

Effect of de-NO_x techniques employed in thermal power plants on fly ash properties

Authors

Katarzyna Łaskawiec

Piotr Gębarowski

Katarzyna Kramek-Romanowska

Keywords

fly ash, NO_x reduction, comprehensive utilization, concrete

Abstract

Coal fly ash, a by-product of coal combustion in thermal power plants, is one of the most complex and abundant of anthropogenic materials. For several years, fly ash has predominantly been used as a substitute for material in the construction industry, especially either as a raw material or as an additive in the cement industry all over the world. The wide implementation of low-NO_x combustion technologies in pulverized coal combustion can lead to changes in fly ash properties, which may negatively affect its applicability to the production of building materials. In the study, brief characterization of current deNO_x techniques, applied in power plants for efficient NO_x reduction, is presented and possible alterations in fly ash utilization in concrete production are discussed.

DOI: 10.12736/issn.2300-3022.2016405

1. Introduction

The annual production of fly ash, generated during coal combustion, in the EU exceeded 37 million tons in 2010, out of which 35 million tonnes was utilized [48]. The pozzolanic properties of fly ash make its utilization in concrete beneficial as several properties of concrete are improved including increased long term strength and lower permeability (pozzolans are siliceous or siliceous and aluminous materials that together with water and calcium hydroxide form cementitious products at ambient temperatures) [46]. In addition, utilization of fly ash solves a disposal problem and lowers the production cost of concrete due to partial replacement of cement [26].

Fuel combustion in thermal power plants is also one of the primary anthropogenic sources of NO_x in industrialized countries [38]. In flue gas, about 95% of NO_x (sum of NO and NO₂) is present as NO [14, 13]. NO is a relatively harmless gas, but once released in the atmosphere, it reacts within minutes to hours with oxygen to form NO₂. NO₂ is a brown, irritating, acid gas that in the atmosphere can further react with OH-radicals to give nitric acid. In this way, NO_x contribute to acid rain and eutrophication. NO_x also play an important role in the formation of ozone and photochemical smog. Considering this, to protect human health and the environment from the negative effects of NO_x, Directive 2010/75/EU on industrial emissions (IED) has implemented new emission limit values (ELVs) for NO_x for different types of combustion plants. Primary measures so far employed in power plants, such as air or fuel staging, usually do not suffice to reach this new ELV. Therefore, secondary measures are necessary and selective

non catalytic reduction (SNCR) is most often applied in those cases, as it is relatively simple and cost-efficient [7]. SNCR involves injection of ammonia (NH₃) or of urea (NH₂CONH₂), which readily decomposes into ammonia, in the combustion gas directly after the post combustion chamber where the gas temperature is typically around 1000 °C. At this temperature, ammonia reacts with NO_x to give harmless N₂ and H₂O. However, there are cases for which SNCR is not efficient enough in NO_x reduction and this requires the installation of additional or other techniques to further reduce the NO_x concentration in the combustion gas [46]. One of the options is selective catalytic reduction (SCR), where ammonia reacts with NO to give N₂ on a TiO₂/V₂O₅/WO₃ catalyst surface, at much lower temperatures: typically between 493 and 623 K [14]. SCR has a higher NO_x removal efficiency than SNCR of up to 90% in tail-end configuration, but the associated costs are also significantly higher [12].

During mentioned deNO_x processes, a part of ammonia (i.e., unreacted ammonia) remains unutilized (termed as “ammonia slip”) and gets absorbed by the fly ash [19]. Since the pozzolanic activity of the fly ash is important for its suitability as a cementitious material in the construction industry, the presence of residual ammonia in fly ash may adversely affect its utilization [44]. What is more, ammonia deposited on fly ash may cause a release of ammonia odour when it is utilized in concrete or building materials production. Recently, considerable attention has been devoted to the problem of ammonia emission into the indoor space of buildings and lodgings [43, 22]. Gaseous ammonia can be released to indoor environment through slow

diffusion in concrete wall and can result in the increasing indoor air pollution [21]. Exposure even to low levels of ammonia may cause irritation of the eyes and respiratory tract [1].

However, so far the effect of employing ammonia injection on the obtained after combustion fly ash properties and, subsequently, on the materials manufactured from the ash has been analysed only partially. As it was already mentioned, fly ash can be effectively utilized in various civil engineering projects and the rate of ash reuse reaches in EU almost 95% [48], so the field is of great importance for both energy as well as construction industries.

2. Description of NO_x formation mechanisms

Three reaction pathways cause the formation of NO_x in combustion processes: fuel NO_x formed from the oxidation of fuel-bound nitrogen; thermal NO_x formed from the reaction of atmospheric nitrogen and oxygen at high temperatures; and prompt NO_x formed from the reaction between atmospheric nitrogen and fuel-derived hydrocarbon fragments [41, 37].

2.1. Thermal NO_x

Thermal NO_x is formed by a reaction mechanism involving oxygen and nitrogen radicals. The formation rate is mainly a function of temperature and contact (residence) time. Due to the high temperatures required to break the triple bond in the nitrogen molecule, thermal NO_x is only formed in significant quantities at temperatures above 1800 K [2]. The reaction mechanism established by Zeldovich [50] assumes that O*-radicals attack N₂ molecules, and that N*-radicals subsequently form NO with O₂. The amount of NO produced is affected by the amounts of N₂ and O₂ present in the combustion environment, along with the temperature of combustion.

2.2. Fuel NO_x

The oxidation of fuel-bound nitrogen is a major source of NO_x emissions generated when burning nitrogen-bearing fuel. The general form of fuel nitrogen consists of nitrogen atoms bonded to carbon or to other atoms. These bonds break more easily than the diatomic N₂ bonds, and fuel NO_x formation rates

are much higher than thermal NO_x ones. Fuel NO_x is much more sensitive to stoichiometric conditions. For this reason a preventative thermal treatment such as flue gas recirculation does not effectively reduce NO_x emissions generated from fuel-bonded nitrogen [48]. Under the reducing conditions around the burning particle, fuel-bound nitrogen converts to intermediate nitrogen species which are readily oxidized to form NO. Typically 20–40% of fuel-bound nitrogen is converted to NO_x in combustion processes [15].

2.3. Prompt NO_x

Prompt NO_x is formed by the reaction of fuel-derived hydrocarbon radicals with atmospheric nitrogen under fuel-rich conditions to yield fixed nitrogen species such as NH₃ and HCN which are then oxidized to NO in the lean zone of the flame. Prompt NO_x contributes minimally to the total NO_x emissions during combustion and is therefore only considered when the most stringent NO_x emissions are to be met [51].

To summarize, according to the literature, the fuel mechanism plays the most important role in the formation of NO_x for the typical power plant boiler temperature range and coal/biomass as a fuel. The conversion of fuel-bound nitrogen to NO is influenced by the fuel characteristics and the combustion conditions such as temperature, air distribution and residence time [13].

3. Measures for reducing NO_x emission

There are various ways to reduce NO_x emissions in order to meet the legislation:

- temperature reduction
- reduction of nitrogen in fuels,
- creation of a combustion environment that restrains NO_x formation
- end-of-pipe (post-combustion) treatment for removing NO_x prior to liberating it into the atmosphere [26].

The two broad categories for the control of NO_x emissions are hence:

- combustion modifications
- flue gas treatment.

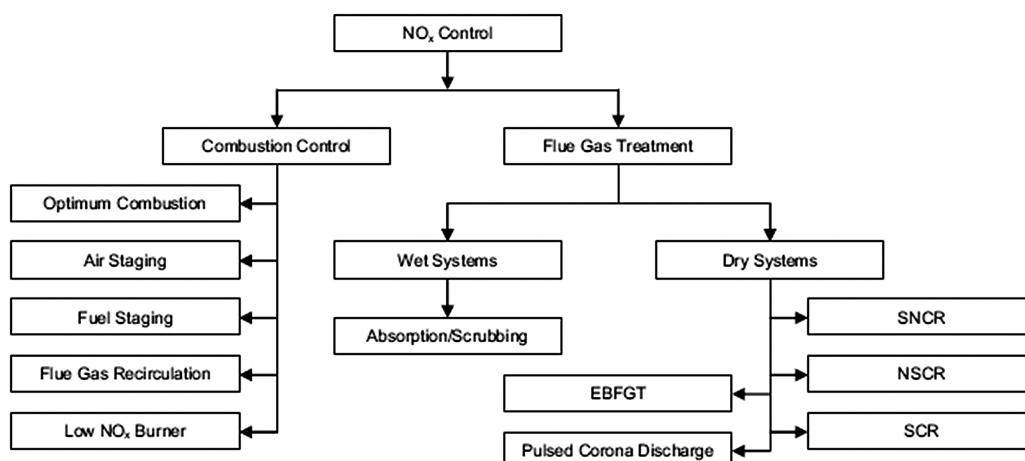


Fig. 1. Overview of NO_x abatement techniques [26]. EBFGT: Electron Beam Flue Gas Treatment; SNCR: Selective Non-Catalytic Reduction; NSCR: Non-Selective Catalytic Reduction; SCR: Selective Catalytic Reduction

Combustion modifications limit the formation of NO_x during the actual combustion process by controlling both the oxygen level at the peak temperature, and the residence times in the combustion zone. End-of-pipe flue gas treatment is used to significantly remove the NO_x formed during the combustion stage by converting it to N_2 . Fig. 1 summarizes the different NO_x abatement techniques.

