Monika Poskart, Lech Szecówka, Henryk Radomiak
Katedra Pieców Przemysłowych i Ochrony Środowiska, Politechnika Częstochowska

Wpływ współspalania biopaliw stałych, ciekłych i gazowych w procesie reburningu na stężenie NO_x [1)]

Zgodnie z prognozami rozwoju energetyki i zobowiązaniami międzynarodowymi, w 2010 r. udział energii pochodzącej z odnawialnych źródeł przekroczy w Unii Europejskiej 12%. W przyjętej przez rząd RP *Strategii rozwoju energetyki odnawialnej* udział OZE w krajowym bilansie energetycznym ma wynieść 7,5% w roku 2010 i 14% w 2020 r. Polska dysponuje znacznymi zasobami OZE, lecz ich dotychczasowe wykorzystanie jest nieznaczne. W dniu dzisiejszym w naszym kraju wskaźnik wytwarzanej energii z ekologicznych źródeł wynosi 3%, z czego 98% przypada na biomasę. Tak znaczny udział biomasy w bilansie paliwowo-energetycznym kraju wynika nie tylko z faktu odnawialności tego źródła, jego dostępności i właściwości fizykochemicznych, ale przede wszystkim ze względów ekonomicznych i ekologicznych [1–3].

Współspalanie biomasy z konwencjonalnymi paliwami stało się popularnym sposobem energetycznego wykorzystania biomasy, między innymi ze względu na zaostrzenie norm dotyczących emisji gazów odlotowych. Prowadzi ono przede wszystkim do znaczącego obniżenia emisji gazów cieplarnianych, czyli dwutlenku węgla i równocześnie toksycznych składników spalin, tj.: dwutlenku siarki, tlenków azotu i tlenku węgla [4, 5].

Jednym ze sposobów energetycznego wykorzystania biomasy w procesie współspalania jest reburning. Metoda ta należy do pierwotnych metod redukcji emisji zanieczyszczeń, w szczególności NO_x, które formowane podczas spalania paliw w kotłach energetycznych, piecach metalurgicznych i grzewczych należą do jednych z najbardziej uciążliwych zanieczyszczeń gazowych [6]. Istota procesu reburningu polega na wprowadzaniu do komory spalania w strefę popłomienną dodatkowego paliwa, którym jest paliwo węglowodorowe, a powstające z jego rozpadu rodniki CH reagując z tlenkami azotu redukują je do azotu molekularnego. Proces ten charakteryzuje się dużą skutecznością przy swej prostocie i stosunkowo niskich nakładach inwestycyjnych. Obok gazu ziemnego, pyłu węglowego czy lekkich olejów opałowych jednym z paliw węglowodorowych jest również biomasa, będąca materią wyjściową do produkcji biopaliw [6, 7].

W niniejszym artykule omówiono badania z zakresu wykorzystania różnych form i rodzajów biomasy w procesie reburningu, jako jednej z metod zmierzających do ograniczania powstawania tlenków azotu.

Metodyka prowadzonych badań

Analizie poddano kilkanaście rodzajów biopaliw stałych: odpady z przemysłu drzewnego, rolniczego oraz energetyczne rośliny szybko rosnące; biopaliwo ciekłe, którym był olej rzepakowy i biopaliwo gazowe w postaci biogazu wysypiskowego.

W badaniach zastosowano również jako paliwo reburningowe gaz ziemny i olej napędowy, który był wprowadzany do komory spalania w mieszaninie z olejem rzepakowym w stosunku 1:1.

