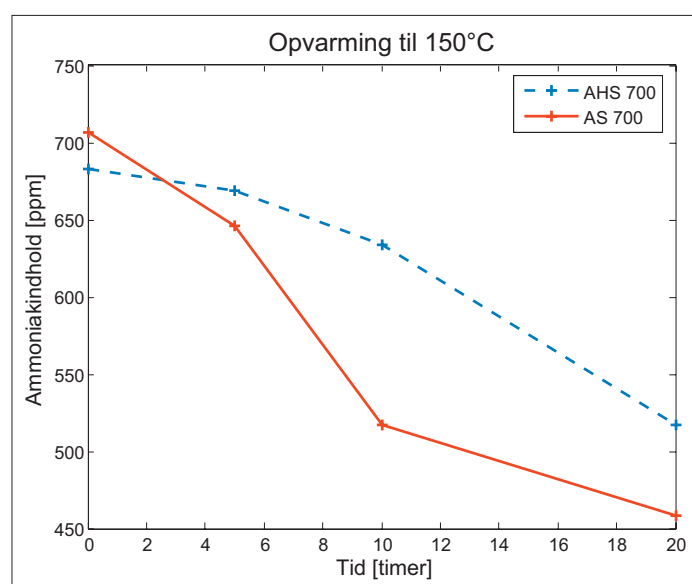


Metodeudvikling til fjernelse af NH₃ fra flyveaske

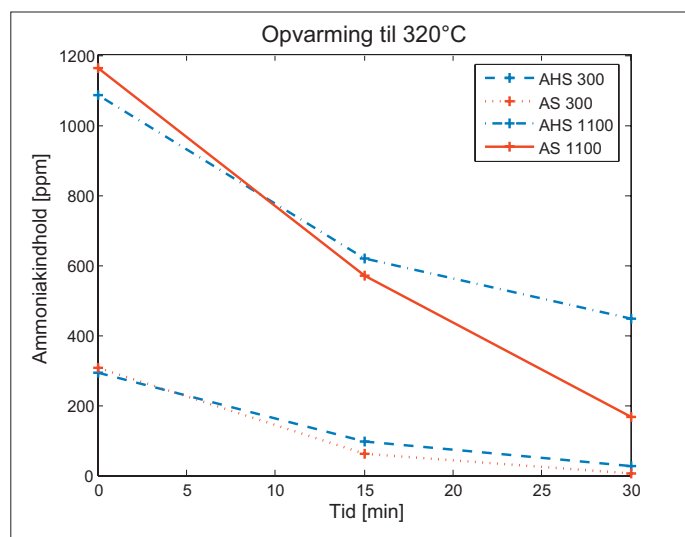
Indeholder flyveaske fra kraftværker for meget ammoniak, vil det skabe problemer for de betonproducenter, der opkøber asken. Der findes flere anvendelige metoder til reduktion af ammoniakindholdet i asken, men det er endnu ikke fastlagt, hvilken metode der er den bedste løsning for de danske kraftværker

Af stud.polyt. Peter Jorgensen Herslund, stud.polyt. Claus Maarup Rasmussen og lektor Kaj Thomsen, IVC-SEP, Institut for Kemiteknik, DTU

Store fyringsanlæg i Danmark er i dag pålagt et EU-direktiv om emission af skadelige forbindelser såsom nitrogenoxider (NO_x) og SO₂ [1]. Direktivet angiver, hvor meget den danske industri på årsbasis må udsende af disse forbindelser. I direktivet nedskæres emissionskvoterne over en årrække, hvilket har til formål gradvist at reducere emission af skadelige forbindelser til atmosfæren. Den siddende regering, med skatteminister Kristian Jensen (Venstre, 2005) i spidsen, ønsker dog at sænke emissionerne yderligere. Dette skal ske ved indførelse af en afgift på emission af bl.a. NO_x [2,3]. Sker dette, vil det sandsynligvis blive økonomisk rentabelt for danske elproducenter at modificere driften af kraftværkerne, således at emissionen af NO_x-forbindelser sænkes. Denne sænkning kan opnås gennem en øget effektivitet af DeNO_x-anlæg på kraft/varmefværkerne ved øget tilsætning af ammoniak. Ammoniakken benyttes i DeNO_x-anlæggene til at reducere skadelige NO_x-forbindelser til frit kvælstof og vand. Et overskud af ammoniak vil bevirke, at indholdet af NO_x i røggassen sænkes, men samtidig vil noget af den



Figur 1. Ammoniakindhold i simuleret kraftværksaske som funktion af opholdstid ved opvarmning i ovn til 150°C. Sammenhørende målepunkter er forbundet med rette linjer, som ikke nødvendigvis beskriver den faktiske sammenhæng mellem punkterne. AS = Ammoniumsulfat, AHS = Ammoniumhydrogensulfat.



