

Wpływ dodatków paliwowych na emisję tlenków azotu przy spalaniu biomasy agrarnej

Influence of fuel additives on the emission of nitrogen oxides in the combustion of agrarian biomass

JAKUB SOBIERAJ, SYLWESTER KALISZ

DOI 10.36119/15.2021.3.2

Praca przedstawia analizę wpływu dodatków paliwowych na emisję tlenków azotu z procesu spalania biomasy w laboratoryjnym piecu rurowym. Analiza wykonana została dla dwóch udziałów masowych, dwóch glinokrzemianów z grupy kaolinitu – kaolinu oraz haloizytu. Oba glinokrzemiany są przedmiotem badań naukowców z Politechniki Śląskiej jako substancje wpływające pozytywnie na proces spalania, tj. zmniejszające zanieczyszczanie powierzchni ogrzewalnych kotła, a także poprawiające jakość UPS – Ubocznych Produktów Spalania, do których zaliczany jest popiół lotny. Ten ostatni fakt jest o tyle istotny, że w obecnej sytuacji, w której obszarem priorytetowym staje się Gospodarka Obiegu Zamkniętego, popioły stanowią potencjalne źródło surowca, który jeszcze niedawno uznawany był za odpad, a spektrum jego ponownego wykorzystania było dość wąskie. Analiza ta ma na celu laboratoryjne sprawdzenie wpływu zastosowania addytywów na emisję NOx przy spalaniu biomasy i wynika z niejednoznacznych obserwacji dokonanych podczas badań wpływu addytywów na inne własności procesu spalania. Zaobserwowano wówczas, że jedynym negatywnym wpływem zastosowania glinokrzemianów jest nieznaczne zwiększenie emisji NOx. Niniejsza praca uściśla te obserwacje.

Słowa kluczowe: spalanie, dodatki paliwowe, addytywy, biomasa, haloizyt, kaolin

This paper presents an analysis of the effect of fuel additives on nitrogen oxide emissions from biomass combustion in a laboratory tube furnace. The analysis was performed for two mass fractions, i.e. two aluminosilicate minerals from kaolinite group – kaolin and halloysite. Both aluminosilicates are the subject of research carried out by scientists from the Silesian University of Technology as substances that have a positive effect on the combustion process, i.e. reduce the fouling effect in the boiler heating surfaces and improve the quality of combustion by-products of, which include fly ash. It is very important because while the Circular Economy is becoming a priority area, ash is a potential source of raw material that until recently was considered as waste and the spectrum of its reuse was quite narrow. This analysis is intended as a laboratory test of the effect of the use of additives on NOx emissions from biomass combustion and stems from the inconclusive observations made when studying the effect of additives on other properties of the combustion process. It was observed then that the only negative effect of using aluminosilicates was a slight increase in NOx emissions. The present work clarifies these observations.

Keywords: combustion, fuel additives, biomass, halloysite, kaolinite

Wstęp

Paliwa biomasowe są wykorzystywane jako alternatywa węgla kamiennego i brunatnego w przypadku produkcji energii elektrycznej oraz ciepła systemowego. Wraz ze zmianą paliwa zmieniają się warunki spalania, a także skład pozostałości po spalaniu (popiołów i żużli), które w przypadku spalania biomasy w mniejszym stopniu nadają się wprost do wykorzystania w przemyśle w porównaniu do popiołów pochodzących ze spalania węgla. Rozwiązaniem tego problemu mogą okazać się dodatki paliwowe, addytywy w procesie spalania. Dodatki paliwowe pozwalają pozytywnie wpłynąć

zarówno na sam proces spalania paliwa, jak i na pozostałość po spalaniu, co powoduje, że popioły mogą zostać potencjalnie użyte ponownie, w myśl zasad Gospodarki Obiegu Zamkniętego (GOS) [1]. Z uwagi na konieczność szerszego spojrzenia na tematykę GOS należy także sprawdzać potencjalne oddziaływania zastosowanych środków na inne aspekty procesu, nawet jeżeli nie są one bezpośrednim powodem ich zastosowania. Z tego powodu, a także ze względu na wcześniejsze obserwacje wskazujące na niewielkie powiększenie emisji NOx, zdecydowano się na dodatkowe testy laboratoryjne. Poziom emisji tlenków azotu jest monitorowany, a normy środowiskowe,

dotyczące spalania paliw, restrykcyjnie podchodzą do ich emisji, stąd nawet niewielkie wahania, które nie zostaną wzięte pod uwagę, mogą skutkować przekroczeniem dopuszczalnych poziomów [2]. Poniższy artykuł przedstawia analizę laboratoryjną emisji tlenków azotu wykonaną w piecu rurowym.