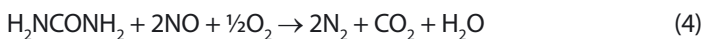
Although a significant reduction of NO_x can be achieved by means of combustion modifications, generally up to 50% as the sum of different measures, this alone is often insufficient to comply with the stringent emission standards and/or cannot be applied in existing combustors. Additional abatement is required what is typically achieved by the use of end- of-pipe flue gas treatment technologies such as SNCR or SCR.

3.1. Selective non-catalytic reduction (SNCR)

SNCR is a simple process, referred to as “thermal de NO_x ”, and involves the reduction of NO_x to N_2 in the presence of oxygen by reaction with amine-based reagents, either ammonia (NH_3) or urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ at 1073–1273 K, the higher temperature being needed for urea. Exxon developed the SNCR process and first applied it in 1974 [24]. Taking NH_3 as the reagent the reaction scheme is as follows [23]:



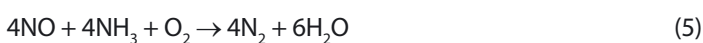
Taking urea as the reagent the reaction scheme is as follows:



The reagent ammonia or urea can be injected directly into the fluidized bed or furnace chamber. The SNCR process efficiency relies upon temperature, reagent/flue gas mixing, reagent/ NO_x ratio and reaction time [43]. SNCR systems reduce NO_x emissions by 30–90% but the performance is highly variable for different applications.

3.2. Selective catalytic reduction (SCR)

Selective catalytic reduction (SCR) is the most advanced and effective method for reducing NO_x emissions and can do so by up to 80–90%. SCR entails the reaction of NO_x with NH_3 within a heterogeneous catalytic bed in the presence of O_2 at temperatures normally in the range of 523–673 K. The predominant reactions are [38]:



NH_3 is chemisorbed on a catalyst and reacts with NO_x in the gas phase. The performance of SCR is affected by temperature, NH_3/NO_x ratio, oxygen concentration, catalyst loading and the type of catalyst support used [38]. Depending on the process parameters, various catalysts have been studied for NH_3 -SCR

including noble metals, metal oxides and zeolites. The most common catalyst is vanadium pentoxide, V_2O_5 , supported on titanium dioxide, TiO_2 [26].

4. Impact of de- NO_x techniques on the fly ash properties

According to several reports, the implementation of low- NO_x technologies does impact the properties of the coal fly ash obtained in thermal power plants. Subsequently, fly ash application to building materials production is also affected, sometimes making it no longer appropriate for construction industry. Worse quality of fly ash is also a serious problem for energetic industry as certain power plants are not able to market their fly ash for use in concrete and are forced either to pay for ash storage in landfills or to endure additional costs necessary for improvement of ash characteristics.

4.1. Ammonia slip

As it was already mentioned above, coal-fired thermal power stations most often apply SNCR and SCR techniques to meet the emission requirements. During these processes, a part of ammonia (i.e., unreacted ammonia) remains unutilized (termed as “ammonia slip”) and gets absorbed by the fly ash [19]. The absorption of ammonia on the fly ash depends on sulfur trioxide content, fly ash sulfur content, pH of the fly ash, concentration of the NH_3 injected, and ash loading in the flue gas [3, 28]. The ammonia on fly ash normally exists as ammonium salts, i.e., ammonium sulfate and bisulfate [5]. The absorbed ammonia in the fly ash may also exist in aqueous form (ammonium) or gaseous form (ammonia), which is mainly determined by the pH of the fly ash. When the pH of the ash is less (i.e., acidic fly ash), NH_3 remains in ammonium form, whereas, when pH increases, NH_3 becomes ammonia [3].

It must be noted that the pozzolanic property of the fly ash gets activated during the process of hydration of the cement due to the generation of the high alkaline free lime. However, if ammonia is present in the fly ash due to this high alkalinity, the ammonium ion in the solution get converted to molecular ammonia, which is subsequently liberated in the form of gas [11]. This process can be represented by the following reaction [3]:



Ammonia present in the fly ash is highly soluble in water, and hence pH plays a vital role on ammonia speciation in solutions of fly ash and water [3]. Ammonia as ammonium ion is a highly soluble and easily leached constituent when present in the acidic fly ash. Leaching of ammonium ion appears to be linearly varying with the ammonia concentration in the ash. Acidic fly ash has a potential for retaining large amounts of ammonia from the flue gas [29]. It has been reported in the literature [3, 17, 40] that for the utilization of ammoniated fly ash in concrete, the ammonia content of the ash should not exceed 100 ppm as higher concentration would be responsible for creating the uncomfortable working atmosphere [41].

Indeed, concrete produced from a fly ash containing 63 ppm ammonia has been shown to be below the threshold limit of an indoor environment after 28 days from production [4]. It has been elsewhere reported that ammonia contents below 50 ppm [33] and 100 ppm [32] in fly ash should not be problematic for its utilization in concrete.

4.2. Enhanced carbon content

However, another problem of wide implementation of low-NO_x combustion technologies in pulverized coal combustion should be discussed – enhanced carbon content in fly ash [10, 16, 18] and increased adsorption of surfactants towards carbon [10]. Residual carbon present in fly ash is capable of adsorbing air entraining agents (AEAs), added to enhance the air entrainment in concrete [9, 20], which improve workability and resistance toward freezing and thawing cycles [34]. The phenomena may emerge from changes in carbon nature, e.g. accessible surface area and surface polarity [10]. Changed properties of carbon in low-NO_x environments complicate the use of carbon content as a key measure for assessment how fly ash performs in concrete with respect to interference with air entrainment [9]. The fact is problematic since worldwide regulations for fly ash application are based on carbon content only and carbon can show higher AEA adsorption capacity [10] even in case of fly ash with carbon contents below the regulation limits (according to Standard EN 450 carbon content should not exceed 5%) [35].

Excessive carbon content is also closely connected to higher water demand of fly ash and imposes introduction of additional water during casting to obtain required consistency of concrete. Carbon content above 10% significantly reduces pozzolanic activity of fly ash, decreases the strength and frost resistance of concrete and increases its volumetric absorptivity. Excessive shrinkage and enhanced susceptibility to cracking is also observed [24]. As a result of high-unburned carbon in fly ash, a number of power plants, which previously were able to market their fly ash for use in concrete, after employing low-NO_x burners must discard the fly ash in landfills or use it in nonconcrete applications.

Findings of Pedersen et al. [36] suggest that the carbon content and AEA requirements of fly ash can be lowered by changing the operating conditions towards more oxidizing ones in the early stage of combustion. In power plants applying furnace air staging such conditions can be achieved by operating with more burner air and less over burner air and over fire air at constant overall stoichiometry [35]. In the experiments conducted by Pedersen et al. [36], more oxidizing conditions decreased the unburned carbon content in the ash as well as its specific AEA adsorption capacity (per gram of carbon), but simultaneously they gave rise to increased NO_x formation by up to three times. Observations indicate that there is a trade-off between the AEA requirements of the ash and the NO_x formation. The latter can be compensated by increased removal in a downstream deNO_x process by increasing NH₃ injection [35].

Changing the type of fuel can be an alternative to adjustment of operation conditions. It can improve burnout, which for certain fuels lowers AEA requirements of the produced ash. However, not

always the enhanced burnout results in expected effect, especially when the resulting ash contains carbon with a higher AEA adsorption capacity. Some fuels should be totally avoided, either due to a poor burnout, or because the residual carbon in ash can have a very high specific AEA adsorption capacity. Ultimately, the negative impact of single low-quality coal on the AEA adsorption of fly ash may be diluted by blending coals of different types. There are also other benefits from coal blending including lower SO₂ emissions and improved combustion performance [6]. Nevertheless, any additional, mentioned above, procedures result in higher costs of obtaining fly ash with features expected by building industry.

4.3. High-carbon fly ash utilization

Finishing, it should be also noticed that there are successful attempts to utilize high-carbon fly ash, having even 12% of carbon content, in construction industry. According to work by Naik et al. [31], high-carbon fly ash can be used in manufacturing conductive controlled low-strength material (CLSM) and concrete. Electrically conductive concrete may have important applications in the military, construction industry and for de-icing roads. In conjunction with electrical power supply and specially configured electrodes, conductive concrete can be used in de-icing roads, sidewalks, bridges and runways. When placed as an overlay, conductive concrete with very low resistivity can be used as a secondary anode in existing cathodic protection systems. Besides, conductive concrete attenuates electromagnetic and radio waves, and hence, can be used to shield computer equipment from eavesdropping efforts and to protect electrical installations and electronic equipment from interference [30, 31].

5. Summary

For several years, fly ash, a by-product of coal combustion in thermal power plants, has predominantly been used as a substitute for material in the construction industry, especially either as a raw material or as an additive in the cement industry all over the world. Fuel combustion in thermal power plants is also one of the primary anthropogenic sources of NO_x in industrialized countries. According to the literature, the fuel mechanism plays the most important role in the formation of NO_x during combustion in power plants. The conversion of fuel-bound nitrogen to NO is influenced by the fuel characteristics and the combustion conditions such as temperature, air distribution and residence time. To protect human health and the environment from the negative effects of NO_x, Directive 2010/75/EU on industrial emissions (IED) has implemented new emission limit values (ELVs) for NO_x for different types of combustion plants. Primary measures employed to date in power plants, such as air or fuel staging, usually do not suffice to reach this new ELV. Therefore, secondary measures are necessary, with selective non-catalytic reduction (SNCR) and selective catalytic reduction (SCR) being the most commonly employed ones.

