

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2016-534

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C04B 18/08 (2006.01)

C04B 24/24 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **02.09.2016**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.11.2017**
(Věstník č. 46/2017)

(71) Přihlašovatel:
Vysoké učení technické v Brně, Brno, CZ

(72) Původce:
doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D., Brno - Nový Lískovec, CZ
Ing. Tomáš Opravil, Ph.D., Popůvky, CZ
doc. Ing. František Šoukal, Ph.D., Oslavice, CZ
Ing. Lucie Galvánková, Přerov - Přerov I - Město, CZ
Ing. Denisa Hanisková, 05401 Levoča, SK

(54) Název přihlášky vynálezu:
Způsob stabilizace zbytkového amoniaku ve směsi obsahující vedlejší energetické produkty pomocí taninu

(57) Anotace:
Popisuje se způsob stabilizace zbytkového amoniaku ve směsi obsahující vedlejší energetické produkty, kdy se ke směsi cementu nebo páleného vápna nebo vápenné vody nebo plastifikační přísady pro stavební hmoty nebo jejich směsi a vedlejšího energetického produktu nebo směsi vedlejších energetických produktů přidá tanin v množství 1×10^{-3} kg až 3×10^2 kg na 1000 kg vedlejšího energetického produktu nebo směsi vedlejších energetických produktů obsahujících zbytkový amoniak za vzniku nerozpustné amonné soli. Zbytkový amoniak je ve formě reakčních produktů čpavkového skluzu přitom ve vedlejších energetických produktech, zejména pak popílku, z procesu konverze NO_x na dusík a vodu. Reakci taninu a amoniaku, který je v bazickém prostředí hydratovaného pojiva vytěsněný z amonné soli, vzniká nerozpustná sloučenina, bez negativního vlivu na průběh hydratace pojivového systému. Směsi připravené způsobem podle vynálezu jsou využitelné převážně ve stavebnictví, v oblasti nakládání se sekundárními surovinami z průmyslu a energetiky, které obsahují nežádoucí zbytkový amoniak.

CZ 2016 - 534 A3

Způsob stabilizace zbytkového amoniaku ve směsi obsahující vedlejší energetické produkty pomocí taninu

PV.534 - 2016

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu stabilizace zbytkového amoniaku ve směsi cementu, páleného vápna nebo vápenné vody nebo plastifikační přísady pro stavební hmoty nebo jejich směsi a vedlejšího energetického produktu nebo směsi vedlejších energetických produktů pomocí taninu a použití této směsi se stabilizovaným amoniakem.

Dosavadní stav techniky

Vedlejší energetické produkty (VEP), zejména pak popílky získané elektrostatickým nebo mechanickým odlučováním částic ze spalín pevných a zpravidla jemně mletých paliv v uhelných elektrárnách, obsahují z důvodu použití technologie selektivní (SRC), ale zejména pak nekatalytické redukce (SNCR) zbytkový amoniak. Tyto technologie snižují emise NO_x nástríkem amoniaku, amonné vody, močoviny nebo kyseliny kyanurové do spalovacího procesu. Při účinnosti SNCR se konverze pohybuje v rozmezí 50 až 60 %, vzniká zbytkový amoniak (tzv. čpavkový skluz), který v důsledku redukčních procesů dále reaguje na hydrogenuhličitán amonný, dusičnan amonný, síran anebo hydrogensíran amonný. Tyto sloučeniny jsou pak zdrojem amoniaku, který se z VEP uvolňuje do okolního prostředí, přičemž rychlost tohoto procesu výrazně urychlují bazické podmínky. To pak omezuje použití těchto surovin v přípravě Portlandských směsných, pucolánových i směsných cementů, betonů, malt a dalších stavebních materiálů, rovněž je znemožněna výroba stabilizátu. Dochází k environmentální zátěži (NH_3 je skleníkový plyn, toxický pro vodní organizmy s dlouhodobými účinky) i možnosti profesionální expozice pracovníků (NH_3 je toxický při vdechování, způsobuje poleptání kůže a poškození očí) při použití popílků obsahujících reakční produkty čpavkového skluzu ve stavebnictví a energetice, ale i jiných odvětvích kde se SCR a SNCR používá.