Figur 2. Ammoniakindhold i simuleret kraftværksaske som funktion af opholdstid ved opvarmning i ovn til 320°C.

overskydende ammoniak blive bundet i røggassens indhold af flyveaske [4,5,6,7,8].

Rubel [8] har ved TG-MS (thermo-gravimetrisk massespektrometri) vist, at ammoniak i flyveaske fra kraftværker med SCR- og SNCR-anlæg med stor sandsynlighed findes som hhv. ammoniumhydrogensulfat (AHS) og ammoniumsulfat (AS). Ved opvarmning af kraftværksaske registrerede Rubel afgivelse af både NH₃ og SO₂. En efterfølgende sammenligning af kraftværksaske og ammoniakfri aske præpareret med AHS og AS viste gode overensstemmelser.

De aflejrede ammoniumforbindelser kan senere skabe problemer for kraftværkerne, når flyveasken skal afsættes.

Nærværende artikel præsenterer resultater af en gennemgang af publiceret faglitteratur samt eksperimentelle undersøgelser af simple processer udført mhp. at finde den bedst egnede metode til reduktion af ammoniakindhold i flyveaske.

Flyveaske som råmateriale

Ved afbrænding af kul i danske kraftværker omsættes 88-90% [9] af brændslet til gasformige produkter, såsom CO₂, NO_x og SO₂. De resterende 10-12% omdannes til faste restpro-

dukter; flyveaske og slagge, i et forhold på ca. 10:1. Flyveaske består af findelte faste partikler, der på grund af reaktionsbetingelserne i kedlen hovedsageligt består af oxider. Der findes dog pga. ufuldstændig forbrænding i kedlen også en rest af uforbrændt kulstof i flyveasken. Denne rest kaldes Loss on Ignition (LOI). Andelen af uforbrændt kulstof i flyveaske fra danske kraftværker er meget lav – under 4% - da forbrændingsprocessen er effektiv [9]. LOI- og NH₃-indhold i flyveasken er vigtige parametre for kraftværkerne. Hvis flyveasken overholder visse kvalitetskrav mht. disse indhold, kan asken sælges og dermed give kraftværket en ekstra indkomst. I Danmark sælges størstedelen af den producerede flyveaske til cement- og betonindustrien. Her opnår kraftværkerne den største indkomst, men her stilles samtidig de strengeste krav mht. flyveaskens kvalitet [10].

Flyveaske benyttes i cementproduktion, da den sammensætningsmæssigt minder om det ler, der sammen med kridt udgør råmaterialerne. For flyveaske benyttet til cementproduktion findes der ikke nogen grænseværdi for ammoniakindhold, men et for højt indhold vil ifølge Henrik Clausen, Afdelingschef, Råmaterialer og Energi, Aalborg Portland, medvirke til, at der opstår problemer såsom skærpede sikkerhedsforanstaltninger omkring opbevaring og håndtering af asken. Samtidig vil NH₃-emission opstå fra rotérovnene [11]. Et højt indhold af ammoniak i flyveasken vil heller ikke ved betonproduktion forringe den færdige betons egenskaber [4], men dog give gener ved håndtering og anvendelse af betonen. Især ved betonhærdning i lukkede rum er ammoniaklugt et kendt fænomen [12]. Det er berettet, at et NH₃-indhold på 300 ppm (massebasis) i flyveasken kan give lugtgener under arbejdet med betonblandingen [4]. Samtidig gives den nedre værdi, hvorunder problemer med bearbejdning og afskaffelse helt kan udelukkes, til 100 ppm [4]. Bliver indholdet af NH₃ i flyveasken for højt, er det derfor muligt, at den ubehandlede flyveaske ikke længere vil være salgbar.