The wide implementation of low-NO_x combustion technologies in pulverized coal combustion leads to changes in fly ash properties, which are supposed to negatively influence ash applicability to the production of building materials. Presented above

literature review indicates that the phenomena of absorbing ammonia by fly ash (so called “ammonia slip”) does not affect concrete production and its latter properties. On the contrary, another consequence of employing deNO_x techniques, i.e. higher carbon content is an important factor that should be carefully considered during building materials production. Reducing carbon content below the limits is indispensable for maintaining fly ash utilization in standard applications to construction industry, but also requires additional costs. There are attempts to use high-carbon fly ash in manufacturing conductive controlled low-strength materials and concrete, but the topic has been discussed in limited works so far and certainly further profound research is necessary to fully assess its marketability.

REFERENCES

- Z. Bai et al., “Emission of ammonia from indoor concrete wall and assessment of human exposure”, *Environment International*, No. 32, 2006, pp. 303–311.
- W. Bartok, V. Engleman, “Laboratory studies and mathematical modeling of NO_x formation in combustion processes”, Linden, New-Jersey: ESSO Research and Engineering Company, Final report, Contract CPAP, 1971, pp. 70–90.
- J. Bittner, S. Gasiorowski, F. Hrach, “Removing Ammonia from Fly Ash”, Proceedings of International Ash Utilization Symposium, The University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, Lexington, USA, Paper No. 15, 2001.
- J. Bødker, “Afdampning fra beton”, Tech. Rep. 18, Danish Environmental Protection Agency, Danish Ministry of Environment, Copenhagen, Denmark. 2006.
- G.F. Brendel et al., “Investigation of Ammonia Adsorption on Fly Ash Due to Installation of Selective Catalytic Reduction Systems”, Final Technical Report, DOE Award No. DE-FC26-98FT40028, The University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, Lexington, USA, 2000.
- A.M. Carpenter, “Coal blending for power stations”, Technical Report IEACR/81, International Energy Agency (IEA) Coal Research, London, UK, 1995.
- J. De Greef et al., “Optimising energy recovery and use of chemicals, resources and materials in modern waste-to-energy plants”, *Waste Manage*, No. 33, 2013, pp. 2416–2424.
- European Environment Agency, Nitrogen Oxides (NO_x) Emissions (APE 002) [Emisje tlenków azotu (NO_x) (APE 002)], online <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea-32-nitrogen-oxides-nox-emissions-1/assessment.2010-08-19.0140149032-3>.
- E. Freeman et al., “Interactions of carbon-containing fly ash with commercial air-entraining admixtures for concrete” [Interakcje popiołu lotnego zawierającego węgiel z handlowymi domieszkami napowietrzającymi do betonu], *Fuel Processing Technology*, No. 76(8), 1997, pp. 761–765.
- Y. Gao et al., “The effect of solid fuel type and combustion conditions on residual carbon properties and fly ash quality”, *Proceedings of the Combustion Institute*, No. 29, 2002, pp. 475–483.
- S.A. Gasiorowski, F.J. Hrach, Method for Removing Ammonia from Ammonia Contaminated Fly Ash. U.S. Patent No. 6,077,494, 2000.
- M. Goemans et al., “Catalytic NO_x reduction with simultaneous dioxin and furan oxidation”, *Chemosphere*, No. 54, 2004, pp. 1357–1365.
- O. Gohlke et al., “A new process for NO_x reduction in combustion systems for the generation of energy from waste”, *Waste Manage*, No. 30, 2010, pp. 1348–1354.
- M.A. Gomez-Garcia, V. Pitchon, A. Kiennemann, “Pollution by nitrogen oxides: an approach to NO_x abatement by using sorbing catalytic materials”, *Environment International*, No. 31, 2005, pp. 445–467.
- H.R. Hoy, D.W. Gill, “The combustion of coal in fluidized beds”, Chap. 6 [in:] C.J. Lawn (edit.), “Principles of combustion engineering for boilers”, London: Academic Press, 1987, p. 521.
- R.H. Hurt, J.R. Gibbins, “Residual carbon from pulverized coal fired boilers: 1. size distribution and combustion reactivity”, *Fuel Processing Technology*, No. 74(4), 1995, pp. 471–480.
- J. Hwang, “Method for Removal of Ammonia from Fly Ash”, U.S. Patent No. 6,290,066, 2001.
- R.L. Hill et al., “An examination of fly ash carbon and its interactions with air entraining agent”, *Cement and Concrete Research*, No. 27(2), 1997, pp. 193–204.
- Külaots I., Gao Y. M., Hurt R. H., Suuberg E. M., 2001. Adsorption of Ammonia on Coal Fly Ash, Proceedings of International Ash Utilization Symposium, The University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, Lexington, USA, Paper No. 59.
- I. Külaots, R.H. Hurt, E.M. Suuberg, “Size distribution of unburned carbon in coal fly ash and its implications”, *Fuel Processing Technology*, No. 83(2), 2004, pp. 223–230.
- B. Liang, “Indoor air pollution—ammonia pollution”, Proceeding of international workshop on indoor air quality State environmental protection administration of China, Beijing, China, 2001, pp. 86–90.
- T. Lindgren, “A case of indoor air pollution of ammonia emitted from concrete in a newly built office in Beijing”, *Building and Environment*, No. 45, 2010, pp. 596–600.
- R.K. Lyon, “Kinetics of the NO-NH₃-O₂ reaction”, 17th International Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburg, 1978, pp. 601–610.
- R.K. Lyon, “Thermal deNO_x – controlling nitrogen oxides emissions by a non catalytic process”, *Environmental Science and Technology*, No. 21, 1987, pp. 231–236.
- K. Łaskawiec et al., “Zastosowanie popiołów ze spalania węgla kamiennego w kotłach fluidalnych do produkcji betonów komórkowych”, *Cement, Wapno, Beton*, No. 17/79, 2012, pp. 14–22.
- S. Mahmoudi, J. Baeyens, J.P.K. Seville, “NO_x formation and selective non-catalytic reduction (SNCR) in a fluidized bed combustor of biomass”, *Biomass and Bioenergy*, No. 34, 2010, pp. 1393–1409.
- O.E. Manz, “Coal fly ash: a retrospective and future look”, *Fuel Processing Technology*, No. 78(2), 1999, pp. 133–136.
- R.Y. Minkara, “Control of Ammonia Emission from Ammonia Laden Fly Ash in Concrete”, U.S. Patent No. 6,790,264, 2004.
- I.P. Murarka et al., “Leaching of Selected Constituents from Ammoniated Fly Ash from a Coal-Fired Power Plant”, Proceedings of International Ash Utilization Symposium, The University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, Lexington, USA, 2003, Paper No. 81.

30. T.R. Naik, R. Kumar, "Current innovation in cement-based materials", Center for By-Products Utilization, University of Wisconsin-Milwaukee, 2003.
31. T.R. Naik, "High-Carbon Fly Ash in Manufacturing Conductive CLSM and Concrete", *Journal of Materials in Civil Engineering*, No. 18(6), 2005, pp. 743–746.
32. P. Necker, "Experience gained by Neckarwerke from operation of SCR DeNO_x units", Symposium on Stationary Combustion Nitrogen Oxide Control, 1989, Vol. 2, 6A-19 – 6A-38.
33. M. Novak, H.G. Rych, "Design and operation of SCR-type NO_x-reduction plants at the Dürnohr power station in Austria", Symposium on Stationary Combustion Nitrogen Oxide Control, 1989, Vol. 2, 7A-1 – 7A-26.
34. A.M. Paillère, "Application of Admixtures in Concrete", 1st Edition, E & FN Spoon, London, 1995, pp. 17–22.
35. K.H. Pedersen, "The effect of combustion conditions in a full-scale low-NO_x coal fired unit on fly ash properties for its application in concrete mixtures", *Fuel Processing Technology*, No. 90(2), 2009, pp. 180–185.
36. K.H. Pedersen, A.D. Jensen, K. Dam-Johansen, "The effect of low-NO_x combustion on residual carbon in fly ash and its adsorption capacity for air entrainment admixtures in concrete", *Combustion and Flame*, No. 157, 2010, pp. 208–216.
37. R.H. Perry, D.W. Green, "Perry's chemical engineering handbook", 7th ed. McGraw Hill, 1997.
38. M. Radojevic, "Reduction of nitrogen oxides in flue gases", *Environmental Pollution*, No. 102, 1998, pp. 685–689.
39. "Reports on the NO_x emissions of the European Environment Agency" [online], https://europa.eu/european-union/about-eu_en [access: 1.02.2017].
40. H. Russell, J. Carmel, T.T. Cong, "Method of Removing Ammonia from Fly Ash and Fly Ash Composition Produced Thereby", U.S. Patent No. 7,329,397, 2008.
41. K.B. Schnelle, C.A. Brown, "Air pollution control technology handbook. Boca Raton", Florida, CRC Press, 2002.
42. S. Shanthakumar, D.N. Singh, R.C. Phadke, "Determining Residual Ammonia in Flue Gas Conditioned Fly Ash and Its Influence on the Pozzolanic Activity", *Journal of Testing and Evaluation*, No. 39(1), 2010, pp. 1–8.
43. D.P. Teixeira, L.J. Muzio, "Effect of trace combustion species on SNCR performance" [in: International conference on environmental control of combustion processes, Hawaii, 1991, Paper No. 20.
44. I. Timofeeva et al., "Automated procedure for determination of ammonia in concrete with headspace single-drop micro-extraction by stepwise injection spectrophotometric analysis", *Talanta*, No. 133, 2015, pp. 34–37.
45. "Report on the Environment – Nitrogen Oxides Emissions", US Environmental Protection Agency, 2014, [online] <https://cfpub.epa.gov/roe/indicator.cfm?i=15>.
46. J. Van Caneghem et al., "NO_x reduction in waste incinerators by selective catalytic reduction (SCR) instead of selective non catalytic reduction (SNCR) compared from a life cycle perspective: a case study", *Journal of Cleaner Production*, No. 112, 2016, pp. 4452–4460.
47. K. Wesche (Ed.), 1991. "Fly ash in concrete: properties and performance", 1st Edition, E & FN Spoon, London, 1991, pp. 3–24, 42–62, 117–143.
48. Z. Wu, "Understanding fluidised bed combustion (CCC/76)", London: IEA Clean Coal Centre, 2003.
49. Z.T. Yao et al., "A comprehensive review on the applications of coal fly ash", *Earth-Science Reviews*, No. 141, 2015, pp. 105–121.
50. Y. Zeldovich, "The oxidation of nitrogen in combustion and explosions", *Acta Physicochimica USSR*, No. 21, 1945, pp. 577–628.
51. B.J. Zhong, P.V. Roslyakov, "Study on prompt NO_x emission in boilers", *Journal of Thermal Science*, No. 5, 1996, pp. 143–147.