Skład chemiczny analizowanych paliw stałych i ciekłych zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Skład chemiczny wybranych paliw

Gaz ziemny	Biogaz syntetyczny	Olej rzepakowy	Olej napędowy, [13]
96,7% CH_4	50% CH_4	76,9% C	86,7% C
2,5% N_2	40% CO_2	12,3% H_2	12% H_2
0,6% C_2H_6	10% N_2	10,8% O_2	0,9% O_2
0,2% CO_2			0,28% S

Badania wstępne obejmowały określenie podstawowych własności energetycznych analizowanych biopaliw stałych. Pod uwagę wzięto pięć różnych rodzajów biopaliw stałych, które sklasyfikowano według trzech grup:

- odpady z przemysłu drzewnego i rolno-spożywczego: pył drzewny, słoma, siano,
- przeterminowane i zepsute produkty spożywcze: mąka żytnia z pełnego przemiału,
- rośliny szybko rosnące: wierzba energetyczna.

Dla każdego rodzaju biopaliwa oznaczono:

- zawartość wilgoci zgodnie z normą PN-80/04511,
- zawartość popiołu zgodnie z normą PN-80/G-04512,
- zawartość części lotnych zgodnie z normą PN-G-04516,
- ciepło spalania zgodnie z normą PN-81/G-04513,

oraz obliczono:

- wartość opałową zgodnie z normą PN-81/G-04513.

Oznaczanie ciepła spalania jak również obliczanie wartości opałowej wykonano za pomocą kalorymetru KL – 12 Mn, współpracującego z komputerem. W dalszej części eksperymentu wykonano badania zasadnicze obejmujące pomiar stężenia NO_x na wylocie z komory:

- bez stosowania żadnych oddziaływań,
- z zastosowaniem reburningu z gazem ziemnym i biopaliwami.

Strumienie podawanych mediów, tj. powietrza i gazu ziemnego były stałe, natomiast ilość paliwa reburningowego była różna, w zależności od rodzaju biopaliwa (tabele 2 i 3).

[1)] Praca finansowana w ramach środków BW-2-205-201/2006/S.

Tabela 2
Wybrane własności fizykochemiczne badanych biopaliw stałych

Paliwo	Wartość opałowa, MJ/kg	Ciepło spalania, J/g	Zawartość popiołu, %	Zawartość części lotnych, %	Zawartość wilgoci, %
Odpady z przemysłu drzewnego i rolno-spożywczego					
Pył drzewny	17,172	18502	0,36	76,015	12,2
Słoma	14,660	15940	3,311	64,971	11,2
Siano	16,391	17585	4,569	70,853	5,8
Przeterminowane i zepsute produkty spożywcze					
Mąka żytnia z pełnego przemiału	14,832	16157	1,917	72,533	12,6
Rośliny szybko rosnące					
Wierzba energetyczna	17,982	19254	1,33	73,222	8,3

Tabela 3
Wartości opałowe analizowanych paliw gazowych i ciekłych

Paliwo	Wartość opałowa, MJ/kg
Gaz ziemny	34,16
Biogaz syntetyczny	17,66
Mieszanina oleju rzepakowego i napędowego	42,53

Wartość opałowa mieszaniny oleju rzepakowego i napędowego została policzona wg formuły Heiligenstaedta.

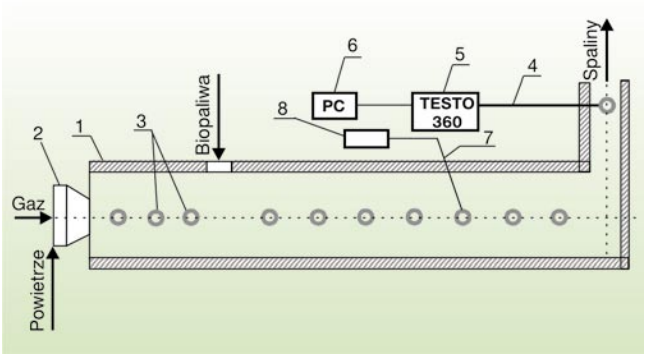
Ze względu na fakt, iż w motoryzacji nie stosuje się samego oleju rzepakowego, ale jego estry (powstawanie nagarów), w badaniach zastosowano mieszaninę oleju rzepakowego i napędowego w stosunku 1:1. Skład oleju rzepakowego został udostępniony przez jedną z firm produkujących olej rzepakowy.