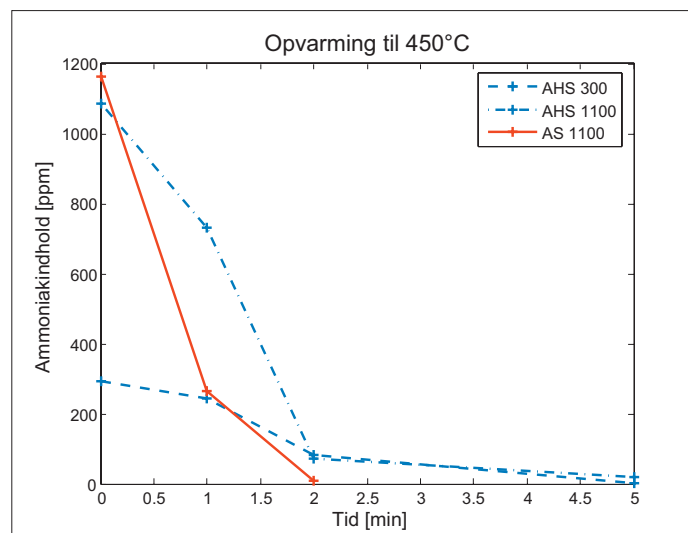
Patenterede askebehandlingsprocesser

I Danmark er problemstillingen omkring ammoniakforurening af flyveaske relativt ny, og viden omkring behandling af ammoniakholdig aske stammer hovedsageligt fra publicerede arbejder fra amerikanske forskere og firmaer. Det skyldes, at de ame-

rikanske kraftværker, sammenlignet med danske, generelt har en mindre effektiv forbrændingsproces og et mindre effektivt DeNO_x-anlæg. Derfor har problemstillingen her været relevant i længere tid.

Processer til sænkning af både LOI- og ammoniakindhold i flyveaske er allerede udviklet. Tre sådanne processer er foreløbig patenteret og kommercialiseret. Disse processer er designet således, at de direkte eller indirekte sænker flyveaskens ammoniakindhold.

Carbon Burn-Out (CBO) er en askebehandlingsproces, der udnytter energien i det uforbrændte kulstof i flyveasken. Processen er udviklet til nedbringelse af kulstofindholdet, således at flyveaske med et højt LOI bliver salgbar til betonindustrien



Figur 3. Ammoniakindhold i simuleret kraftværksaske som funktion af opholdstid ved opvarmning i ovn til 450°C.

[10]. CBO-processen består af en reaktor med et fluidiseret leje, hvor flyveasken afbrændes ved ca. 700°C [13]. Varmeudviklingen ved afbrændingen af askens kulstofindhold opretholder reaktortemperaturen, og der tilføres ikke yderligere brændsel. Det er derfor nødvendigt, at LOI i den ubehandlede ►

Koncentration og tørstof i væske

In-line refraktometre måler tørstof og °Brix i væsker og blandinger

Sensorer til ethvert formål:

- Aggressive væsker eller ultra rene finkemikalier
- Installation i Ex-områder
- Alle rørstørrelser og tanke
- Sanitær eller industriel udførelse



Digital transmitter

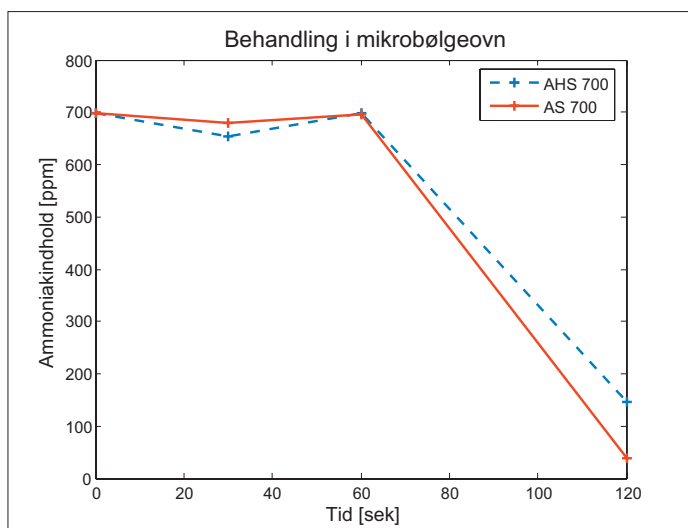
Digital transmitter med Ethernet, understøtter to sensorer koblet til én og samme enhed, uanset sensortype og applikation.

Alle sensorerne måler ved 589 nm, hvilket giver de sande værdier for væskens refraktive index. Sensorerne er "Plug and Play", og kan udskiftes uden at ændre kalibrering.