Katarzyna Łaskawiec

e-mail: k.laskawiec@icimb.pl

She work in Department Technology of Concrete CEBET in the Institute of Ceramics and Building Materials. She received her MSc (2003) and PhD (2011) in technical sciences from University of Science and Technology, Poland. She is member of European Autoclaved Aerated Concrete Association. Her research interests include technology of masonry components.

Piotr Gębarowski

Department Technology of Concrete CEBET in the Institute of Ceramics and Building Materials

e-mail: p.gebarowski@icimb.pl

He received her MS (1998) and PhD (2003) in Warsaw University of Technology, Poland. He is member of TC nr 193 Prefabricated Components of Aerated Concrete and Nonreinforced Components of Light-Weight Aggregate Concrete and TC nr 308 Assessment of Release of Dangerous Substances-Construction Products in Poland. His research interests include technology of building materials.

Katarzyna Kramek-Romanowska

Department Technology of Concrete CEBET in the Institute of Ceramics and Building Materials

She received her MSc in technical sciences from Warsaw University of Technology (2010), Poland, in 2010. She was technologist of Department of Concrete Technology CEBET in the ICIMB in Warsaw, Poland

This is a supporting translation of the original text published in this issue of "Acta Energetica" on pages 58–63. When referring to the article please refer to the original text.

PL

Wpływ stosowanych w elektrowniach ciepłych technik dE-NO_x na właściwości popiołu lotnego

Autorzy

Katarzyna Łaskawiec
Piotr Gębarowski
Katarzyna Kramek-Romanowska

Słowa kluczowe

popiół lotny, redukcja NO_x, wszechstronne wykorzystanie, beton

Streszczenie

Popiół lotny z węgla, uboczny produkt spalania węgla w elektrowniach ciepłych, jest jednym z najbardziej złożonych i obfitych materiałów antropogenicznych. Od kilku lat popiół lotny jest stosowany głównie jako substytut materiału w przemyśle budowlanym, zwłaszcza jako surowiec lub domieszka w przemyśle cementowym na całym świecie. Powszechne wdrożenie technologii spalania pyłu węglowego przy niskiej emisji NO_x może prowadzić do zmian właściwości popiołów lotnych, co może zaszkodzić ich przydatności do produkcji materiałów budowlanych. W pracy tej przedstawiono krótką charakterystykę współczesnych technik stosowanych w elektrowniach do skutecznej redukcji NO_x oraz omówiono możliwe zmiany w wykorzystaniu lotnego popiołu w produkcji betonu.

1. Wstęp

Roczna produkcja powstającego podczas spalania węgla popiołu lotnego w UE przekroczyła w 2010 roku 37 mln ton, z czego 35 mln ton wykorzystano [48]. Dzięki pucolanowym właściwościom popiołu lotnego jego stosowanie do produkcji betonu jest korzystne, ponieważ poprawia on wiele właściwości betonu, w tym zwiększa wytrzymałość długoterminową i obniża przepuszczalność (pucolany są to materiały krzemionkowe lub krzemionkowe i glinowe, które razem z wodą i wodorotlenkiem wapnia tworzą produkty cementowe w temperaturze otoczenia) [46]. Ponadto wykorzystanie popiołu lotnego rozwiązuje problem jego utylizacji i obniża koszt produkcji betonu ze względu na częściowe zastępowanie cementu [26].

Spalanie paliwa w elektrowniach ciepłych jest także jednym z głównych antropogenicznych źródeł emisji NO_x w krajach przemysłowych [38]. W spalinach ok. 95% NO_x (suma NO i NO₂) występuje w postaci NO⁺ [14, 13]. NO jest gazem stosunkowo nieszkodliwym, ale po uwolnieniu do atmosfery reaguje z tlenem w czasie od kilku minut do kilku godzin, tworząc NO₂. NO₂ jest gazem brunatnym, drażniącym i kwaśnym, który w atmosferze może dalej reagować z rodnikami OH do kwasu azotowego. W ten sposób NO_x przyczyniają się do powstawania kwaśnego deszczu i eutrofizacji. Tlenki azotu odgrywają również ważną rolę w procesie powstawania ozonu i smogu fotochemicznego. Biorąc to pod uwagę, w celu ochrony zdrowia ludzkiego i środowiska przed negatywnym oddziaływaniem NO_x, Dyrektywa 2010/75/UE w sprawie emisji przemysłowych (IED) ustanowiła nowe dopuszczalne wielkości emisji NO_x dla różnych typów instalacji spalania. Podstawowe środki stosowane do tej pory w elektrowniach, takie jak stopniowanie powietrza z paliwa, zazwyczaj nie wystarczają do osiągnięcia nowej wielkości dopuszczalnej. Dlatego konieczne są środki wtórne i w takich przypadkach najczęściej stosuje się selektywną redukcję niekatalityczną

(SNCR), ponieważ jest stosunkowo prosta i opłacalna [7]. SNCR polega na wtryskiwaniu amoniaku (NH₃) lub mocznika (NH₂CONH₂), który łatwo rozpada się do amoniaku w spalinach zaraz za komorą dopalania, gdzie temperatura gazu wynosi zwykle ok. 1000°C. W tej temperaturze amoniak reaguje z NO_x, w wyniku czego powstają nieszkodliwe N₂ i H₂O. Jednakże zachodzą przypadki, w których SNCR nie redukuje NO_x wystarczająco skutecznie, co wymaga instalowania dodatkowych lub innych technik w celu dalszego zmniejszenia zawartości NO_x w gazach odlotowych [46]. Jedną z opcji jest selektywna redukcja katalityczna (SCR), przy której amoniak reaguje z NO, tworząc N₂ na powierzchni katalizatora TiO₂/V₂O₅/WO₃, przy znacznie niższych temperaturach: zwykle między 493 a 623 K [14]. SCR usuwa NO_x skuteczniej niż SNCR, aż do 90% w konfiguracji *tail-end*, ale też znacznie wyższe są związane z tym koszty [12].

W trakcie wspomnianych procesów odazotowania część amoniaku (amoniak nieprze-reagowany) pozostaje niewykorzystana i zostaje wchłonięta przez popiół lotny [19]. Ponieważ aktywność pucolanowa popiołu lotnego jest ważna dla jego przydatności jako materiału cementowego w przemyśle budowlanym, obecność amoniaku resztkowego w popiele lotnym może niekorzystnie wpływać na jego wykorzystanie [44]. Co więcej, osadzanie się amoniaku na popiele lotnym może powodować uwalnianie zapachu amoniaku, gdy jest on stosowany w produkcji betonu lub materiałów budowlanych. Ostatnio wiele uwagi poświęcono problemowi emisji amoniaku do wnętrz budynków i mieszkań [43, 22]. Gazowy amoniak może się uwalniać do środowiska wewnętrznego poprzez powolną dyfuzję w ścianach betonowych i może skutkować wzrostem zanieczyszczenia powietrza we wnętrzach [21]. Narażenie na niskie nawet stężenia amoniaku może powodować podrażnienie oczu i dróg oddechowych [1]. Jednak do tej pory wpływ wtrysku amoniaku na właściwości uzyskiwanego po spalaniu

popiołu lotnego, a następnie na produkowane z niego materiały, przeanalizowano tylko częściowo. Jak już wspomniano, popiół lotny można skutecznie wykorzystywać w różnych przedsięwzięciach budowlanych, a poziom ponownego wykorzystania popiołu osiąga w UE prawie 95% [48], a więc jest to pole o ogromnym znaczeniu zarówno dla energetyki, jak i przemysłu budowlanego.