Mezi vedlejší energetické produkty patří popílky, které ČSN EN 1414227-4 nahazující ČSN 72 2072-7 a ČSN P 72 2081-12 rozděluje na popílek křemičitý, tj. "keasický", a vápennatý, tj. fluidní, jsou certifikované materiály, které se ve stavebnictví

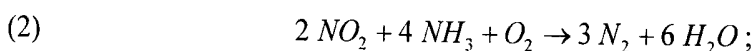
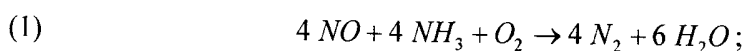


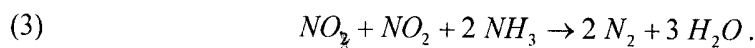
používají jako suroviny při výrobě cementu (SCMs, supplementary cementitious materials [1]), a tedy i v přípravě betonů, maltovin, pórobetonových tvárníc aj. Ke skupině vedlejších energetických produktů se dále řadí struska, energosádrovec a také tzv. popílkový stabilizát (ČSN 73 6124-2) obsahující vedlejší produkty spalování uhlí a odsíření spalín, kterého se používá jako zásypového materiálu pro vyplňování vytěžených důlních prostor, úpravy krajiny při rekultivacích, hrází odkališť, aj. Dále se pak rozlišuje kamenivo zpevněné popílky (ČSN EN 14227-3, původně však součást normy ČSN 73 6124-3: Popílkový stabilizát) a zeminy stmelené popílky (ČSN EN 14227-14, původně částečně specifikovány v nahrazované ČSN 73 6125).

V literatuře se uvádí trojice mechanismů, které uplatňují v průběhu spalovacího procesu při vzniku NO_x : dusík obsažený v palivu se slučuje s kyslíkem ze vzduchu (1), štěpení uhlovodíkových řetězců, které je následované rekombinací s atmosférickým dusíkem, tzv. Fenimorův proces (2) a termicky aktivovaná reakce atmosférického dusíku s atmosférickým kyslíkem, tzv. termický NO_x (3). Míra v jaké se tyto děje v průběhu spalovacího procesu uplatní, závisí na podmínkách, za kterých proces spalování probíhá [3].

Metody používané k odstranění oxidů dusíku (NO_x , tj. NO a NO_2 , přičemž je zpravidla koncentrace $\text{NO} \gg \text{NO}_2$ [3]) ze spalín lze rozdělit na primární opatření (1), která tvorbu NO_x omezují recirkulací spalín, snížením teploty anebo spalovacího poměru, zatímco opatření sekundární (2) se zaměřují na odstranění NO_x ze spalín. Mezi běžně používané technologie se řadí selektivní katalytická redukce (SRC) a selektivní nekatalytická redukce (SNCR) [4,5].

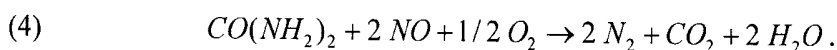
Metoda selektivní katalytické redukce je založena na nástřiku zředěného roztoku amoniaku (tepelný DeNO_x proces) nebo močoviny (NO_xOUT proces) do spalín, přičemž k redukci oxidů dusíku dochází při teplotě 300 až 400 °C na povrchu oxidového katalyzátoru (směs oxidu TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , aj. a kovu Mo, W, Fe, Co, Cu,...). V průběhu tohoto procesu probíhají reakce, jichž idealizovaný průběh lze stechiometricky popsat následujícím způsobem [2]:



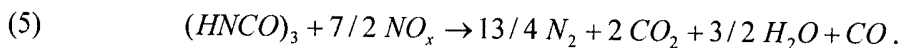


Hlavní předností SRC je vysoká účinnost (80 až 90 %), technologie samotná je však náročnější na údržbu a provozní podmínky. Vedle amoniaku se k redukci používá CH_4 , CO a H_2 [4].