Cel i zakres badań

Celem analizy było określenie wpływu dwóch dodatków paliwowych na poziom emisji tlenków azotu. Badanymi addytywami były naturalnie występujące minerały haloizyt oraz kaolin. Oba dodatki paliwowe pochodzą z grupy glinokrzemianów

Mgr inż. Jakub Sobieraj, <https://orcid.org/0000-0001-6985-8206>, dr hab. inż. Sylwester Kalisz <https://orcid.org/0000-0001-9993-6201>, Prof. Politechniki Śląskiej – Katedra Maszyn i Urządzeń Energetycznych, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, Gliwice, ccf@polsl.pl, www.ccf.polsl.pl

i są powszechnie znane z bardzo dobrych właściwości sorpcyjnych i szerokiego spektrum zastosowania (np. w medycynie oraz kosmetologii). Podstawę procesu spalania stanowiło paliwo biomasowe opisane w dalszej części. Badania obejmowały laboratoryjne spopielenie paliwa bez dodatków oraz z 2% i 4% (masowo) dodatkiem addytywów w dwóch temperaturach: 700°C i 800°C oraz stałą ilością powietrza do spalania. Stała ilość powietrza do spalania pozwala na bezpośrednie porównywanie stężeń wyrażonych w PPM w spalinach i na tej podstawie porównanie emisji tlenków azotu pochodzących z procesu spalania.

Paliwo oraz dodatki paliwowe

Do badania wykorzystane zostało paliwo biomasowe w postaci zmielonych pelletów słomy (biomasa agro). Proces mielenia pozwolił na uzyskanie drobnej frakcji paliwa, dzięki której możliwe jest wymieszanie paliwa z haloizytem oraz kaolinem. Co ważne, próbki paliwa do badań zostały przygotowane tak, aby masa części palnej była stała, a więc kryterium to stała ilość energii doprowadzona w paliwie. W każdym z przypadków masa słomy wynosiła 0,5 g, natomiast resztę mieszaniny stanowił dodatek paliwowy w odpowiedniej dawce. Poniższy rysunek (rys. 1) przedstawia stan zmielonej słomy, a w tabeli 1. przedstawione zostały wybrane parametry paliwa.

Tabela 1. Charakterystyka słomy
Table 1. Fuel characteristics

Parametr	Stan	Wartość
Wilgoć całkowita	Roboczy	7,4%
Popiół	Suchy	8,26%
Wartość opałowa	Roboczy	15,37 MJ/kg
C	Suchy	45,60
H	Suchy	5,81
N	Suchy	0,43
S	Suchy	0,07
Cl	Suchy	0,086



Rys. 1
Biomasa agro (słoma) po zmieleniu
Fig. 1 Agro biomass (straw) after grinding

Wybrane dodatki paliwowe to haloizyt oraz kaolin należące do grupy glino-

krzemianów. Oba dodatki są minerałami należącymi do tej samej podgrupy kaolinitu. W zastosowaniu w charakterze dodatków paliwowych zaobserwowano szereg pozytywnych właściwości, w szczególności zdolność do wychwytywania metali alkalicznych (sodu i potasu), metali ciężkich [3], zwiększając także temperatury AFT (charakterystyczne temperatury przemian fazowych popiołu) [4], co bardzo pozytywnie wpływa na proces spalania oraz tendencję do zanieczyszczania przez popiół powierzchni ogrzewalnych kotła [5].

W formie surowej haloizyt posiada dodatkowe warstwy cząsteczek wody $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$, co odróżnia go od kaolinu $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Różnice występują także w budowie, gdyż w strukturze haloizytu możliwe jest dostrzeżenie struktury nanorurek, podczas gdy kaolin tworzy strukturę płytkową. Oba glinokrzemiany mają rozbudowaną powierzchnię włą-



Rys. 2
Haloizyt [źródło własne]
Fig. 2 Halloysite



Rys. 3
Kaolin [źródło: makeyourown.buzz]
Fig. 3 Kaolinite

ściwą, dzięki czemu są uznawane za bardzo dobre sorbenty. Rys. 2 i 3 przedstawiają zdjęcia użytych addytywów.