Hans Edvard Teglers Vej 5 | 2920 Charlottenlund
Telefon: +45 39 903 905 | www.contech.dk

CONTECH
INSTRUMENTERING



Figur 4. Ammoniakindhold i simuleret kraftværksaske som funktion af opholdstid ved mikrobølgebehandling. Temperaturen blev i begge askeprøver målt til ca. 400°C efter 120 sekunders mikrobølgebehandling, hvilket forklarer den kraftige sænkning af ammoniakindholdet ved denne opholdstid.

aske er større end 7% [13]. Et eventuelt ammoniakindhold i flyveasken op til 735 ppm vil ved processen sænkes til under 5 ppm [13].

En anden proces, der indirekte sænker ammoniakmængden i flyveaske, er Microwave Carbon Burn-Out (MCB). MCB er som CBO en proces, der forbrænder uforbrændt kulstof i flyveaske. Dette sker i en mikrobølgereaktor med et fluidiseret leje. Til forskel fra CBO benytter MCB ikke kun varmeafgivelsen fra forbrændingen til at opretholde temperaturen i reaktoren. Her tilføres også energi i form af mikrobølger. Således er det muligt at behandle aske med meget lav LOI. Ifølge producenten er der ingen nedre grænse for askens LOI [14]. De to processer nævnt herover er udviklet mhp. en reduktion af LOI ved forbrænding. Som en bivirkning af de høje processtemperaturer reduceres ammoniakindholdet i asken. Da LOI i flyveaske produceret på danske kraftværker typisk er meget lav, er disse metoder ikke oplagte procesvalg til sænkning af ammoniakindhold.

En proces markedsført under navnet Ammonia Removal Process [15] er derimod udviklet til direkte fjernelse af ammoniak bundet i flyveaske som ammoniumholdige sulfatsalte [15]. Ved processen tilføres en vandig opløsning af CaO. Processen udnytter, at ammoniumholdige sulfatsalte er letopløselige i vand, at ammonium omdannes til ammoniak i opløsninger med pH over 10, samt at ammoniak fordampes fra vandige opløsninger ved højt pH.

Under processen tilføres kun 1-4 vægt-% af CaO-opløsningen. Dette resulterer i, at asken gennem hele processen har håndteringsmæssige egenskaber som tør aske.

Udvælgelse af eksperimentel metode

For at opnå den mest realistiske simulering af ammoniakforurenset kraftværksaske vælges det at præparere ren og ubehandlet aske (fra Avedøreværket, Danmark) med AHS og AS. De to salte imprægneres på separate askeprøver ved 24-timers behandling i en kuglemølle.

Til undersøgelsen produceres tre askeprøver af hvert salt indeholdende tre forskellige ammoniakkoncentrationer; 300–700–1100 ppm. I det følgende navngives askeprøverne efter deres ammoniakforekomst og ønsket koncentration; AHS 300, AS 300, AHS 700 etc.

Ammoniakindholdet i asken bestemmes ved måling af am-

moniakkoncentration på filtratet af en basisk askeopslemning med kendt volumen. Målingen foretages vha. en ammoniak-selektiv elektrode af mærket Orion, model 95–12, tilsluttet et voltmeter med høj indgangsimpedans.

Resultater

Der gennemførtes forsøg med opvarmning i ovn til 68, 100, 150, 320 og 450°C ved forskellige opholdstider samt undersøgelse af behandling i mikrobølgeovn med en oplyst output-effekt på 800 W. Effekten af vand i asken ved mikrobølgeovnsbehandling undersøgtes også. Succeskriteriet for forsøgene var en sænkning af ammoniakindholdet til under 100 ppm. Hvert forsøg blev gennemført med 10,0 g ammoniakholdig aske.