Różnice w ilości podawanej biomasy stałej wynikały ze zróżnicowania właściwości fizykochemicznych różnych jej rodzajów. Wprowadzana za pomocą podajnika o stałym strumieniu objętościowym biomasa stała była wstępnie ważona, a następnie na podstawie jej pozostałości po badaniach określano strumień paliwa reburningowego. Ze względu na różną gęstość, ciężar nasypowy oraz stopień rozdrobnienia ilość biomasy wprowadzanej jako paliwo reburningowe była zatem zróżnicowana.

Schemat stanowiska badawczego

Do przeprowadzenia badań wykorzystano komorę doświadczalną (rys. 1), o przekroju cylindrycznym, zbudowaną z 12 kręgów betonowych (BOS 145-II).

Średnica wewnętrzna komory wynosiła 0,34 m, łączna długość 3,18 m. Komorę zaizolowano warstwą wełny mineralnej 0,05 m i osłonięto pancerzem z blachy aluminiowej. Na wlocie do komory umiejscowiono palnik główny, w którym spalano gaz ziemny. Na długości komory wykonano otwory pomiarowe, umożliwiające pomiar temperatury oraz skład spalin, w tym stężeń NO_x i CO. Paliwa reburningowe doprowadzano przez dyszę wlotową, umiejscowioną w odległości 1/3 długości komory od palnika głównego, co podyktowane było warunkami spalania. Biopaliwa stałe podawane były za pomocą podajnika ślimakowego, ciekłe za pomocą palnika olejowego, natomiast gazowe poprzez dyszę gazową. Skład spalin mierzono za pomocą analizatora TESTO 360 połączonego z komputerem, a temperaturę za pomocą termoelementu NiCr-Ni.

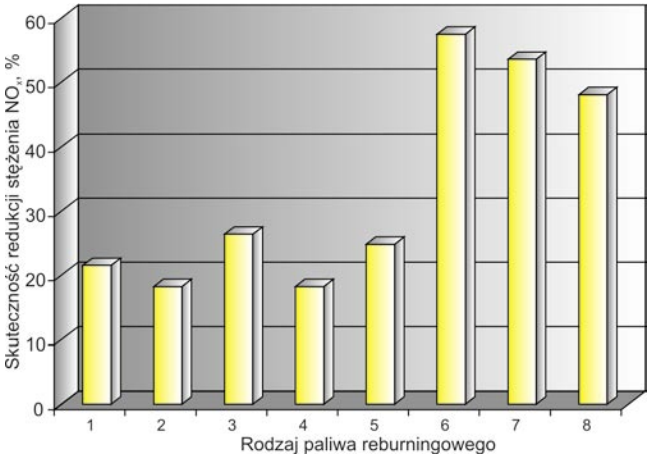


Rys. 1. Stanowisko eksperymentalne do określania wpływu biopaliw na zmniejszenie stężenia NO_x w procesie spalania gazu ziemnego
1 – wymurówka ogniotrwała, 2 – palnik wirowy,
3 – otwory pomiarowe, 4 – sonda, 5 – analizator spalin TESTO 360,
6 – komputer, 7 – termoelement NiCr-Ni, 8 – karta pomiarowa

Wyniki badań

Własności fizykochemiczne analizowanych biopaliw stałych zestawiono w tabeli 2, natomiast wybrane własności energetyczne biopaliw gazowych i ciekłych w tabeli 3.

Uzyskane wyniki badań (tab. 2) świadczą o dużym zróżnicowaniu własności energetycznych, w zależności od rodzaju zastosowanej biomasy stałej, w szczególności zawartości popiołu. Pozostałe właściwości są bardzo zbliżone. Największą zawartość popiołu otrzymano dla siana (4,569%), natomiast najmniejszą dla pyłu drzewnego (0,36%). Wartość opałowa badanych paliw wahała się od 14,66 MJ dla słomy do 17,982 MJ dla wierzby energetycznej.

