



METODA USUWANIA JONU AMONOWEGO ZE ŚCIEKÓW OCZYSZCZONYCH W OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW INSTALACJI MOKREGO ODSIARCZANIA SPALIN



ZAKŁAD CHEMII I DIAGNOSTYKI
Dział Technologii Wody i Ścieków



METODA USUWANIA JONU AMONOWEGO ZE ŚCIEKÓW OCZYSZCZONYCH W OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW INSTALACJI MOKREGO ODSIARCZANIA SPALIN

ENERGOPOMIAR od 2014 roku prowadzi badania nad usuwaniem jonu amonowego ze ścieków oczyszczonych w oczyszczalni ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin. Technolodzy i chemicy Działu Technologii Wody i Ścieków, wchodzącego w struktury Zakładu Chemii i Diagnostyki, opracowali autorską metodę pozwalającą uzyskać znacznie lepsze efekty, niż oferowane dotąd na rynku dostępne technologie.

Badania zespołu ENERGOPOMIARU doprowadziły do pionierskich rozwiązań, które stały się przedmiotem zgłoszenia patentowego do Urzędu Patentowego RP pod numerem P.413585 „Sposób usuwania amoniaku ze ścieków i kolumna strippingowa do usuwania amoniaku ze ścieków”.

» AMONIAK W ŚCIEKACH Z IOS

Problem obecności amoniaku w ściekach z instalacji odsiarczania spalin wiąże się z koniecznością spełnienia coraz bardziej rygorystycznych wymagań środowiskowych, szczególnie w zakresie emisji tlenków azotu NO_x oraz tlenków siarki SO_x .

Już działające, jak również powstające instalacje odsiarczania i odazotowania spalin, z uwagi na coraz częściej wymaganą przez rynek elastyczną pracę kotłów energetycznych, będą poddawane zmiennym warunkom eksploatacji.

Praca w niestabilnych warunkach w sposób oczywisty skutkuje zaburzeniem procesu oczyszczania w wyniku zmian w mechanizmach reakcji chemicznych: stosunek stechiometryczny i stopień wymieszania reagentów, reżimy temperaturowe.

W efekcie w instalacjach odazotowania spalin (DENOX) dochodzi do zjawiska poślizgu amoniaku, objawiającego się jego obecnością w ściekach z instalacji odsiarczania spalin.

W przypadku metody selektywnej niekatalitycznej redukcji NO_x (SNCR – ang. selective non-catalytic reduction) poślizg amoniaku jest znacznie większy niż dla instalacji selektywnej katalitycznej redukcji NO_x (SCR – ang. selective catalytic reduction).

Oczyszczalnie ścieków instalacji mokrego odsiarczania spalin nie są przystosowane do usuwania ze ścieków amoniaku, gdyż głównym ich zadaniem jest usunięcie metali ciężkich oraz zawiesiny w procesach koagulacji, flokulacji i sedymentacji.



» OD TEORII DO LABORATORIUM I DALEJ DO SKALI TECHNICZNEJ

Z uwagi na niestabilność parametrów jakościowych ścieków zespół badawczy skupił się na opracowaniu fizykochemicznej metody usuwania jonu amonowego. W porównaniu do metod biologicznych rozwiązanie to nie wymaga tak stabilnych warunków oraz pozwala na szybką reakcję układu na zmienne parametry procesowe. Dzięki wiedzy i doświadczeniu pracowników ENERGOPIOMIARU, już na etapie badań w skali laboratoryjnej, wykorzystując teorię Broensteda-Lowry oraz Prawo Henry'ego, opracowano skuteczną metodę usuwania jonu amonowego ze ścieków.

Kluczowym rozwiązaniem wpływającym na wydajności redukcji stężenia amoniaku w ściekach było zastosowanie pary jako nośnika dla wydzielanego amoniaku oraz dla maksymalizacji powierzchni kontaktu faz ciekłej i gazowej. Umożliwiło to zmniejszenie stopnia alkalizacji ścieków ułatwiającej przejście amoniaku z formy związanej (jon amonowy) do wolnej (NH_3 gazowy).