2. Opis mechanizmów tworzenia się NO_x

W procesie spalania paliwa tlenki azotu NO_x tworzą się na trzech ścieżkach reakcji: NO_x paliwowe, powstające w wyniku utleniania azotu w paliwie; NO_x termiczne, powstające w reakcji azotu i tlenu z atmosfery w wysokich temperaturach; oraz NO_x szybkie, powstające w reakcji pomiędzy azotem atmosferycznym i fragmentami węglowodorowymi pochodzącymi z paliwa [41, 37].

2.1. Termiczne NO_x

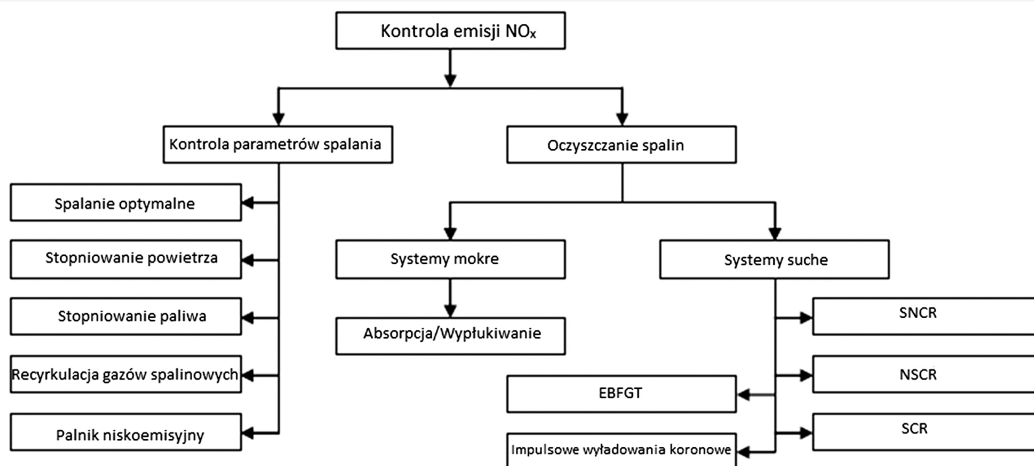
Termiczne NO_x tworzą się poprzez mechanizm reakcji z udziałem tlenu i rodników azotu. Tempo ich tworzenia jest funkcją przede wszystkim temperatury i czasu kontaktu (przebywania). Ze względu na wysokie temperatury potrzebne do rozrwaniania potrójnego wiązania w cząsteczce azotu, termiczne NO_x tworzą się w dużych ilościach tylko w temperaturach powyżej 1800 K [2]. Mechanizm reakcji opisany przez Zeldowicza [50] zakłada, że rodniki O* atakują cząsteczki N₂, a następnie rodniki N* tworzą NO z O₂. Ilość wytwarzanego NO zależy od ilości N₂ i O₂ obecnych w środowisku spalania, a także od temperatury spalania.

2.2. Paliwowe NO_x

Utlennianie azotu z paliwa jest głównym źródłem emisji NO_x generowanych podczas spalania paliw zawierających azot. Ogólna postać azotu z paliwa składa się z atomów azotu związanych z węglem lub innymi atomami. Wiązania te łatwiej jest rozzerwać niż dwuatomowe wiązania N₂ i tempo tworzenia NO_x paliwowych jest znacznie

This is a supporting translation of the original text published in this issue of "Acta Energetica" on pages 58–63. When referring to the article please refer to the original text.

PL



Rys. 1. Przegląd metod redukcji NO_x [26]. EBFGT: Electron Beam Flue Gas Treatment (z wykorzystaniem wiązki elektronów); SNCR: Selective Non-Catalytic Reduction (selektywna redukcja niekatalityczna); NSCR: Non-Selective Catalytic Reduction (nieselektywna redukcja katalityczna); SCR: Selective Catalytic Reduction (selektywna redukcja katalityczna)

wyższe niż NO_x termicznych. Paliwowe NO_x są znacznie bardziej wrażliwe na warunki stechiometryczne. Z tego względu zapobiegawcze zabiegi termiczne, takie jak recyrkulacja gazów odlotowych, nie zmniejszają skutecznie emisji NO_x generowanych z azotu związanego w paliwie [48]. W redukujących warunkach wokół palącej się cząstki azot związany w paliwie przekształca się w pośrednie związki azotu, które łatwo się utleniają tworząc NO. Zwykle 20–40% azotu związanego w paliwie przekształca się w procesie spalania w NO_x [15].

2.3. Szybkie NO_x

Szybkie NO_x tworzą się poprzez reakcję węglowodorów pochodzących z paliwa z azotem atmosferycznym w środowisku bogatym w paliwo, z wytworzeniem stałych związków azotu, takich jak NH₃ i HCN, które następnie utleniają się do NO w ubogiej strefie płomienia. Udział szybkich NO_x w całkowitej emisji NO_x podczas spalania jest minimalny i dlatego uwzględnia się je tylko wtedy, gdy trzeba spełnić najbardziej rygorystyczne wymagania co do emisji NO_x [51].

Podsumowując, zgodnie z literaturą przedmiotu, mechanizm paliwowy odgrywa najważniejszą rolę w tworzeniu NO_x w typowym dla elektrowni zakresie temperatury kotła przy stosowaniu węgla/biomasy jako paliwa. Konwersja azotu związanego w paliwie do NO zależy od właściwości paliwa i warunków spalania, takich jak temperatura, rozkład powietrza i czas [13].

3. Środki redukcji emisji NO_x

Różne są sposoby na zmniejszenie emisji NO_x w celu spełnienia wymogów przepisów:

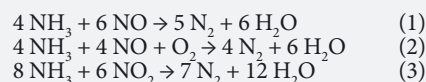
- obniżenie temperatury
 - zmniejszenie zawartości azotu w paliwach
 - tworzenie środowiska spalania, które powstrzymuje powstawanie NO_x
 - oczyszczanie spalin w celu usunięcia NO_x przed uwolnieniem ich do atmosfery [26].
- A zatem dwie szerokie kategorie ograniczania emisji NO_x to:
- modyfikacje procesu spalania
 - oczyszczanie spalin.

Modyfikacje procesu spalania ograniczają powstawanie NO_x w trakcie samego procesu spalania poprzez dostosowanie zarówno poziomu tlenu w temperaturze szczytowej, jak i czasu przebywania w strefie spalania. Oczyszczanie spalin stosuje się, aby w znacznym stopniu usunąć NO_x powstałe na etapie spalania poprzez przekształcenie ich w N₂. Na rys. 1 podsumowano różne techniki redukcji emisji NO_x.

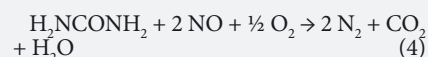
Choć znaczącą redukcję NO_x można osiągnąć poprzez optymalizację procesu spalania, na ogół aż do 50% jako sumę różnych środków, samo spalanie często nie wystarcza do spełnienia surowych norm emisji oraz/lub nie może być stosowane w istniejących komorach spalania. Konieczne jest dodatkowe oczyszczanie, co zazwyczaj osiąga się przez stosowanie technologii oczyszczania spalin, takich jak SNCR, SCR.

3.1. Selekcja redukcji niekatalityczna (SNCR)

SNCR to prosty proces określany jako odazotowanie termiczne, który polega na redukcji NO_x do N₂ w obecności tlenu, drogą reakcji z odczynnikami aminowymi, amoniakiem (NH₃) lub mocznikiem CO (NH₂)₂, w 1073–1273 K, przy czym ta wyższa temperatura konieczna jest przy stosowaniu mocznika. Proces SNCR opracowała firma Exxon i po raz pierwszy zastosowała go w 1974 roku [24]. Przy zastosowaniu NH₃ w roli reagenta schemat reakcji jest następujący [23]:



Przy moczniku w roli reagenta schemat reakcji jest następujący:

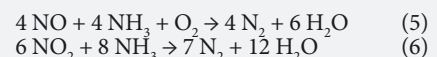


Reagent, amoniak lub mocznik, można wtryskiwać bezpośrednio do złoża fluidalnego lub komory paleniskowej. Efektywność

procesu SNCR zależy od temperatury, zmieszania odczynnika z gazem odlotowym, stosunku odczynnik/NO_x i czasu reakcji [43]. Systemy SNCR redukują emisję NO_x o 30–90%, ale efektywność ta różni się znacznie w zależności od zastosowania.

3.2. Selekcja redukcji katalityczna (SCR)

Selekcja redukcji katalityczna (SCR) jest najbardziej zaawansowanym i skutecznym sposobem zmniejszenia emisji NO_x, nawet o 80–90%. SCR polega na reakcji NO_x z NH₃ w heterogenicznym złożu katalitycznym w obecności O₂, w temperaturze zwykle z zakresu 523–673 K. Dominujące reakcje to [38]:



NH₃ jest adsorbowane chemicznie na katalizatorze i reaguje z NO_x w fazie gazowej. Efektywność SCR zależy od temperatury, stosunku NH₃/NO_x, stężenia tlenu, obciążenia katalizatora i rodzaju zastosowanego nośnika katalizatora [38]. W zależności od parametrów procesu badano różne katalizatory dla procesu SCR z wykorzystaniem NH₃, w tym metale szlachetne, tlenki metali i zeolity. Najczęściej stosowanym katalizatorem jest pięciotlenek wanadu V₂O₅ nanesiony na dwutlenek tytanu TiO₂ [26].