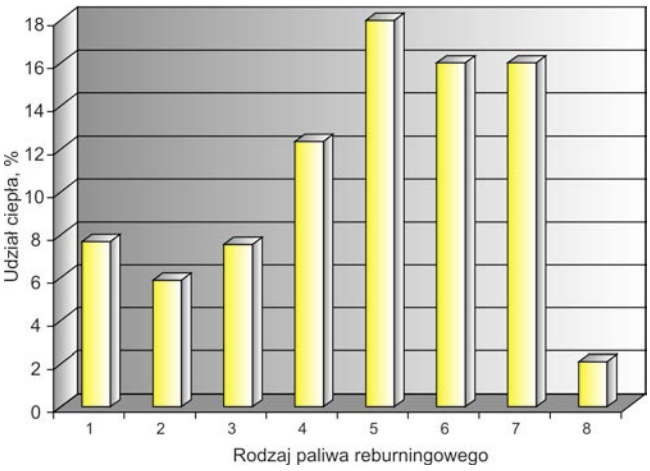


Rys. 2. Skuteczność redukcji stężenia NO_x w zależności od rodzaju paliwa reburningowego
1 – pył drzewny, 2 – słoma, 3 – siano, 4 – mąka żytnia,
5 – wierzba energetyczna, 6 – gaz ziemny, 7 – biogaz syntetyczny,
8 – mieszanina oleju rzepakowo i napędowego

Obok badań obejmujących określenie własności energetycznych analizowanej biomasy stałej przeprowadzono pomiary, mające na celu określenie wpływu biopaliw, wprowadzanych do procesu jako paliwa reburningowe, na stężenie tlenków azotu w spalinach. Badania wykazały, że na skuteczność redukcji stężenia tlenków ma wpływ przede wszystkim rodzaj podawanego paliwa reburningowego (rys. 2).

Największą skuteczność wśród analizowanych biopaliw uzyskano dla biogazu syntetycznego i wynosiła ona 53%. Tak wysoką skuteczność tłumaczy obecność metanu w składzie biogazu, który ma duże powinowactwo do tworzenia rodników węglowodorowych. Jak wynika z rysunku 2 skuteczność uzyskana dla biogazu jest niewiele niższa aniżeli dla gazu ziemnego, który bardzo często jest stosowany jako paliwo reburningowe. Zadowalające efekty uzyskano również dla mieszaniny oleju rzepakowego i napędowego, natomiast dla biopaliw stałych wartości skuteczności były znacznie niższe i mieściły się w zakresie 18–25%.

Ze skutecznością redukcji obok rodzaju paliwa reburningowego, a co za tym idzie jego właściwościami fizykochemicznymi, jest nieodzownie związana ilość ciepła wprowadzana do procesu przez paliwo redukcyjne (rys. 3).



Rys. 3. Udział ciepła wnoszonego przez paliwo reburningowe
1 – pył drzewny, 2 – słoma, 3 – siano, 4 – mąka żytnia, 5 – wierzba energetyczna, 6 – gaz ziemny, 7 – biogaz syntetyczny, 8 – mieszanina oleju rzepakowo i napędowego

Dane literaturowe dowodzą, że skuteczność redukcji stężenia tlenków azotu wzrasta wraz ze wzrostem udziału paliwa reburningowego, co potwierdziły wyniki badań. Udział ciepła wnoszonego przez paliwo reburningowe wahał się od 5, 879% dla słomy do 17,982% dla wierzby energetycznej w przypadku biopaliw stałych, dla ciekłych wynosił 2,1%, natomiast dla gazowych miał wartość stałą równą 16%.

Stwierdzenie, że skuteczność redukcji stężenia tlenków azotu rośnie wraz ze wzrostem udziału paliwa reburningowego została potwierdzona w eksperymencie z wykorzystaniem biopaliw gazowych, dla których przeprowadzono badania przy udziale ciepła od 7 do 16%.