Zgodnie z teorią Broensteda-Lowry będący zasadą NH_3 tworzy z kationem NH_4^+ sprzężoną parę kwas–zasada:



Związki posiadają swoje stałe dysocjacji: zasadową K_b oraz kwaśną K_a . W ściekach ustala się pomiędzy nimi równowaga kwasowo-zasadowa. Należy tak prowadzić proces, aby ta równowaga była przesunięta w prawo – w kierunku NH_3 (równanie (1)), a w efekcie jak największa ilość jonu amonowego uległa przekształceniu w wolny amoniak. Aby jednak do tego doszło, należy zmieniać równowagę pomiędzy stężeniem/ciśnieniem cząstkowym amoniaku w fazie gazowej a stężeniem amoniaku rozpuszczonego w ściekach. Przejście amoniaku do fazy gazowej obniża stężenie jonu amonowego w ściekach i ustala się nowa równowaga. Reakcja zachodzi zgodnie z Prawem Henry'ego:

$$\frac{c_1}{p_1} = \frac{c_2}{p_2}$$

gdzie (c_1 , p_1) i (c_2 , p_2) to odpowiednio: stężenie amoniaku w ściekach i jego ciśnienie cząstkowe nad ściekami. Zgodnie z powyższym równaniem każdorazowe obniżenie ciśnienia cząstkowego amoniaku nad ściekami, poprzez jego odprowadzenie z układu (wraz z parą) zapewni przejście odpowiedniej ilości amoniaku ze ścieków do gazu (przesunięcie równania (1) w prawo).

Dodatkowo zastosowana wysoka temperatura w przypadku egzotermicznej reakcji amoniaku w ściekach (wraz z temperaturą maleje jego rozpuszczalność) zapobiega wtórnej absorpcji amoniaku przez ścieki.

Teoria znalazła potwierdzenie w praktyce. Dowodzą temu badania przeprowadzone w Laboratorium Działu Technologii Wody i Ścieków. Proces usuwania jonu amonowego następował z wysoką skutecznością – nawet do 98%.

W związku z zadowalającymi wynikami, kolejnym krokiem było przeniesienie założeń i mikroskali na realne warunki – wybudowano instalację pilotażową w skali półtechnicznej/technicznej.



» INSTALACJA PILOTAŻOWA DO OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW

Instalacja składa się z następujących urządzeń podstawowych i zespołów urządzeń:

- **zmodyfikowany odgazowywacz termiczny,**
- **stacja korekcji pH,**
- **układ sterowania dopływem i podgrzewem ścieków (kompaktowy węzeł cieplny),**
- **zespół dopływu pary procesowej na barbotaż,**
- **zespół pomiaru i regulacji poziomu ścieków oraz pomiaru i regulacji ciśnienia w zbiorniku,**
- **chłodnica ścieków oczyszczonych,**
- **skraplacz kondensatu wody amoniakalnej,**
- **pompa zrzutowa ścieków oczyszczonych w instalacji,**
- **pompa recyrkulacyjna,**
- **zbiorniki kondensatu wody amoniakalnej.**

W zmodyfikowanej stacji odgazowania termicznego zachodzi główny proces technologiczny – odgazowanie i usuwanie amoniaku poprzez jego absorpcję na rozwiniętej powierzchni pary. W procesie reagenty stanowią podgrzane, zalkalizowane ścieki oraz para procesowa.

Dla szybszego ustalenia stanu równowagi (równanie (1)) i intensyfikacji procesu dążono do maksymalnego rozwinięcia powierzchni międzyfazowej i poprawy warunków hydrodynamicznych. W tym celu zastosowano perforowane półki w kolumnie strippingowej oraz barbotaż parą w zbiorniku odgazowania termicznego.

Sprawność procesu absorpcji w kolumnie strippingowej zwiększono wprowadzając oczyszczane ścieki w przeciwnym kierunku do pary procesowej. Parę z zabsorbowanym amoniakiem usuwano z kolumny strippingowej przez zawór odpowietrzający zamontowany w jej kopule. Następnie opary chłodzono i otrzymywano kondensat wody amoniakalnej.

Zabudowa instalacji umożliwiła recyrkulację ścieków. Recyrkulacja przedłużyła czas absorpcji amoniaku z fazy ciekłej, jak i powodowała znaczne obniżenie ciśnienia cząstkowego amoniaku nad lustrem ścieków.