4. Wpływ technik dE-NO_x na właściwości popiołu lotnego

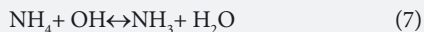
Według niektórych źródeł zastosowanie technologii redukcji emisji NO_x ma wpływ na właściwości popiołu lotnego uzyskiwanego w elektrowniach ciepłych. W konsekwencji wpływa to również na przydatność popiołu lotnego do produkcji materiałów budowlanych, czasem czyniąc go już nieodpowiednim dla tego zastosowania. Gorsza jakość popiołu lotnego jest również poważnym problemem dla przemysłu energetycznego, ponieważ niektóre elektrownie nie są w stanie sprzedawać swojego popiołu lotnego do produkcji betonu i muszą płacić za składowanie popiołu na składowiskach

albo ponosić dodatkowe koszty niezbędne dla poprawy charakterystyki popiołu.

4.1. Pozostałość amoniaku

Jak już wspomniano, aby spełnić wymagania dotyczące emisji w elektrowniach ciepłych opalanych węglem, najczęściej stosuje się techniki SNCR i SCR. W trakcie tych procesów część amoniaku (amoniak nieprzereagowany) pozostaje niewykorzystana i zostaje wchłonięta przez popiół lotny [19]. Adsorpcja amoniaku na popiele lotnym zależy od zawartości trójtlenku siarki, zawartości siarki w popiele, pH popiołu lotnego, stężenia wtryskiwanego NH_3 i ładunku popiołu w gazie odlotowym [3, 28]. Amoniak na popiele lotnym zwykle występuje w postaci soli amonowych, tj. siarczanu amonowego i wodorosiarczanu [5]. Pochłonięty amoniak w popiele lotnym może również występować w postaci roztworu wodnego (jony amonowe) lub w postaci gazowej (amoniak), co zależy głównie od pH popiołu lotnego. Gdy pH popiołu jest mniejsze (co oznacza kwaśny popiół lotny), NH_3 pozostaje w postaci amonowej, gdy zaś wartość pH rośnie, NH_3 staje się amoniakiem [3].

Należy zauważyć, że właściwość pucolanowa popiołów lotnych aktywuje się podczas procesu hydratacji cementu ze względu na wytwarzanie wapna wolnego od wysokiego odczynu zasadowego. Jednakże, jeśli z powodu tej wysokiej zasadowości w popiele lotnym obecny jest amoniak, jony amonu w roztworze przemieniają się w amoniak cząsteczkowy, który następnie uwalnia się w postaci gazowej [11]. Proces ten można przedstawić jako następującą reakcję [3]:



Obecny w popiele lotnym amoniak jest dobrze rozpuszczalny w wodzie, a zatem pH odgrywa ważną rolę w specjacji amoniaku w roztworach popiołu lotnego i wody [3]. Amoniak w postaci jonów amonowych jest składnikiem dobrze rozpuszczalnym i łatwo wypłukiwanym, gdy jest obecny w kwaśnym popiele lotnym. Wypłukiwanie jonów amonowych wydaje się zmieniać liniowo wraz ze stężeniem amoniaku w popiele. Kwaśny popiół lotny ma potencjał zatrzymywania dużych ilości amoniaku z gazów odlotowych [29]. W literaturze [3, 17, 40] podaje się, że dla wykorzystania amoniakalnego popiołu lotnego do produkcji betonu zawartość amoniaku w popiele nie powinna przekraczać 100 ppm, ponieważ wyższe stężenie będzie się przyczyniać do tworzenia niekomfortowej atmosfery pracy [41]. Rzeczywiście wykazano, że beton wytwarzany z popiołu lotnego zawierającego 63 ppm amoniaku jest poniżej wartości progowej do stosowania w pomieszczeniach po upływie 28 dni od produkcji [4]. W innych źródłach informowano, że zawartość amoniaku poniżej 50 ppm [33] i 100 ppm [32] w popiele lotnym nie powinna stanowić problemu dla jego wykorzystania do produkcji betonu.

4.2. Zwiększona zawartość węgla

Kolejne przeszkody w szerokim wdrożeniu technologii spalania pyłu węglowego

zapewniających obniżenie emisji tlenków azotu, które należy omówić, to zwiększona zawartość węgla w popiele lotnym [10, 16, 18] i zwiększona adsorpcja surfaktantów na węglu [10]. Resztkowy węgiel w popiele lotnym może adsorbować domieszki napowietrzające (AEA), dodawane, aby lepiej napowietrzyć beton [9, 20], co poprawia podatność na obróbkę oraz odporność na cykle zamarzania i odmarzania [34]. Zjawisko to może się pojawić na skutek zmian postaci węgla, np. dostępnej powierzchni i jej polaryzacji [10]. Zmiana właściwości węgla w środowiskach o niskiej zawartości NO_x komplikuje używanie zawartości węgla jako głównej miary oceny działania popiołu lotnego w betonie pod względem interferencji z napowietrzeniem [9]. Ten fakt jest problematyczny, gdyż na całym świecie przepisy dotyczące stosowania popiołu lotnego odnoszą się wyłącznie do zawartości węgla, a węgiel może wykazać większą zdolność adsorpcji AEA [10] nawet w przypadku popiołu lotnego o zawartości węgla poniżej określonej w przepisach granicy (zgodnie z normą EN 450 zawartość węgla nie powinna przekraczać 5%) [35]. Nadmierna zawartość węgla jest również ściśle związana z wyższym zapotrzebowaniem popiołu lotnego na wodę i wymusza dodatek wody podczas wylewania w celu uzyskania wymaganej konsystencji betonu. Zawartość węgla powyżej 10% znacznie zmniejsza aktywność pucolanową popiołu lotnego, obniża wytrzymałość i odporność betonu na mróz oraz zwiększa jego chłonność objętościową. Obserwuje się także nadmierny skurcz i zwiększoną podatność na pęknięcia [24]. Z powodu dużej zawartości niespalonego węgla w popiele lotnym wiele elektrowni, które przedtem sprzedawały popiół lotny do użycia w betonie, po montażu palników niskiemisyjnych musi go poddawać składowaniu lub używać do zastosowań innych niż beton.

Ustalenia Pedersena i wsp. [36] sugerują, że zawartość węgla i wymagania dotyczące AEA w popiele lotnym można obniżyć poprzez zmianę warunków roboczych w kierunku zwiększenia natlenienia we wczesnym etapie spalania. W elektrowniach, w których stosuje się stopniowanie powietrza w palenisku, warunki takie można osiągnąć, zwiększając dopływ powietrza do palnika i zmniejszając powietrze podawane do dysz OFA (ponadpalnikowych) przy niezmięnionej ogólnej stechiometrii [35]. W eksperymentach przeprowadzonych przez Pedersena i wsp. [36] zwiększenie natlenienia zmniejszyło zawartość niespalonego węgla w popiele, a także właściwą (na gram pierwiastka węgla) zdolność adsorpcji AEA, ale równocześnie doprowadziło do trzykrotnego zwiększenia wytwarzania NO_x . Obserwacje wskazują, że możliwe jest osiągnięcie punktu kompromisowego z punktu widzenia wymogów dotyczących AEA w popiele oraz tworzenia tlenków azotu. Te drugie można skompensować poprzez intensyfikację procesu odazotowania spalin poprzez zwiększenie wtrysku NH_3 [35].

Alternatywą dla dostosowania warunków roboczych może być zmiana rodzaju paliwa. Można tak poprawić wypalenie, aby dla niektórych paliw obniżyć wymagania

produkowanego popiołu w zakresie AEA. Jednak nie zawsze zwiększenie wypalenia powoduje oczekiwany efekt, zwłaszcza gdy otrzymywany popiół zawiera węgiel o większej zdolności adsorpcji AEA. Z niektórych paliw należy całkowicie zrezygnować, albo ze względu na słabe wypalenie, albo dlatego, że resztkowy węgiel w popiele może mieć bardzo wysoką właściwą zdolność adsorpcji AEA. Ostatecznie negatywny wpływ samej niskiej jakości węgla na adsorpcję AEA w popiele można osłabić poprzez zmieszanie węgla różnych rodzajów. Z mieszania węgla są także inne korzyści, w tym obniżenie emisji SO_2 i poprawa wydajności spalania [6]. Niemniej wszelkie procedury dodatkowe, o których mowa powyżej, skutkują wyższymi kosztami uzyskania popiołu lotnego o właściwościach oczekiwanych przez przemysł budowlany.

4.3. Wykorzystanie wysokowęglowego popiołu lotnego

Na koniec należy również zauważyć udane próby wykorzystania popiołu lotnego o wysokiej zawartości węgla, aż do 12%, w przemyśle budowlanym. W swojej pracy Naik i wsp. [31] podają, że wysokowęglowy popiół lotny można wykorzystać w produkcji materiału przewodzącego o kontrolowanej niskiej wytrzymałości (CLSM) i betonu. Elektrycznie przewodzący beton może mieć ważne zastosowania w wojsku, przemyśle budowlanym i do odładzania dróg. W połączeniu z zasilaniem elektrycznym oraz specjalnie skonfigurowanymi elektrodami beton przewodzący można stosować do odładzania dróg, chodników, mostów i pasów startowych. Ułożony z wierzchu beton przewodzący o bardzo małej rezystancji może służyć jako druga anoda w istniejących systemach ochrony katodowej. Poza tym beton przewodzący tłumi fale elektromagnetyczne i radiowe, a więc można go używać do zabezpieczenia sprzętu komputerowego przed podsłuchem oraz zabezpieczenia instalacji elektrycznych i urządzeń elektronicznych przed zakłóceniami [30, 31].