Metoda selektivní nekatalytické redukce (SNCR) používá nástřiku amoniaku (tepelný $DeNO_x$ objevený Exxon Research and Eng. Co. roku 1972 [6] a patentovaný 1975 [7]), amonné vody, močoviny (NO_xOUT) nebo kyseliny kyanurové ($RAPENO_x$) při teplotě 870 až 1050 °C. Technologie je náročná na přesnost měření teplotního profilu kotle a její účinnost je také závislá na množství použité látky a době zadržení [4]. Probíhající homogenní reakci konverze NO_x na dusík a vodu lze souhrnně vyjádřit reakcí [2]:

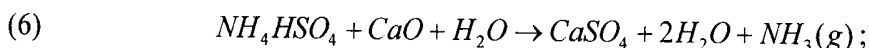


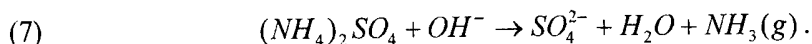
Použití močoviny, která se s rostoucí teplotou na amoniak rozkládá ($NH_2CONH_2 + H_2O \rightarrow 2 NH_3 + CO_2$) je oproti toxickému NH_3 výhodnější s ohledem na snazší skladování a dávkování. Při použití kyseliny kyanurové, lze průběh děje popsat reakcí [2]:



Účinnost SNCR je pouze 50 až 60 % a vzniká tzv. čpavkový skluz (ammonia slip), který lze charakterizovat přítomností zbytkového amoniaku ve spalínách. Velikost čpavkového skluzu závisí na normalizovaném stechiometrické poměru (NSR, Normalized stoichiometric ratio, který je v praxi zpravidla pohybuje v rozmezí 1 až 3), teplotě (tzv. teplotní okno, které je mimo jiné ovlivněno koncentrací CO), typu použitého reagentu, ale také na dalších podmínkách spalovacího procesu [2].

Ze zbytkového amoniaku následnými redukčními ději vznikají další sloučeniny, zejména pak hydrogenuhličitan amonný, dusičnan amonný. Reakcí s SO_3 vzniká také síran a hydrogensíran amonný. Tvorba amonných solí může vést k následným technickým problémům, jako jsou koroze anebo tvorba usazenin. Tyto látky jsou však také zdrojem amoniaku na úložišti, ale také při použití materiálů, které je obsahují, zejména ve stavebnictví, protože se rychlost uvolňování amoniaku v zásaditém prostředí, výrazně urychluje, např. reakcemi [8]:





Celkový obsah amoniaku v popílku zpravidla nepřevyšuje $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, ale za určitých okolností však může být i značně vyšší [12].

Podstata vynálezu

Výše uvedený nedostatek, který spočívá v uvolňování zbytkového amoniaku z vedlejších energetických produktů při přípravě stabilizátů, betonových a jiných směsí a při deponování je odstraněn přidávkou taninu do připravovaného produktu (stabilizátu, betonu, jiné směsi). Taniny (třísloviny) s amonnými ionty, jež jsou obsaženy ve směsi, vytvářejí nerozpustné amonné soli, z těchto látek již nedochází k úniku amoniaku do okolní atmosféry a ani vodného okolí. Amonné podíly zůstanou ve směsi jako nerozpustná netečná složka. Tento způsob lze aplikovat rovněž v procesních vodách a velmi pravděpodobně také v plynech.

Třísloviny (taniny) jsou rostlinné silně polární polyfenoly, které obsahují hydroxylové a karboxylové skupiny vázající se na proteiny a jiné makromolekuly. Mívají molekulovou hmotnost od 500 do 3 000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, ale byly také popsány taniny s molekulovou hmotností 5 000 až 28 000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ [9,11]. Rozlišují se hydrolyzovatelné a kondenzované taniny. Značnou výhodou použití taninů je obnovitelný charakter této široce dostupné a využívané suroviny, s jejíž extrakcí se v průmyslovém měřítku se začalo již v roce 1850 ve Francii a severní Itálii [10].

Předmětem vynálezu je způsob stabilizace zbytkového amoniaku ve směsi obsahující vedlejší energetické produkty, kdy se ke směsi cementu nebo páleného vápna nebo vápenné vody nebo plastifikační přísady pro stavební hmoty nebo jejich směsi a vedlejšímu energetickému produktu nebo směsi vedlejších energetických produktů přidá tanin v množství $1 \times 10^{-3} \text{ kg}$ až $3 \times 10^2 \text{ kg}$ na 1000 kg vedlejšího energetického produktu nebo směsi vedlejších energetických produktů obsahujících zbytkový amoniak za vzniku nerozpustné amonné soli.

Vedlejším energetickým produktem může být podle výhodného provedení křemičitý popílek nebo fluidní popílek nebo vápenatý popílek nebo vysokoteplotní popílek ze spalování uhlí, biomasy, komunálních odpadů a ostatních palivových směsí nebo energosádrovec.