Warto zaznaczyć, że o ile kaolin wybrany do badań jest prawie czystym minerałem (99,9% czystości), gdyż w takiej formie handlowej występuje na rynku, to haloizyt jest surową kopalinią zawierającą liczne domieszki i śladowe ilości innych pierwiastków.

Poszczególne próbki w celu identyfikacji zostały oznaczone jako skrót nazwy dodatku paliwowego bądź paliwa z informacją o masowym udziale procentowym dodatku oraz temperaturze prowadzenia procesu spalania. W tabeli 2. znajduje się opis próbek.

Tabela 2. Opis analizowanych próbek
Table 2. Description of the samples

Nazwa	Temperatura procesu	Dodatek paliwowy	Udział masowy dodatku paliwowego
S 700	700°C	-	-
Kao 2% 700	700°C	Kaolin	2%
Kao 4% 700	700°C	Kaolin	4%
Hal 2% 700	700°C	Haloizyt	2%
Hal 4% 700	700°C	Haloizyt	4%
S 800	800°C	-	-
Kao 2% 800	800°C	Kaolin	2%
Kao 4% 800	800°C	Kaolin	4%
Hal 2% 800	800°C	Haloizyt	2%
Hal 4% 800	800°C	Haloizyt	4%

Metodologia

Badania wykonano w laboratorium Katedry Maszyn i Urządzeń Energetycznych Politechniki Śląskiej. Probki zostały odpowiednio odważone oraz wymieszane, tak aby zachować stałą masę materiału palnego. Zgodnie z założeniami masa pozostałości po spaleniu próbki z dodatkiem paliwowym była zwiększona o zawartość dodatku paliwowego, co potwierdzało wymieszanie paliwa i addytywu. Odważone próbki zostały poddane procesowi spalania (spopielania) w łożeczkach ceramicznych w piecu rurowym wygrzanym do stałej temperatury 700°C oraz 800°C. Piecyk rurowy zasilany był powietrzem o stałym strumieniu objętości w trakcie całego testu, co pozwoliło na analizę porównawczą stężeń tlenków azotu mierzonych przez analizator gazów ULTRAMAT 23 w stałym odcinku czasu. Ze względu na wsadowy (nieciągły) charakter procesu spopielania, zdecydowano się porównywać bezwzględne stężenia NO w czasie. Dodatkowo w spalinach mierzono stężenie O_2 , CO oraz SO_2 w celu kontroli procesu spalania. Wyniki pomiarów były rejestrowane przez rejestrator cyfrowy bezpośrednio połączony z analizatorem spalin.

Wyniki badań

Na wykresach (rys. 4-6) przedstawione zostały przebiegi poszczególnych eksperymentów w czasie. Całkowity czas pomiaru został określony na podstawie analizy przebiegu emisji. Momentem rozpoczęcia

pomiaru emisji tlenków azotu był moment spadku zawartości tlenu w spalinach, natomiast zakończenie pomiaru zostało wyznaczone dla 700°C oraz 800°C, kolejno po

400 oraz 320 sekundach pomiaru, kiedy to stężenie tlenków azotu nie ulegało dalszej zmianie. Na wykresie (rys. 7) przedstawiono zostało porównanie procesów spopiela-

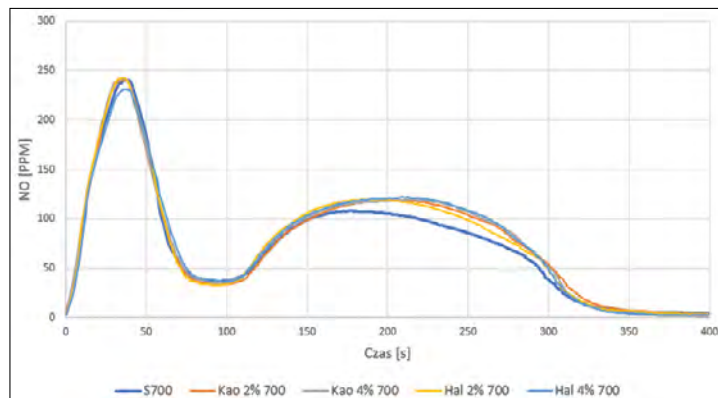
nia, w których zmienną niezależną była temperatura wygrzania piecyka rurowego.