Kluczowe parametry decydujące o wydajności instalacji to:

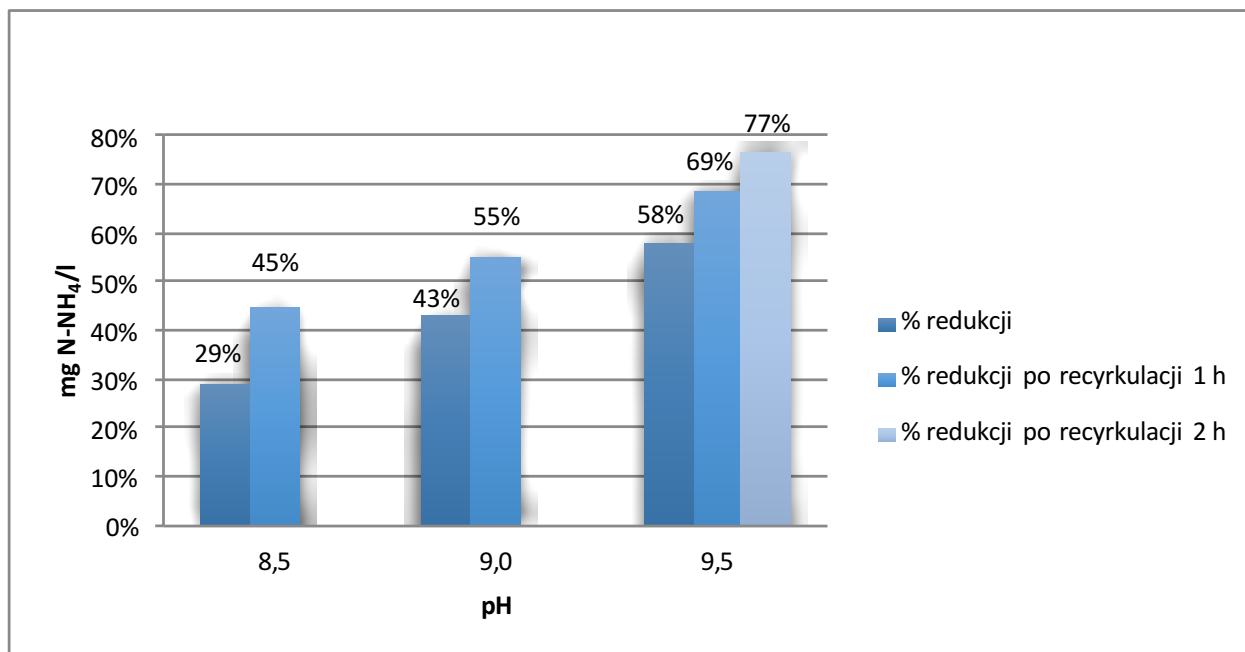
- **pH** – ułatwia przejście jonu amonowego do postaci amoniaku wolnego, zbyt wysokie przyczynia się do wypadania osadu – wodorotlenki metali;
- **ciśnienie w stacji odgazowania termicznego** – pozwala osiągnąć stan równowagi kwasowo-zasadowej;
- **temperatura w stacji odgazowania termicznego** – decyduje o rozpuszczalności amoniaku w ściekach;
- **stopień otwarcia zaworu odpowietrzającego w kopule kolumny** – pozwala na zmianę ciśnień cząstkowych pomiędzy fazą ciekłą a gazową;
- **ciśnienie pary podawanej do instalacji** – decyduje o ilości pary wprowadzanej do instalacji dla zapewnienia podgrzewu ścieków oraz rozwinięcia powierzchni absorpcji;
- **poziom napełnienia zbiornika stacji odgazowania termicznego** – reguluje czas zatrzymania ścieków w procesie usuwania jonu amonowego.



» WYNIKI BADAŃ PROWADZONYCH PRAC PILOTAŻOWYCH

Uzyskane wyniki z przeprowadzonych badań wskazują na wysoką skuteczność metody opracowanej przez zespół ENERGOPOMIARU. Badania prowadzono dla trzech poziomów pH w celu weryfikacji przyjętych założeń.

NAJWYŻSZE OSIĄGNIĘTE STOPNIE REDUKCJI STĘŻENIA AMONIAKU W ŚCIEKACH



Dla pH 9,5 ścieków dopływających do instalacji pracującej w trybie ciągłym redukcja stężenia amoniaku w ściekach wynosiła odpowiednio:

- ok. 48–50% (spadek o 100 mg/l) dla instalacji pracującej w trybie ciągłym,
- ok. 62–68% (spadek o 120 mg/l) dla godzinnej recyrkulacji ścieków,
- ok. 70–77% (spadek o 133 mg/l) dla dwugodzinnej recyrkulacji ścieków.