Ke směsi anorganické nebo organické látky nebo jejich směsi a vedlejšího energetického produktu nebo směsi vedlejších energetických produktů a taninu se může přidat také anorganické pojivo, jako například písek.

Předmětem vynálezu je také použití směsi se stabilizovaným zbytkovým amoniakem podle vynálezu ve stavebnictví a výrobě stavebních materiálů.

Výhodou požití taninů je také to, že nemají negativní vliv na proces tuhnutí a tvrdnutí, nijak nedeštabilizují těžké kovy v cementovém kameni (jejich efekt bude v tomto ohledu naopak příznivý) a navíc lze předpokládat jejich antikorozivní účinek na materiál výztuže, který však bude s ohledem na malou koncentraci použité látky zanedbatelný. To, že přidavek těchto látek nebude mít negativní efekt na průběh hydratace lze také dovodit ze skutečnosti, že sulfonované taninové extrakty se v cementové záměsi chovají jako superplastifikátory, kde zavedení sulfonové skupiny zvyšuje rozpustnost taninu. Stabilizaci molekulové váhy lze pak dosáhnout přidavkem močoviny [10].

Účinné dávkování taninu (třísloviny) závisí na analyticky zjištěné koncentraci amoniaku v popílku a také na čistotě použitého taninu. Směs připravená způsobem podle vynálezu má zvýšenou užitnou hodnotu; její použití se tak snižuje environmentální zátěž a omezuje riziko pracovní expozice. V budovách postavených z těchto materiálů se výrazně zlepší jejich vnitřní klima.

Vynález je dále vysvětlen pomocí příkladů uskutečnění vynálezu, které však žádným způsobem neomezují jiná možná provedení v rozsahu patentových nároků.

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1: Způsob výroby směsi z Portlanského cementu, plastifikátoru, vysokoteplotního popílku s obsahem zbytkového amoniaku stabilizovaného taninem a normového písku

K záměsi připravené dle ČSN EN 196-1, která obsahovala 450 g portlandského cementu (CEM I 42,5 R), 4,5 g plastifikátoru, 150 g vysokoteplotního popílku, 1350 g normového písku (1:1:1; hrubý : střední : jemný) a 225 g vody se přidalo 30 g taninu. Měřením složení plynu nad směsí (IR vybavené průtočnou KBr celou) nebyl na rozdíl od neupravené srovnávací směsi amoniak detekován. Upravený vzorek také na rozdíl od směsi připravené bez použití taninu nevykazoval zápach po amoniaku.

Příklad 2: Způsob výroby suspenze z vápenné vody a klasického popílku se zbytkovým amoniakem stabilizovaným taninem

Ke klasickému (křemičitému) popílku v množství 100 kg se přidal tanin v množství 0,002 kg. K této směsi se následně přidala přefiltrovaná suspenze oxidu vápenatého ve vodě (vápenná voda) v množství 200 kg. Měřením složení plynu nad směsí (IR vybavené průtočnou KBr celou) bylo zjištěno výrazně nižší uvolněné množství amoniaku ve srovnání s neupravenou sekundární surovinou.

Příklad 3: Způsob výroby směsi z vápenné kaše, fluidního popílku se zbytkovým amoniakem stabilizovaným taninem a normového písku

Směs fluidního popílku o hmotnosti 250 kg a taninu o hmotnosti 60 kg se smíchala s vápennou kaší (voda : vápno; 1 : 1) o hmotnosti 75 kg a 2,6 kg normového písku (1:1:1; hrubý : střední : jemný). Měřením složení plynu nad betonem (IR vybavené průtočnou KBr celou) byla zjištěna výrazně nižší uvolněné množství amoniaku ve srovnání s neupravenou sekundární surovinou.

— 28 —

19.06.17

Příklad 4: Způsob výroby směsi z páleného vápna s vodou, vysokoteplotního popílku a energosádrovce se zbytkovým amoniakem stabilizovaným taninem

Vysokoteplotní popílek o hmotnosti 200 kg, ke kterému bylo přidáno 48 kg páleného vápna s vodou, 10 kg energosádrovce a tanin v množství 5 kg, byl následně zamíchán do vlhké sypké směsi (stabilizátu). Měřením složení plynu nad betonem (IR vybavené průtočnou KBr celou) bylo zjištěno téměř nulové množství amoniaku ve srovnání s neupravenou sekundární surovinou.