Stężenie NO (mierzone w PPM) oraz stała ilość powietrza doprowadzanego do procesu spalania w stałym odcinku czasu pozwalają na bezpośrednie porównanie emisji tlenków azotu z poszczególnych prób wyrażonych jako suma (całka, pole pod krzywą) stężenia NO w czasie. Poniżej w tabeli 3. przedstawione zostały sumy stężeń obliczone jako pole powierzchni pod wykresem. Obliczone zostało też procentowe zwiększenie emisji wynikające z zastosowania addytywu jako stosunek emisji przy spalaniu paliwa z dodatkiem paliwowym do wartości referencyjnej, czyli paliwa bez dodatku addytywu tabela 3.

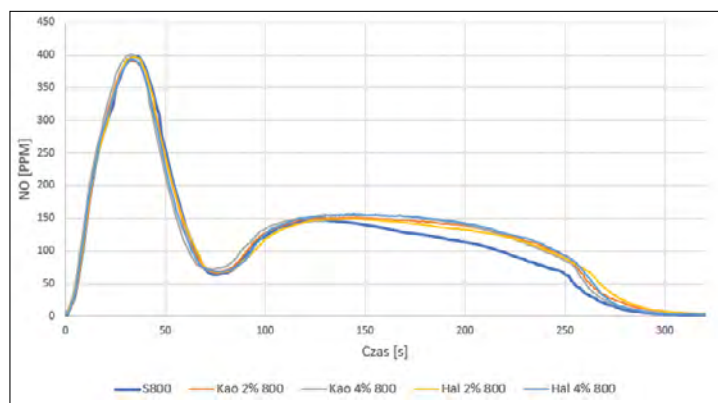
Powyższe wyniki zostały przedstawione na wykresie (rys. 7).

Dyskusja i wnioski

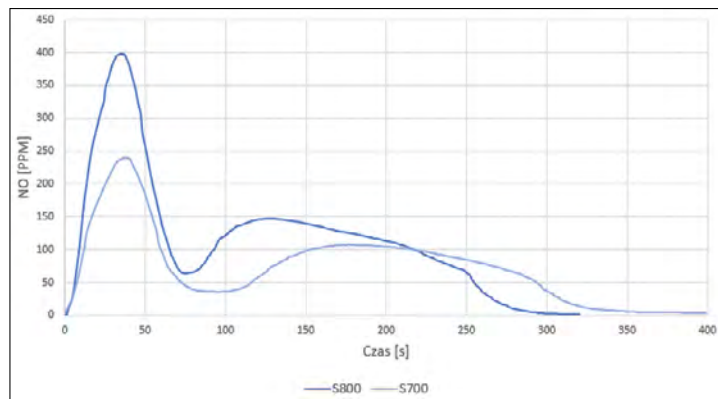
Wykonane badania wskazują, że niezależnie od temperatury piecyka rurowego emisja tlenków azotu mierzona jako stężenie NO w spalinach nieznacznie (o ok. 7,5-9%) wzrasta wraz z zastosowaniem dodatków paliwowych w postaci glinokrzemianów. Przebiegi emisji (stężenia NO) przedstawione na wykresach (rys. 4, 5) wskazują, że różnica w emisji tlenków azotu wynika z ostatniej fazy procesu spalania jaką jest dopalenie pozostałości kokosowej. Proces spalania nie przebiega wtedy już tak dynamicznie jak jego pierwsza część związana ze spalaniem odgazowanych części lotnych, dopalane są ostatnie stałe części palne paliwa. Wyniki wskazują, że różnica pomiędzy oboma przedstawicielami glinokrzemianów jest niewielka, co wynika z ich podobnej charakterystyki. Nieznacznie niższa emisja tlenków azotu (maksymalnie ok. 0,4 p.p.) w przypadku zastosowania haloizytu może wynikać z opisywanych wcześniej domieszek w jego składzie.



Rys. 4
Przebieg stężenia NO w czasie dla temperatury 700°C
Fig. 4 NO concentration in the function of time for 700°C



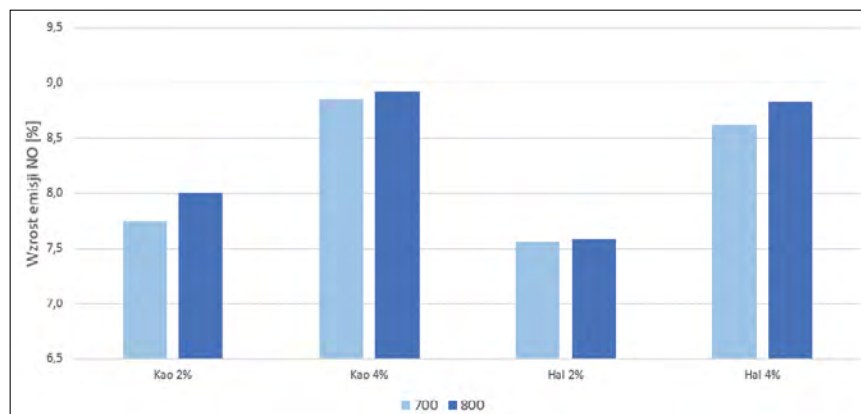
Rys. 5
Przebieg stężenia NO w czasie dla temperatury 800°C
Fig. 5 NO concentration in the function of time for 800°C