Przedstawione wartości procentowe spadku stężenia amoniaku w ściekach w odniesieniu do jego końcowej zawartości przedstawiają się następująco:

- Dla ścieków zanieczyszczonych amoniakiem na poziomie ok. 200 mg/l osiągnięto w ściekach oczyszczonych spadek stężenia amoniaku do poziomu ok. 100 mg/l dla pracy w trybie ciągłym, 75 mg/l dla godzinnej recyrkulacji ścieków oraz ok. 55 mg/l dla dwugodzinnej recyrkulacji ścieków.
- Dla ścieków zanieczyszczonych amoniakiem na poziomie ok. 128 mg/l analogiczne wartości wyniosły około: 71 mg/l, 61 mg/l oraz 49 mg/l.

W trakcie prowadzonych badań maksymalnie w czasie 2-godzinnej recyrkulacji ścieków udało się obniżyć w nich stężenie amoniaku do poziomu 40,5 mg/l.

» METODA PODDANA OCENIE EKSPERTÓW

ENERGOPOMIAR dysponuje niezależną opinią ekspercką wykonaną przez kadrę naukową Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego we współpracy z Katedrą Technologii Chemicznej Politechniki Warszawskiej, w której potwierdzono skuteczność metody.

„Podsumowując, w opisanej technologii zastosowano rozwiązania inżyniersko-aparaturowe, które gwarantują intensyfikację oczyszczania ścieków z amoniaku. Można śmiało stwierdzić, że wykonano wszystko zgodnie z zasadami sztuki.”

» ZALETY INSTALACJI

Autorskie rozwiązanie ENERGOPOMIARU stanowi optymalne rozwiązanie dla obiektów, w których poślizg amoniaku stanowi znaczący problem.

Główne zalety instalacji do oczyszczania ścieków:

- **modułowy charakter instalacji** pozwalający na jej zabudowę do już pracujących oczyszczalni ścieków mokrego odsiarczania spalin bez ingerencji w ich proces oczyszczania – instalacja nie powoduje destabilizacji;
- **szybka regulacja** parametrów procesowych w zależności od wymaganego poziomu redukcji stężenia amoniaku;
- **krótki czas zatrzymania ścieków** w instalacji w stosunku do otrzymanej wydajności oczyszczania ścieków z jonu amonowego na poziomie nawet 77%;
- **instalacja nie generuje nowych ścieków** – możliwość wykorzystania powstałego kondensatu wody amoniakalnej do innych procesów technologicznych.

- ✓ **Autorska metoda (zgłoszenie patentowe)**
- ✓ **Indywidualne podejście do problemu**
- ✓ **Wysoka skuteczność potwierdzona badaniami w skali technicznej**
- ✓ **Jakość i doświadczenie**
- ✓ **Zaplecze inżynierskie i techniczne ENERGOPOMIARU**

» OFERTA WSPÓŁPRACY

Właścicielom obiektów energetycznych wyposażonych w instalacje mokrego odsiarczania spalin oferujemy kompleksowe usługi:

- Badania technologiczne i przedprojektowe ścieków z oczyszczalni ścieków IMOS
- Budowa instalacji pilotażowej oraz przeprowadzenie badań w warunkach ruchowych
- Opracowanie koncepcji instalacji docelowej w oparciu o wyniki z przeprowadzonych badań
- Doradztwo techniczne w procesie przetargowym (założenia techniczne do Specyfikacji Istotnych Warunków Zamówienia)
- Kompleksowa usługa zabudowy instalacji do usuwania jonu amonowego ze ścieków
- Uruchomienie i optymalizacja pracy instalacji
- Ruch próbny i pomiary gwarancyjne
- Nadzór technologiczny nad eksploatacją
- Wykonanie instrukcji obsługi i przeszkolenie służb eksploatacyjnych

marzec 2017, wydanie nr 1



Zakłady Pomiarowo - Badawcze Energetyki
„ENERGOPOMIAR” Sp. z o.o.
ul. gen. J. Sowińskiego 3, 44-100 Gliwice
www.energopomiar.com.pl

Kontakt:

Łukasz Kot
Główny specjalista ds. chemii
Dział Technologii Wody i Ścieków
w Zakładzie Chemii i Diagnostyki
e-mail: lkot@energopomiar.com.pl
tel. 32 237 64 32
kom. 502 244 104