Podsumowanie

Z przeprowadzonych badań wynika, że zastosowanie biopaliw w procesie reburningu jest efektywnym sposobem zmniejszania stężenia tlenków azotu.

Spośród wszystkich analizowanych biopaliw największą skuteczność uzyskano dla biogazu syntetycznego, natomiast wśród biopaliw stałych dla siana. Wysoka skuteczność biogazu syntetycznego wynika przede wszystkim z jego składu, a zwłaszcza wysokiej zawartość metanu, który ma duże powinowactwo do tworzenia rodników węglowodorowych, natomiast w przypadku biopaliw stałych wpływ miała również zawartość części lotnych. Od ilości części lotnych zawierających węglowodory zależy bowiem skuteczność metody reburningu. Jej specyfika polega na obniżaniu stężenia NO_x przy udziale rodników węglowodorowych, powstających z rozpadu paliwa reburningowego, za pośrednictwem których następuje przemiana tlenków azotu w azot cząsteczkowy.

Na skuteczność procesu reburningu ma wpływ nie tylko rodzaj zastosowanej biomasy, ze względu na jej własności fizykochemiczne, zwłaszcza zawartość części lotnych, ale również ilość ciepła wnoszonego przez paliwo reburningowe.

Dane literaturowe dowodzą, że stężenie tlenków azotu maleje wraz ze wzrostem udziału paliwa reburningowego. Istnieje jednak granica, dla której dalsze zwiększanie ilości paliwa nie ma już wpływu na obniżenie stężenia NO_x, a nawet prowadzi do pogorszenia efektywności, ze względu na zmianę warunków spalania. Ilość ciepła wnoszonego przez paliwo reburningowe nie powinna zatem przekraczać 20% całkowitej ilości ciepła.

Na podstawie zamieszczonych wyników badań trudno jednoznacznie wykazać wpływ udziału ciepła wnoszonego przez biopaliwa stałe i ciekłe na skuteczność redukcji stężenia NO_x, ze względu na duże zróżnicowanie zastosowanej w badaniach biomasy, co natomiast udało się potwierdzić dla biopaliw gazowych. Wprowadzanie biogazu syntetycznego przy różnych udziałach potwierdziło słuszność, że dla jednego rodzaju paliwa o stałym składzie chemicznym ilość ciepła wnoszonego do procesu może mieć fundamentalne znaczenie na skuteczność redukcji stężenia NO_x.

LITERATURA

[1] Trząski L.: Edukacja ekologiczna, Wyd. Videograf II, Katowice 2003
[2] Oniszk-Popławska A.: Dostosowanie polskiego prawa do prawa UE w zakresie wykorzystania odnawialnych źródeł energii. *Gospodarka Paliwami i Energią* 2003, nr 8, str. 2–12
[3] K. W.: Przyszłość biomasy. *EKOŚwiat*, nr 3, 2005, s. 40
[4] Golec T.: Współspalanie biomasy w kotłach energetycznych. *Energetyka* 2004, nr 6, s. 437–445
[5] Lewandowski W.: Proekologiczne źródła energii odnawialnej. WNT, Warszawa 2002
[6] Praca pod redakcją Kordylewskiego W.: Niskoemisyjne techniki spalania w energetyce. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2000
[7] Sierżęga R., Leszczyński S.: Energetyczne wykorzystanie biomasy w Polsce. II Konferencja *Energia-Ekologia-Etyka*, Kraków 2004
[8] Kruczek H., Miller R., Tatarek A.: Spalanie i współspalanie biomasy – korzyści zagrożenia. *Gospodarka Paliwami i Energią* 2003, nr 3, s. 13–19
[9] Ruszkowski J.: Odnawialne źródła energii jako alternatywne substytuty konwencjonalnych surowców energetycznych. Wyd. Akademii Ekonomicznej, Katowice 1999