Rys. 6
Porównanie przebiegu stężenia NO w dwóch temperaturach
Fig. 6 NO concentration in the function of time for both temperatures

Tabela 3. Wyniki analizy
Table 3. Results

Nazwa próbki	Suma stężeń [PPM * s]	Zwiększenie emisji [%]
S700	29344	-
Kao 2% 700	31620	7,756
Kao 4% 700	31941	8,850
Hal 2% 700	31563	7,562
Hal 4% 700	31874	8,622
S800	37771	-
Kao 2% 800	40795	8,006
Kao 4% 800	41140	8,920
Hal 2% 800	40637	7,588
Hal 4% 800	41103	8,822



Rys. 7
Wykres porównawczy emisji NO dla dwóch temperatur spopielenia
Fig. 7 Comparison of the NO emission

Wyniki wskazują, że zwiększenie udziału masowego dodatku paliwowego w próbce powoduje pewne (ok. 1,2p.p.) zwiększenie emisji tlenków azotu reprezentowanych jako emisja NO, co potwierdza, że ilość addytywu (udział masowy) wpływa na poziom emisji, jednak różnica pomiędzy udziałami masowymi 2% i 4% jest niewielka.

Na wykresie porównawczym (rys. 6) widać, że zgodnie z założeniami czas procesu spopielenia przeprowadzonego w wyższej temperaturze jest krótszy, natomiast sam jego przebieg jest porównywalny. Główną różnicę stanowi poziom emisji maksymalnej oraz względne „rozciągnięcie” w czasie wykresu w przypadku niższej z temperatur.

Z badań wynika, że w przypadku użycia dodatków paliwowych w procesie spalania należy mieć na uwadze potencjalny, niewielki wzrost emisji tlenków azotu, co może wymagać np. zmiany ustawień

instalacji redukcji NO_x metodami pierwotnymi i/lub wtórnymi.

Podziękowania

Badania przedstawione w niniejszej pracy zostały zrealizowane ze wsparciem finansowym pochodzącym z dotacji dla młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich – BKM pt. „Analiza wpływu dodatków paliwowych na proces spalania oraz uboczne produkty spalania” 08/050/BKM20/0219 (BKM-590/RIE5/2020) realizowanej w Katedrze Maszyn i Urządzeń Energetycznych na Wydziale Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej.

REFERENCJE

[1] P. Sakiewicz, K. Piotrowski, S. Kalisz, „Neural network prediction of parameters of ashes reused within the Circular Economy frame”,

Renewable Energy, Volume 162, December 2020, Pages 743-753, DOI 10.1016/j.renene.2020.08.088

- [2] I. Maj, P. Garbacz „Dostosowanie kotłów rusztowych do standardów emisyjnych tlenków azotu, a jakość popiołu lotnego”; Ciepłownictwo, ogrzewnictwo, wentylacja; 2020-6, DOI: 10.15199/9.2020.6.1
- [3] K. Jagodzińska, K. Mroczek, K. Nowińska, K. Gołombek, S. Kalisz, „The impact of additives on the retention of heavy metals in the bottom ash during RDF incineration.” Energy 183, 2019, 854-868. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.06.162>.
- [4] J. Sobieraj, W. Gądek, K. Jagodzińska, S. Kalisz, „Investigations of optimal additive dose for Cl-rich biomasses”, Renewable Energy; Volume 163, Pages 2008-2017, January 2021, DOI 10.1016/j.renene.2020.10.061
- [5] S. Kalisz, J. Majcher, J. Wasylów, J. Sołtys, „Możliwości zastosowania biomasy w ciepłownictwie za szczególnym podkreśleniem biomasy AGRO jako paliwa zastępującego węgiel z uwzględnieniem aspektów ekonomicznych i technicznych”, Instal, nr 3/2020, str. 17-25, 2020, DOI 10.36119/15.2020.3.2