5. Podsumowanie

Od kilku lat popiół lotny, jako produkt uboczny spalania w elektrowniach ciepłych, stosowany jest głównie jako substytut materiału w przemyśle budowlanym, zwłaszcza jako surowiec lub domieszka w przemyśle cementowym na całym świecie. Spalanie paliw w elektrowniach ciepłych jest także jednym z głównych antropogenicznych źródeł emisji NO_x w krajach uprzemysłowionych. Zgodnie z danymi z literatury najważniejszą rolę w tworzeniu się NO_x w trakcie spalania w elektrowniach odgrywa mechanizm paliwowy. Konwersja azotu związanego w paliwie do NO zależy od właściwości paliwa i warunków spalania, takich jak temperatura, rozkład powietrza i czas przebywania. W celu ochrony zdrowia ludzkiego i środowiska przed negatywnym oddziaływaniem NO_x Dyrektywa 2010/75/UE w sprawie emisji przemysłowych (IED) ustanowiła nowe dopuszczalne wielkości emisji NO_x dla różnych typów instalacji spalania. Podstawowe środki do tej pory stosowane w elektrowniach, takie jak stopniowanie powietrza i paliwa, zazwyczaj

This is a supporting translation of the original text published in this issue of "Acta Energetica" on pages 58–63. When referring to the article please refer to the original text.

PL

nie wystarczają do osiągnięcia nowych wielkości dopuszczalnych. Dlatego niezbędne są środki wtórne, z których najpowszechniej stosowane są, selektywna redukcja niekatalityczna (SNCR) i selektywna redukcja katalityczna (SCR).

Powszechne wdrożenie technologii niskoemisyjnego spalania pyłu węglowego prowadzi do zmian właściwości popiołu lotnego, które mogą zaszkodzić jego przydatności do produkcji materiałów budowlanych. Przedstawiony powyżej przegląd piśmiennictwa wskazuje, że zjawiska pochłaniania nadwyżki amoniaku przez popiół lotny nie wpływają na produkcję betonu i jego późniejsze właściwości. Przeciwnie, inna konsekwencją stosowania technik odazotowania, czyli wzrost zawartości węgla, jest ważnym czynnikiem, który należy dokładnie rozważyć przy produkcji materiałów budowlanych. Obniżenie zawartości węgla poniżej limitów jest niezbędne dla utrzymania przydatności popiołu lotnego do standardowych zastosowań w budownictwie, ale również wymaga dodatkowych kosztów. Prowadzone są próby wykorzystania popiołu lotnego o wysokiej zawartości węgla w produkcji materiałów przewodzących o kontrolowanej niskiej wytrzymałości i betonu, ale dotychczas omówiono je w niewielu pracach i na pewno potrzeba dalszych, dogłębnych badań, aby w pełni ocenić jego wartość rynkową.

Bibliografia

- Bai Z., Dong Y., Wang Z., Zhu T., Emission of ammonia from indoor concrete wall and assessment of human exposure [Emisja amoniaku z wewnętrznej ściany betonowej i ocena narażenia ludzi], *Environment International* 2006, nr 32, s. 303–311.
- Bartok W., Engleman V., Laboratory studies and mathematical modelling of NO_x formation in combustion processes [Badania laboratoryjne i modelowanie matematyczne powstawania NO_x w procesach spalania], Linden, New-Jersey: ESSO Research and Engineering Company, Final report, Contract CPAP., 2971, s. 70–90.
- Bittner J., Gasiorowski S., Hrach F., Removing Ammonia from Fly Ash [Usuwanie amoniaku z popiołów lotnych], Proceedings of International Ash Utilization Symposium, The University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, Lexington, USA, 2001, Paper No. 15.
- Bødker J., Afdampning fra beton, Tech. Rep. 18, Danish Environmental Protection Agency, Danish Ministry of Environment, Copenhagen, Denmark, 2006.
- Brendel G.F. i in., Investigation of Ammonia Adsorption on Fly Ash Due to Installation of Selective Catalytic Reduction Systems [Badanie adsorpcji amoniaku na popiele lotnym po zainstalowaniu systemów selektywnej redukcji katalitycznej], Final Technical Report, DOE Award No. DE-FC26-98FT40028, The University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, Lexington, USA, 2000.
- Carpenter A.M., Coal blending for power stations [Mieszanie węgla dla elektrowni], Technical Report IEACR/81, International Energy Agency (IEA) Coal Research, London, UK, 1995.
- De Greef J. i in., Optimising energy recovery and use of chemicals, resources and materials in modern waste-to-energy plants [Optymalizacja odzysku energii i stosowanie chemikaliów, środków i materiałów w nowoczesnych zakładach termicznej utylizacji odpadów], *Waste Manage* 2013, nr 33, s. 2416–2424.
- European Environment Agency, Nitrogen Oxides (NO_x) Emissions (APE 002) [Emisje tlenków azotu (NO_x) (APE 002)] [online], <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea-32-nitrogen-oxides-nox-emissions-1/assessment.2010-08-19.0140149032-3>.
- Freeman E. i in., Interactions of carbon-containing fly ash with commercial air-entraining admixtures for concrete [Interakcje popiołu lotnego zawierającego węgiel z handlowymi domieszkami napowietrzającymi do betonu], *Fuel Processing Technology* 1997, nr 76 (8), s. 761–765.
- Gao Y. i in., The effect of solid fuel type and combustion conditions on residual carbon properties and fly ash quality [Wpływ rodzaju i warunków spalania paliw stałych na właściwości węgla resztkowego i jakość popiołu lotnego], *Proceedings of the Combustion Institute* 2002, nr 29, s. 475–483.
- Gasiorowski S.A., Hrach F.J., Method for Removing Ammonia from Ammonia Contaminated Fly Ash [Sposób usuwania amoniaku ze skażonego amoniakiem popiołu lotnego], U.S. Patent No. 6,077,494, 2000.
- Goemans M. i in., Catalytic NO_x reduction with simultaneous dioxin and furan oxidation [Katalityczna redukcja NO_x przy jednoczesnym utlenieniu dioksyn i furanów], *Chemosphere* 2004, nr 54, s. 1357–1365.
- Gohlke O. i in., A new process for NO_x reduction in combustion systems for the generation of energy from waste [Nowy proces redukcji NO_x w układach spalania do wytwarzania energii z odpadów], *Waste Management* 2010, nr 30, s. 1348–1354.
- Gomez-Garcia M.A., Pitchon V., Kiennemann A., Pollution by nitrogen oxides: an approach to NO_x abatement by using sorbing catalytic materials [Zanieczyszczenie tlenkami azotu: podejście do redukcji emisji NO_x przy pomocy pochłaniających materiałów katalitycznych], *Environment International* 2005, nr 31, s. 445–467.
- Hoy H.R., Gill D.W., The combustion of coal in fluidized beds [Spalanie węgla w złożach fluidalnych] Chap. 6 [w:] Lawn C.J., red. Principles of combustion engineering for boilers, London: Academic Press, 1987, s. 521.
- Hurt R.H., Gibbins J.R., Residual carbon from pulverized coal fired boilers: 1. size distribution and combustion reactivity [Węgiel resztkowy z kotłów opalanych pyłem węglowym: 1. rozkład wielkość i reaktywność spalania], *Fuel Processing Technology* 1995, nr 74(4), s. 471–480.
- Hwang J., Method for Removal of Ammonia from Fly Ash [Metoda usuwania amoniaku z popiołów lotnych], U.S. Patent No. 6,290,066, 2001.
- Hill R.L. i in., An examination of fly ash carbon and its interactions with air entraining agent [Badanie węgla w popiele i jego interakcje ze środkiem napowietrzającym], *Cement and Concrete Research* 1997, nr 27(2), s. 193–204.
- Külaots I. i in., Adsorption of Ammonia on Coal Fly Ash [Adsorpcja amoniaku na popiele lotnym węgla], Proceedings of International Ash Utilization Symposium, The University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, Lexington, USA, Paper No. 59, 2001.
- Külaots I., Hurt R.H., Suuberg E.M., Size distribution of unburned carbon in coal fly ash and its implications [Rozkład wielkości niespalonego węgla w lotnym popiele węglowym i jego implikacje], *Fuel Processing Technology* 2004, nr 83(2), s. 223–230.
- Liang B., Indoor air pollution – ammonia pollution [Zanieczyszczenie powietrza w pomieszczeniach – zanieczyszczenie amoniakiem], Proceeding of international workshop on indoor air quality State environmental protection administration of China, Beijing, China, 2001, s. 86–90.
- Lindgren T., A case of indoor air pollution of ammonia emitted from concrete in a newly built office in Beijing [Przypadek zanieczyszczenia powietrza w pomieszczeniu amoniakiem emitowanym z betonu w nowo wybudowanym budynku biurowym w Pekinie], *Building and Environment* 2010, nr 45, s. 596–600.
- Lyon R.K., Kinetics of the NO-NH₃-O₂ reaction [Kinetyka reakcji NO-NH₃-O₂], 17th International Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburg, 1978, s. 601–610.
- Lyon R.K., Thermal deNO_x – controlling nitrogen oxides emissions by a non catalytic proces [Ciepłne odazotowanie – ograniczanie emisji tlenków azotu w procesie niekatalitycznym], *Environmental Science and Technology* 1987, nr 21, s. 231–236.
- Łaskawiec K. i in., Zastosowanie popiołów ze spalania węgla kamiennego w kotłach fluidalnych do produkcji betonów komórkowych, *Cement, Wapno, Beton* 2012, nr 17/79, s. 14–22.
- Mahmoudi S., Baeyens J., Seville J.P.K., NO_x formation and selective non-catalytic reduction (SNCR) in a fluidized bed combustor of biomass [Powstawanie NO_x i selektywna redukcja niekatalityczna (SNCR) w złożu fluidalnym spalania biomasy], *Biomass and Bioenergy* 2010, nr 34, s. 1393–1409.
- Manz O.E., Coal fly ash: a retrospective and future look [Węglowe popioły lotne: retrospektywa i wygląd w przyszłość], *Fuel Processing Technology* 1999, nr 8 (2), s. 133–136.
- Minkara R.Y., Control of Ammonia Emission from Ammonia Laden Fly Ash in Concrete [Ograniczanie emisji amoniaku z popiołu lotnego z zawartością amoniaku w betonie], U.S. Patent No. 6,790,264, 2004.