Ovnforsøg

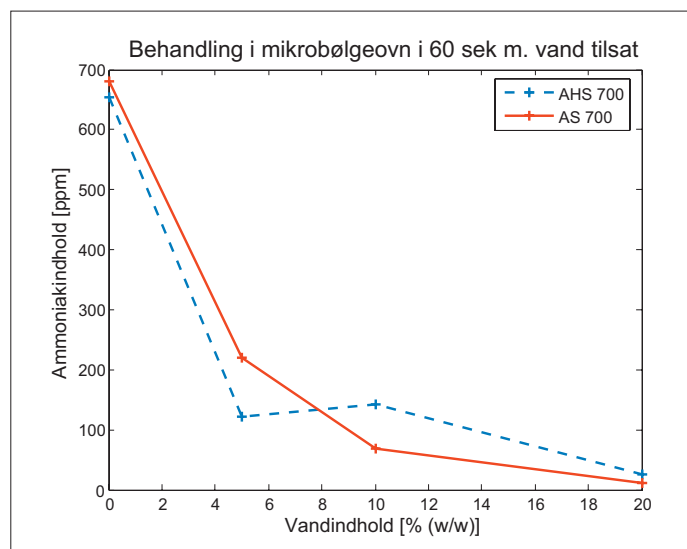
Seks forskellige askeprøver blev behandlet i 5 timer ved hver af følgende temperaturer: 68, 100 og 150°C. Det blev vist, at denne behandling ingen nævneværdig effekt havde på ammoniakkoncentrationen i nogen af askeprøverne. Ved 150°C blev opholdstiden øget til 20 timer. Data for dette forsøg ses i figur 1. Ved 20 timer var der fjernet ca. 28 og 34% ppm af den oprindelige ammoniak fra hhv. AHS og AS. Faldene i ammoniakkoncentration skyldes, at saltene dekomponerer, hvorved ammoniakken afgives.

Temperaturerne 320°C og 450°C blev ligeledes undersøgt. Data for disse undersøgelser er vist i hhv. figur 2 og figur 3. Det ses, at jo højere temperatur, jo kortere opholdstid er nødvendig, for at opnå en ammoniakkoncentration under 100 ppm.

Mikrobølgeovnsforsøg

Resultaterne af mikrobølgebehandling kan ses på figur 4. Det ses, at en behandlingstid på helt op til 60 sekunder ikke har nogen nævneværdig effekt. Efter 120 sekunders behandlingstid målt koncentrationer på AS- og AHS-asken til hhv. 39 og 146 ppm. Mikrobølgebehandling viste sig her at have en effekt på ammoniakindholdet. En temperaturmåling på asken viste dog en opvarmning til ca. 400°C. Sænkningen af ammoniakindholdet må derfor tilskrives den kraftige opvarmning, og ikke den egentlige mikrobølgebestråling.

Tilsætning af vand til asken forud for mikrobølgebehandling er interessant af flere årsager. De påførte ammoniumsalte er meget vandopløselige, og tilsætning af vand kan derfor drive



Figur 5. Ammoniakindhold i simuleret kraftværksaske som funktion af vandindhold ved 60 sekunders mikrobølgebehandling. Samtlige askeprøver var tørre efter mikrobølgebehandling.

saltene fra asken over i vandfasen. Da asken samtidig er kraftigt basisk, vil ammoniumionerne omdannes til ammoniak. Ved opvarmningen af vandfasen vil damptrykket af ammoniak stige, hvilket medfører, at ammoniakken lettere drives ud. En anden interessant egenskab for vand er, at det absorberer mikrobølgerne. Dermed kan vandtilsætningen forårsage en yderligere opvarmning af asken.

Askeprøver indeholdende hhv. 5, 10 og 20 vægt-% vand blev behandlet i mikrobølgeovnen i 60 sekunder. Ved vandpræpareringen blev antaget, at asken ikke indeholdt vand i forvejen. Efter 60 sekunders mikrobølgebehandling var samtlige prøver tørre. Figur 5 viser resultaterne af undersøgelsen.

Figur 5 viser, at tilsætningen af vand har en meget stor effekt på mikrobølgebehandlingen. Hvor 60 sekunders mikrobølgebehandling viste sig at være nyttesløs, viser det sig allerede ved 5% vandindhold i asken, at ammoniakindholdet i AS- og AHS-asken sænkes til hhv. 221 og 121 ppm. Ved 10% vandindhold og 60 sekunders mikrobølgebehandling målt ammoniak-koncentrationen i de to askeprøver på 103 og 142 ppm. Det ses også, at begge askeprøver indeholdende 20% vand efter mikrobølgebehandlingen havde sænket ammoniakindholdet til under 100 ppm. Her målt koncentrationer for AS- og AHS-asken på hhv. 12 og 25 ppm.

For alle forsøg blev det vist, at de opnåede resultater var reproducerbare.

