w zależności od różnych łańcuchów dostaw, dostawców odczynników, innej pracy kotła, baz paliwowych itp. Monitorowanie i regularna ocena wyników pośrednich jest podstawą do obchodzenia się z tym materiałem, a następnie z powodzeniem

wdrożenie go do ustalonych procesów produkcyjnych w budownictwie. Wdrożenie monitorowania jest konieczne z dwóch punktów widzenia.

Pierwszym z nich jest monitorowanie długoterminowe oceniające ciągły stan jednostek operacyjnych w różnych trybach (poziomy mocy, docieranie i uruchamianie jednostek, maksymalne osiąganie produkcji itp.). Jeśli próbkowanie z każdego bloku nie jest możliwe, konieczne jest ustawienie monitorowania zgodnie z indywidualną sytuacją, tj. rozmieszczenie sił i tras transportu popiołu lotnego. Ten długoterminowy monitoring zapewni podstawę bezpiecznego rozmieszczenia popiołów lotnych.

Trafność wyników musi zapewnić liczba próbek, które będą stanowiły wiarygodną podstawę do podstawowej oceny statycznej.

Drugą punkt widzenia to monitorowanie kontrolujące parametry jakościowe wysyłanego materiału do łańcuchów klientów. Dla każdego producenta popiołu lotnego SNCR zalecana jest kontrola jakości materiału wyjściowego dla użytkowników końcowych.

PODSUMOWANIE ZALECEŃ DOTYCZĄCYCH PRACY Z POPIOŁEM LOTNYM PO PROCESIE SNCR

Zasadniczo kwestia zadowalającej wartości dla rozkładu popiołu lotnego po SNCR jest omawiana dla wszystkich producentów. **Proponujemy wartość graniczną bezpiecznego stosowania w betonie wynoszącą 150 mg/kg.** Możliwe jest stosowanie wyższych stężeń jonów NH_4^+ w popiele lotnym, ale konieczne jest znaczne zmniejszenie dawki i dostosowanie konkretnych receptur. Na podstawie konkretnej zwiększonej wartości można wykorzystać wykresy do obliczenia maksymalnej ilości gazowego amoniaku uwalnianego przy danych wejściowych poziomach stężenia jonu amonowego i całkowitej zawartości popiołu w betonie.

Zalecenia dla wszystkich producentów popiołów lotnych zawierających jony amonowe:

- **System monitorowania do określania rzeczywistych wartości jonów amonowych podczas wysyłki**
- **Identyfikacja ekstremalnych wartości za pomocą aplikacji obsługującej technologię SNCR**
- **Unikać wysyłania popiołów lotnych powyżej 150 mg/kg NH_4^+ do użytkowników końcowych**

LITERATURA

- [1] 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.
- [2] Grycmanová M.; Zbieg R. Metody dosažení emisních limitů emisí NO_x kotlů velkých výkonů. *Biom.cz*, **2012** [online biom.cz/cz/odborne-clanky/metody-dosazeni-emisnich-limitu-emisi-nox-kotlu-velkych-vykonu]
- [3] McGill AirClean LLC [online http://www.mcgillairclean.com/assets/news/deNOx_illustration.jpg]
- [4] Sigma-Aldrich. *Bezpečnostní list – Ammonia*, 2013.
- [5] Koch H.-J.; Prenzel H. Test on Odour Development in the Casting of a Concrete Sreed – Using a NH₃ – Contaminated Fly Ash, Concrete precasting plant and technology, **1989**, ISSUE 11, 72-75
- [6] Rubel A. M. Forms of ammonia on SCR, SNCR, and FGC combustion ashes. *Fuel Chemistry Division Preprints*, **2002**, 47 (2), 834–835.
- [7] *Behavior of Ammoniated Fly Ash: Effects of Ammonia on Fly Ash Handling, Disposal, and End-Use*, EPRI, Palo Alto, CA, 2002: 1003981.
- [8] *Impacts of Ammonia Contamination of Fly Ash on Disposal and Use*, EPRI, Palo Alto, CA, 2001: 1004609.
- [9] Rathbone R. F.; Robl T. L. A Study of the Effects of Post-Combustion Ammonia Injection on Fly Ash Quality: Characterization of Ammonia Release from Concrete and Mortars Containing Fly Ash as a Pozzolanic Admixture. Final Report, University of Kentucky Center for Applied Energy Research, 2003.
- [10] Shou L. et al. Characterization of ammonia gas release from concrete added with ammoniated fly ash. *Air Qual Atmos Health*, **2014**, 7, 505–513.
- [11] Schert J.; Townsend T.; Wu Ch.-Y. Identification of Potential Concerns Associated With FDOT Use of Ammoniated Fly Ash. Final Report, 2012, BDK 75 977-43.
- [12] Backes H.-P.; Koch H.-J. The Properties of Concrete made with NH₃-bearing Coal Fly-ash, *Betonwerk + Fertigteil Technik*, **1988**, 3, 71–76
- [13] Integrovaný registr znečišťování – Ohlašované látky – Amoniak