Průmyslová využitelnost

Předmět vynálezu odstraňuje omezení, která vyplývají z přítomnosti zbytkového amoniaku v sekundárních surovinách (popílky, energosádrovce, technologické vody, atd.) a jeho uvolňování, což vede ke zvýšení užitné hodnoty těchto vedlejších produktů. Dalším nezanedbatelným a u některých produktů hlavním aspektem je eliminace environmentální zátěže a v také rizik profesionální expozice pracovníků. Směs obsahující vedlejší energetické produkty připravené s použitím taninu podle vynálezu je využitelná v energetice a ve stavebnictví, jedná se zejména o přípravu stabilizátů, úpravu technologických vod, přípravu pojiv, malt a betonů s použitím sekundárních surovin. Dále se jedná o využití při přípravě sanačních nátěrů pro vnitřní prostory budov, které byly za použití materiálů obsahujících reakční produkty se zbytkovým amoniakem, již postaveny.

Odkazy na použitou literaturu:

- [1] ASTM C618 Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete.
- [2] D. A. Lewandowski. Design of Thermal Oxidation Systems for Volatile Organic Compounds. CRC Press, 1999, 368 p. ISBN: 978-1566704106
- [3] K. Annamalai, I. K. Puri. Combustion Science and Engineering. Computational Mechanics and Applied Analysis. CRC Press, 2006, 1184 p. ISBN: 978-0849320712
- [4] S. Lee, K. Park, H.-Ch. Song, H.-Ch. Shin, E. Chung, J. Park. The study on denitrification with NaOH as additive and temperature in the NO_xOUT SNCR processs. In.: Zhangfa Tong, Sung Hyun Kim. Frontiers on Separation Science and Technology. World Scientific, 2004, 1064 p. ISBN: 9789814482332.
- [5] H. Bernard, Z. Šimek, R. Malý. Pokročilá technologie SNCR - nové možnosti a hranice. All for Power. Praha: AF POWER agency a.s., 2012, roč. 6, č. 2. ISSN 1802-8535.
- [6] R.K. Lyon. Kinetics and mechanism of thermal DeNO_x: A review.
- [7] R.K. Lyon. U.S. Patent 3, 900, 554, 1975.
- [8] Bobrow Test Preparation Services. CliffsAP Chemistry, 4th Edition. Houghton Mifflin Harcourt, 2011, 480 p. ISBN: 978-0544178977
- [9] R. W. Hemingway, J. J. Karchesy. Chemistry and Significance of Condensed Tannins. Springer Science & Business Media, 2012, 553 p. ISBN: 978-1468475111
- [10] M. N. Belgacem, A. Gandini. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. Elsevier, 2011, 560 p. ISBN: 978-0080560519.
- [11] J.A. Field, G. Lettinga. Biodegradation of Tannins. In.: H. Sigel, A. Sigel Metal Ions in Biological Systems: Volume 28: Degradation of Environmental Pollutants by Microorganisms and Their Metalloenzymes. Metal Ions in Biological Systems. CRC Press, 1992, 616 p. ISBN: 978-0824786397.
- [12] J. Bødker. Ammonia in fly ash. Instrumentations for concrete manufacturers. Danish Technological Institute, 2006, 9p.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob stabilizace zbytkového amoniaku ve směsi obsahující vedlejší energetické produkty, **vyznačující se tím**, že ke směsi cementu nebo páleného vápna nebo vápenné vody nebo plastifikační přísady pro stavební hmoty nebo jejich směsi a vedlejšímu energetickému produktu nebo směsi vedlejších energetických produktů se přidá tanin v množství 1×10^{-3} kg až 3×10^2 kg na 1000 kg vedlejšího energetického produktu nebo směsi vedlejších energetických produktů obsahujících zbytkový amoniak za vzniku nerozpustné amonné soli.
2. Způsob stabilizace zbytkového amoniaku ve směsi podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že vedlejším energetickým produktem je křemičitý popílek nebo fluidní popílek nebo vápenatý popílek nebo vysokoteplotní popílek ze spalování uhlí nebo energosádrovec.
3. Způsob stabilizace zbytkového amoniaku ve směsi podle nároků 1 až 2, **vyznačující se tím**, že ke směsi se dále přidá anorganické pojivo.
4. Použití směsi se stabilizovaným zbytkovým amoniakem podle nároků 1 až 3 ve stavebnictví a výrobě stavebních materiálů.