Flere undersøgelser nødvendige

Med den tilgængelige information er det ikke muligt at give et endegyldigt svar på, hvorledes ammoniak på bedste vis fjernes fra flyveaske produceret på danske kraftværker. I det eksperimentelle arbejde i nærværende undersøgelse tages ikke i betragtning, at den frigivne ammoniak med stor fordel kan genvindes og recirkuleres til DeNO_x-anlægget.

Dette arbejde har dermed vist, at den beskrevne problematik langt fra er kortlagt i tilstrækkeligt omfang. Mange metoder til askebehandling er stadig interessante at undersøge.

E-mail-adresser

Peter Jørgensen Herslund: Peter.Herslund@sol.dk
Claus Maarup Rasmussen: ClausMaarup@gmail.com
Kaj Thomsen: kth@kt.dtu.dk

Referencer:

1. Europa-parlamentets og -rådets direktiv 2001/80/EF af 23. oktober 2001 »om begrænsning af visse luftforurenende emissioner fra store fyringsanlæg«.
2. Skatteminister Kristian Jensen, tale ved »Energipolitisk åbningsdebat« d. 6/10 2004.
3. Søren Dyck-Madsen, Grønne skatter og afgifter i EU og Danmark, s. 62, Det økologiske råd (2000)
4. Y. Gao, X. Chen, G. Kujisaki, A. Metha, E. Suuberg og R. Hurt, Energy & Fuels, 16, 1398 – 1404 (2002)
5. R. Majors, Fuel Chemistry Division, **47(2)**, 830 – 831 (2002)
6. L. Larrimore, Fuel Chemistry Division, **47(2)**, 832 – 833 (2002)
7. H. Wang, H. Ban, D. Golden og K. Ladwig, Fuel Chemistry Division, **47(2)**, 838 – 838 (2002)
8. A.M. Rubel, Fuel Chemistry Division, **47(2)**, 834 – 835 (2002)
9. Personlig kontakt: Jørgen Peter Jensen, Energi E2 A/S, 3. februar 2006.
10. H. Stein, Electric Light and Power, **72 (12)**, 28 (1994)
11. Personlig kontakt: Henrik Clausen, Afdelingschef, Råmaterialer og Energi, Aalborg Portland, 3. april 2006.
12. Personlig kontakt: Jakob Bjerre, DK Beton, 21. april 2006.
13. V. M. Giampa, International Ash Utilization Symposium, University of Kentucky, Paper # 64, (<http://www.flyash.info/2003/64gia.pdf>), 27. april (2003).
14. Dominion Ash Inc.'s hjemmeside: http://www.dominionash.com/our_technology.htm, 27.april (2006).
15. J. Bittner, S. Gasiorowski og F. Hrach, International Symposium on Management and use of Coal Combustion Products, januar (2001).

Diaka Vodka

Kære Thorvald

Til din orientering etc:

Læste i et fint blad om Omega ure, kaldet Life Time, i det seneste nummer, hvor de bl.a. lister 75 perfekte oplevelser (og hvor den skeptiske læser måske aner, at perfekt er lig med mest kostbar), følgende om den perfekte vodka:

»Diaka Vodka. I den patenterede filtreringsproces bruges ca. 100 diamanter i én karats størrelse. Vodkaen løber gennem diamanterne, som centrifugeres rundt og skærer vodkamolekylerne i småstykker. Derefter passerer vodkaen gennem et fint diamantfilter. Resultatet er blødhed, klarhed og god smag. Prisen er stadig en velbevaret hemmelighed, men vodkaen kommer på markedet i løbet af 2006«.

Jeg spekulerer på, om der er noget, jeg har overset i tidens løb mht. vodkamolekyler – jeg mener, hvis de virkelig skæres i stykker, virker vodkaen så efter hensigten (dvs. bliver jeg stadig rimelig fuld, kan den stadig forbedres med porse osv.), eller er der noget ved den nyere molekyllære gastronomi, som har undgået min opmærksomhed?

Mvh
Albert
(Sabroe Welinder 13/9-06)

Kære Albert

Jeg tror, du har forstået det helt rigtigt!

Mvh
ThP

SØGER DU NYE MEDARBEJDERE

www.techmedia.dk

TechMedia 

SKANLAB

MM 301 Svingmølle

Retsch
Reproducerbar formaling
og kornstørrelsesanalyse



Velegnet til
nedbrydning
af biologiske
celler i f.m.
DNA/RNA
undersøgelser.

Tlf. 47 38 10 14 www.skanlab.com