This is a supporting translation of the original text published in this issue of "Acta Energetica" on pages 58–63. When referring to the article please refer to the original text.

PL

29. Murarka I.P. i in., Leaching of Selected Constituents from Ammoniated Fly Ash from a Coal-Fired Power Plant [Ługowanie wybranych składników z amoniakowanego popiołu lotnego z elektrowni opalanych węglem], Proceedings of International Ash Utilization Symposium, The University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, Lexington, USA, 2003, Paper No. 81.
30. Naik T.R., Kumar R., Current innovation in cement-based materials [Aktualne innowacje w materiałach cementowych], Center for By-Products Utilization, University of Wisconsin-Milwaukee, 2003.
31. Naik T.R. i in., High-Carbon Fly Ash in Manufacturing Conductive CLSM and Concrete [Wysokowęglowy popiół lotny w produkcji przewodzącego CLSM i betonu], *Journal of Materials in Civil Engineering* 2006, nr 18(6), s. 743–746.
32. Necker P., Experience gained by Neckarwerke from operation of SCR DeNO_x units [Doświadczenie z eksploatacji instalacji odzotowania typu SCR zdobyte przez Neckarwerke], Symposium on Stationary Combustion Nitrogen Oxide Control, 1989, Vol. 2, 6A-19 – 6A-38.
33. Novak M., Rych H.G., Design and operation of SCR-type NO_x-reduction plants at the Dürnrohr power station in Austria [Budowa i eksploatacja instalacji redukcji NO_x typu SCR w elektrowni Dürnrohr w Austrii], Symposium on Stationary Combustion Nitrogen Oxide Control, 1989, Vol. 2, 7A-1 – 7A-26.
34. Paillère A.M., Application of Admixtures in Concrete [Zastosowanie domieszek do betonu], 1st Edition, E & FN Spoon, London, 1995, s. 17–22.
35. Pedersen K.H. i in., The effect of combustion conditions in a full-scale low-NO_x coal fired unit on fly ash properties for its application in concrete mixtures [Wpływ warunków spalania w pełnoskalowym bloku węglowym o niskiej emisji NO_x na właściwości popiołu do jego stosowania w mieszankach betonowych], *Fuel Processing Technology* 2009, nr 90 (2), s. 180–185.
36. Pedersen K.H., Jensen A.D., Dam-Johansen K., The effect of low-NO_x combustion on residual carbon in fly ash and its adsorption capacity for air entrainment admixtures in concrete [Wpływ spalania niskoemisyjnego na pozostałości węgla w popiele lotnym i jego zdolność adsorpcji domieszek napowietrzających w betonie], *Combustion and Flame* 2010, nr 157, s. 208–216.
37. Perry R.H., Green D.W., Perry's chemical engineering handbook [Poradnik inżynierii chemicznej Perry'ego], 7th ed. McGraw Hill, 1997.
38. Radojevic M., Reduction of nitrogen oxides in flue gases [Redukcja tlenków azotu w gazach odlotowych], *Environmental Pollution* 1998, nr 102, 685–689.
39. Raporty dotyczące emisji NO_x Europejskiej Agencji Środowiska [online], https://europa.eu/european-union/about-eu_en [dostęp: 1.02.2017].
40. Russell H., Carmel J., Cong T.T., Method of Removing Ammonia from Fly Ash and Fly Ash Composition Produced Thereby [Sposób usuwania amoniaku z popiołu lotnego i skład tak wytworzonego popiołu lotnego], U.S. Patent No. 7,329,397, 2008.
41. Schnelle K.B., Brown C.A., Air pollution control technology handbook [Poradnik technologii ograniczania emisji atmosferycznych], Boca Raton, Florida, CRC Press, 2002.
42. Shanthakumar S., Singh D.N., Phadke R.C., Determining Residual Ammonia in Flue Gas Conditioned Fly Ash and Its Influence on the Pozzolanic Activity [Wyznaczanie amoniaku resztkowego w popiele lotnym z oczyszczonych spalin i jego wpływ na aktywność pucołanową], *Journal of Testing and Evaluation* 2010, nr 39(1), s. 1–8.
43. Teixeira D.P., Muzio L.J., Effect of trace combustion species on SNCR performance [Wpływ śladowych produktów spalania na wydajność SNCR], International conference on environmental control of combustion processes, Hawaii, 1991, Paper No. 20.
44. Timofeeva I. i in., Automated procedure for determination of ammonia in concrete with headspace single-drop micro-extraction by stepwise injection spectrophotometric analysis [Zautomatyzowana procedura do określania amoniaku w betonie metodą mikroekstrakcji pojedynczej kropli przez analizę spektrofotometryczną stopniowego wstrzykiwania], *Talanta* 2015, nr 133, s. 34–37.
45. Report on the Environment – Nitrogen Oxides Emissions, US Environmental Protection Agency [Raport środowiskowy – Tlenki azotu, Agencja Ochrony Środowiska USA], 2014, [online] <https://cfpub.epa.gov/roe/indicator.cfm?i=15>.
46. Van Caneghem J. i in., NO_x reduction in waste incinerators by selective catalytic reduction (SCR) instead of selective non catalytic reduction (SNCR) compared from a life cycle perspective: a case study [Redukcja NO_x w spalarniach odpadów metodą selektywnej redukcji katalitycznej (SCR) zamiast selektywnej redukcji niekatalitycznej (SNCR) z perspektywy cyklu życia: studium przypadku], *Journal of Cleaner Production* 2016, nr 112, s. 4452–4460.
47. Wesche K. (red.), *Fly ash in concrete: properties and performance* [Popiół lotny w betonie: właściwości i wydajność], E & FN Spoon, London, 1991, s. 3–24, 42–62, 117–143.
48. Wu Z., Understanding fluidised bed combustion (CCC/76) [Zrozumienie spalania w złożu fluidalnym (CCC/76)], London: IEA Clean Coal Centre, 2003.
49. Yao Z.T. i in., A comprehensive review on the applications of coal fly ash [Kompleksowy przegląd zastosowań popiołu lotnego], *Earth-Science Reviews* 2015, nr 141, s. 105–121.
50. Zeldovich Y., The oxidation of nitrogen in combustion and explosions [Utlenianie azotu przy spalaniu i eksplozji], *Acta Physicochimica USSR* 1946, nr 21, s. 577–628.
51. Zhong B.J., Roslyakov P.V., Study on prompt NO_x emission in boilers [Badanie szybkiej emisji NO_x w kotłach], *Journal of Thermal Science* 1996, nr 5, s. 143–147.

Katarzyna Łaskawiec

dr inż.

Zakład Technologii Betonów CEBET w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych

e-mail: k.laskawiec@icimb.pl

Pracuje w Zakładzie Technologii Betonów CEBET w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych. Tytuły magistra inżyniera (2003) i doktora inżyniera (2011) uzyskała w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Jest członkiem European Autoclaved Aerated Concrete Association. Zakres jej zainteresowań to technologie elementów murowych.

Piotr Gębarowski

dr inż.

Zakład Technologii Betonów CEBET w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych

e-mail: p.gebarowski@icimb.pl

Tytuły magistra inżyniera (1998) i doktora inżyniera (2003) uzyskał na Politechnice Warszawskiej. Jest członkiem komitetów technicznych: nr 193 ds. elementów prefabrykowanych z betonu komórkowego i elementów niezbrojonych z betonu lekkiego kruszywowego oraz nr 308 ds. oceny uwalniania substancji niebezpiecznych z wyrobów budowlanych. Zakres jego zainteresowań to technologie wytwarzania materiałów budowlanych.

Katarzyna Kramek-Romanowska

mgr inż.

Zakład Technologii Betonów CEBET w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych

Tytuł magistra inżyniera uzyskała na Politechnice Warszawskiej (2010). Była technologiem w Zakładzie Technologii Betonów CEBET w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych.