

System poprawy efektywności energetycznej i ekologicznej spalania paliw stałych

Wilhelm Jan TIC* – Katedra Inżynierii Środowiska, Politechnika Opolska, Opole

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, 68, 10, 850–855

Wprowadzenie

Wytwarzanie energii elektrycznej i ciepłej w dominującym stopniu odbywa się w Polsce w blokach i instalacjach wykorzystujących paliwa stałe, głównie węgiel kamienny. Podejmowane są usilne starania w celu zwiększenia sprawności wytwórczej tych urządzeń, gdyż wiąże się to z oszczędnością paliwa i obniżeniem ilości emitowanych zanieczyszczeń na jednostkę wytwarzanej energii.

Jedną z możliwości zwiększenia sprawności energetycznej kotłów jest zastosowanie modyfikatorów (katalizatorów) dodawanych do paliw. Poprawiają one efektywność procesu spalania, m.in. poprzez dopalenie cięższych frakcji węglowodorowych powstających w trakcie spalania paliwa, i przez to zmniejszenie straty niecałkowitego spalania. Jednocześnie ma to wpływ na poziom emisji zanieczyszczeń do atmosfery [1].

Katalizatory spalania paliw stałych

Zastosowanie węgla jako nośnika energii jest powodem powstania m.in.: smogu, kwaśnych deszczy i opadów cząstek stałych. Dodatkowo niska zawartość tlenu w powietrzu sprzyja powstawaniu sadzy, produktów smolistych i tlenku węgla.

Ograniczenie emisji szkodliwych substancji jest jednym z priorytetów ochrony atmosfery przed zanieczyszczeniem toksycznymi związkami chemicznymi. W praktyce oznacza to użycie takich rozwiązań, które umożliwiają w sposób ciągły konwersję zanieczyszczeń do ditlenku węgla i wody. Najbardziej efektywny dla prawie pełnego usunięcia przedmiotowych związków jest proces katalitycznego dopalania szkodliwych składników spalin.

Opracowano wiele rodzajów katalizatorów pozwalających na zmniejszenie uciążliwości spalania paliwa węglowego. Mają one własności utleniające produkty smoliste oraz sadzę w miejscu ich powstania; produkty wykazują działanie kancerogenne, mutagenne i toksyczne [2–4]. Obok CO, należy tu wymienić przede wszystkim wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WVA) oraz sadzę.

Istotną korzyścią wynikającą z ograniczania zanieczyszczenia sadzą, jest minimalizacja ryzyka jej zapłonu w przewodach kominowych, co eliminuje przyczynę pożarów oraz uszkodzeń elementów konstrukcyjnych budynków. Ponadto gromadzenie się sadzy na ściankach instalacji powoduje spadek ciągu kominowego, a to utrudnia odprowadzanie spalin z komory spalania i wpływa na wzrost koncentracji toksycznego CO w spalinach [5].

Do najczęściej stosowanych katalizatorów spalania paliw stałych należą związki miedzi i chlorek sodu. Wprowadzenie do układu NaCl pozytywnie wpływa na przebieg procesu spalania węgla kamiennego. Dawkę optymalną określono na poziomie 7–8 g NaCl/m² powierzchni paleniska. Wprowadzenie katalizatora podnosi wydajność grzewczą instalacji i jednocześnie powoduje redukcję emisji CO i NO_x do atmosfery. Oprócz tego możliwe jest zmniejszenie współczynnika nadmiaru powietrza podawanego do komory spalania i zmniejszenie strat ciepła w spalinach o ok. 12% [6]. Chlorek sodu w warunkach panujących w komorze spalania rozkłada się częściowo do chlorowo-

doru i tlenku sodu. Chlorowodór, reagując z tlenkami stanowiącymi pozostałości stałe procesu spalania, powoduje powstanie chlorków metali, które łatwiej usunąć z układu grzewczego niż spieki tlenkowe. Wprowadzenie metalu alkalicznego może wykazywać niekorzystne oddziaływanie w ciśnieniowej części kotła, z tego względu jego stężenie powinno być niewielkie.

Z kolei zastosowanie chlorku amonu uchroni instalację przed korozją nisko- i wysokotemperaturową, ale jednak jest on źródłem chloru w reakcji syntezy toksycznej grupy zanieczyszczeń, w tym między innymi dioksyn.

Paliwa kopalne zawierają pewne ilości związków nieorganicznych, między innymi chlorków metali: miedzi, manganu, chromu, żelaza. Związki te katalizują wiele reakcji chemicznych – w tym syntezę dioksyn. Inhibitory wprowadzane do strefy spalania mogą wykazywać działanie redukujące poziom już powstałych zanieczyszczeń. Istnieje również możliwość zahamowania powstawania dioksyn na etapie ich syntezy poprzez zastosowanie inhibitora [5].

W Tabelicy I zestawiono dwie grupy substancji, które docelowo przyczyniają się do obniżenia poziomu dioksyn w spalinach.

Tablica I

Związki chemiczne wpływające na poziom dioksyn w spalinach [5]

Inhibitory syntezy dioksyn	Związki redukujące dioksyny
– tlenek wapnia	– pirydyna
– amoniak	– chinolina
– siarczan amonu, siarczan sodu	– mocznik
– tiosiarczan sodu	– glikol etylenowy
– wodorofosforan (V) amonu sodu	– aminy
– siarka	– EDTA
– dolomit	

Przykładem efektywnego inhibitora jest siarka i jej związki. Hamują one proces syntezy dioksyn, w wyniku przekształcania CuCl₂ (najbardziej wydajnego katalizatora i jednocześnie źródła chloru do syntezy dioksyn) w znacznie mniej aktywny katalitycznie CuSO₄. Wprowadzenie odpowiedniego dodatku do procesu spalania paliw w skali przemysłowej pozwala na obniżenie ilości powstających dioksyn, nawet o 90%. Jednocześnie inhibitor dioksyn – ze względu na aktywność w procesie DeNO_x – może spowodować redukcję emitowanych tlenków azotu. Przykładem substancji chemicznych o takim działaniu są mocznik i amoniak [7].

Inną efektywną metodą usuwania sadzy jest dostarczenie do paleniska mieszaniny utleniaczy. Termiczny rozkład soli nieorganicznych, takich jak azotany (V) lub manganiany (VII), powoduje w efekcie powstanie tlenu o dużej reaktywności, który utlenia sadzę w stosunkowo niskiej temperaturze. Zaletą tej metody wspomaganie procesu spalania jest wytworzenie dużej objętości gazów wskutek rozkładu niewielkiej ilości wprowadzonych utleniaczy; gazy te dokładnie penetrują zanieczyszczoną powierzchnię, nawet w miejscach gdzie mechaniczne czyszczenie jest bardzo uciążliwe.

Katalizatory posiadające w swoim składzie utleniacze mimo opisanych zalet, są mniej efektywne niż kompozycje bogate w sole me-

Autor do korespondencji:

Dr hab. inż. Wilhelm Jan TIC, e-mail: w.tic@po.opole.pl

tali przejściowych. Metale te wspomagają procesy utleniania sadzy tlenem atmosferycznym pochodzącym z powietrza doprowadzanego do komory spalania. Istotną rolę odgrywają organiczne i nieorganiczne sole miedzi (CuSO_4 , CuCl_2 , $\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2$, naftenian miedzi). Wysoką skuteczność działania katalizatora, w tym zmniejszenie o ok. 100°C temperatury spalin, osiągnięto nie tylko dzięki właściwemu doborowi składników ale też rozdrobnieniu ziaren preparatu poniżej $100 \mu\text{m}$.

Substancjami aktywnymi w procesie katalitycznego utleniania depozytów węglowych są związki chemiczne, powstałe w efekcie termicznego rozkładu składników dodatku. Podczas rozkładu tych substancji powstaje CuO , który pełni funkcję katalityczną w procesie utleniania sadzy i obniża, nawet o połowę, temperaturę jej utleniania [8]. Znanych jest wiele składników kompozycji katalizatorów pełnego spalania paliw. Za najbardziej skuteczne uznawane są jednak związki miedzi.

Badania katalizatora bazującego na mieszaninie tlenków Cu i Mn osadzonych na porowatym tlenku glinu wskazują pozytywny wpływ na ograniczenie emisji CO i cząstek stałych. Modyfikacja tego katalizatora tlenkami cyrkonu i tytanu o dużym potencjale oksydacyjnym, wskazuje na możliwość redukcji emisji wspomnianych zanieczyszczeń w komorze spalania [9].

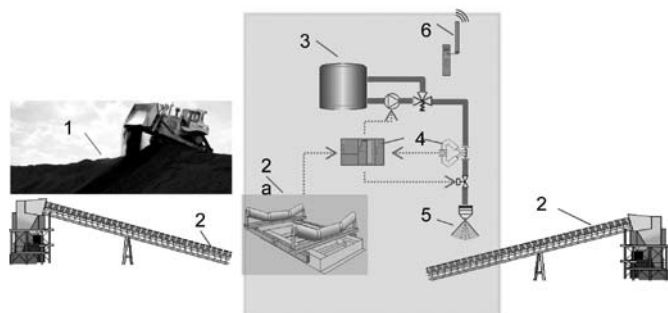
W energetyce zawodowej stosowane są katalizatory poprawiające proces spalania paliwa węglowego. Przykładem może być katalizator REDUXCO firmy DAGAS, w skład którego wchodzi organiczne związki zawierające atomy żelaza.

W procesie spalania węgla należy wspomnieć o technologii odsiarczania i odazotowania DESONOX. Rolę nośnika dla katalizatora metalicznego stanowi zeolit pochodzenia syntetycznego. Idea tego procesu opiera się na ciągłej eliminacji SO_3 z układu poprzez wiązanie go z odpadami paleniskowymi, np. popiołem i żużłem. Katalizator typu DESONOX obniża poziom NO_x w środowisku reakcji – determinuje zmniejszenie jego ilości w gazach odlotowych poprzez katalizowanie reakcji wysokotemperaturowego pośredniego utleniania CO za pomocą tlenków azotu [10].

Badania własne systemu poprawy efektywności spalania paliw stałych

Badania własne nad system poprawy efektywności spalania paliw stałych obejmowały zagadnienia wyboru efektywnych katalizatorów, optymalizację procesu ich syntezy i ocenę ich aktywności katalitycznych w procesie spalania. Ważnym elementem systemu są także rozwiązania automatyki umożliwiające precyzyjne dozowanie modyfikatorów do strumienia podawanego do komory spalania paliwa oraz sposób pomiaru efektów energetycznych pod kątem rozliczenia z potencjalnymi kontrahentami.

Opracowany system dozowania katalizatora do paliwa stałego umożliwia precyzyjne podawanie założonej ilości katalizatora do strumienia paliwa podawanego na ruszt kotła. Zastosowany układ automatyki umożliwia dostosowanie ilości katalizatora zarówno do zmiennego strumienia paliwa jak i do założonego stężenia katalizatora (Rys. 1).



Rys. 1. Schemat systemu dozowania katalizatora do paliwa stałego. (1- magazyn paliwa stałego; 2- transporter; 2a- element transportera do pomiaru strumienia paliwa; 3- zbiornik katalizatora; 4- 5- sterownik; 6- dysza rozpylająca; 7- radiowy system sterowania)

W celu uzyskania wysokiej precyzji dozowania katalizatorów stosowano katalizatory w postaci roztworów wodnych, które łatwo można rozpylić na strumień paliwa podawanego do kotła za pomocą urządzeń transportujących. Stężenie aktywnych składników katalizatora dobrano w ten sposób, by zużycie roztworu wodnego wynosiło 2 dm^3 na 1 Mg paliwa węglowego.

Na etapie rozliczenia uzyskanego efektu energetycznego i ekologicznego wynikającego z zastosowania katalizatorów, wykorzystywana jest istniejąca infrastruktura pomiarowa i tymczasowa aparatura pomiarowa instalowana w okresie testów. Możliwe jest zdalne sterowanie komputerowe systemem dozowania katalizatora i długofalowe gromadzenie danych pomiarowych.

Zalety stosowania katalizatorów w procesie spalania paliwa stałego związane są z utrzymaniem stałej wysokiej sprawności kotła i wydłużeniem jego pracy oraz ze zmniejszeniem kosztów związanych z remontami. Ograniczenie ilości węglowodorów w gazach odlotowych i niedopału w popiele umożliwia bardziej efektywne spalanie paliwa i brak osadzania się części niespalonych w postaci nagaru w komorze spalania, a w związku z tym zwiększy się wydajność kotła. Uzyskuje się także zmniejszenie emisji szkodliwych gazów do atmosfery oraz ograniczenie korozyjności spalin.

Efekt ekonomiczny ze stosowania katalizatorów polega na większym uzysku ciepła z jednostki masy paliwa, poprawie sprawności kotłów, ograniczeniu kosztów remontów i zmniejszeniu opłat środowiskowych. Szacuje się, że efekt ten wyniesie ok. 2,5% kosztów paliwa.

Przykładowe wyniki testów spalania paliwa węglowego (Eko-groszek) z zastosowaniem mono- i polikatalizatora przedstawiono w Tabelcy 2. Stężenie kationów metali i NH_3 w paliwie, na poziomie 300 ppm, wybrano jako najbardziej optymalne na podstawie wyników prób laboratoryjnych.

Tabelca 2

Wpływ katalizatorów na ograniczenie emisji gazów i sprawność kotła w procesie spalania paliwa węglowego (stężenie kationu metali i amoniaku – 300ppm)

	NH_3	Na^+	Cu^{2+}	Mg^{2+}	E5
CO	-4,8	-2,9	-9,7	-3,1	-6,2
NO_x	-6,5	-0,5	-1,4	0,0	-11,7
SO_2	-1,6	2,2	-7,0	-3,4	-7,6
Sprawność kotła, %	1,0	0,8	0,5	-1,1	2,9

Wpływ dodatku katalizatora na efektywność spalania paliwa określono w stosunku do próby testowej bez udziału katalizatora, gdzie wielkość emisji zanieczyszczeń i sprawność kotła przyjęte jako 100%. Katalizator monometaliczny zawierający Cu^{2+} wywiera największy wpływ na ograniczenie emisji zanieczyszczeń gazowych, ale uzyskano tylko nieznaczną poprawę sprawności kotła. W przypadku zastosowania katalizatora E5 zaobserwowano synergizm współdziałania jego składników i podniesienie efektywności w stosunku do prób z zastosowaniem monokatalizatorów. Katalizator ten stanowił wodny roztwór mieszaniny soli zawierający: 20% NH_3 , 30% Na^+ , 40% Cu^{2+} i 10% Mg^{2+} .

Istotnym zagadnieniem, na etapie wdrażania systemu w warunkach przemysłowych, jest innowacyjny sposób rozliczeń z odbiorcami usługi. Zakłada się, że modyfikatory będą dostarczane do odbiorców na koszt producentów. Zapłata za zastosowanie systemu będzie stanowiła 20–30% wyliczonych efektów spalania paliw. Taki sposób rozliczenia zminimalizuje ryzyko podejmowane przez producentów energii i podniesie wiarygodność firmy wdrażającej system poprawy efektywności spalania paliw.

Podsumowanie

Rosnące zapotrzebowanie na paliwa oraz wymaganiami Unii Europejskiej w zakresie ochrony środowiska, wymuszają wprowadzenie usprawnień w procesie spalania. Jedną z możliwości jest zastosowanie katalizatorów i dodatków poprawiających proces spalania.

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literaturowego można stwierdzić, że wprowadzenie dodatków i katalizatorów do spalania paliwa stalego zmniejsza emisję do atmosfery CO, SO₂, NO_x, WWA oraz pyłów. Dodatki i katalizatory wpływają również na efektywność spalania oraz wydłużają pracę kotła, a co za tym idzie zmniejszają koszty związane z remontami. Zmniejszają one również ryzyko korozji wysoko- i niskotemperaturowej w badanym układzie.

Na efektywność stosowania katalizatorów znacząco wpływają takie czynniki, jak: parametry pracy kotła, cechy konstrukcyjne instalacji, sposób ich dozowania oraz właściwości paliwa.

Praca została wykonana w ramach projektu Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007–2013 sygnowanego numerem POIG.01.04.00–16–159/12.

Literatura

1. Guziałowska-Tic J, Tic W.J.: *Modifiers used in the combustion process of fuel oil and solid fuels*. Chemik, 66 (11), 2012, 1203–1207.
2. Centi G., Ciambelli P., Perathoner S., Russo P.: *Environmental catalysis: trends and Outlook*, Catalysis Today, nr 3, 2002, 3–15.

3. Agarwall S.K., Spivey J.J.: *Catalyst deactivation during deep oxidation of chlorohydrocarbons*. Appl. Catal. A: General, 82, 1992, 259–275.
4. Foranasiero P.: *Catalysis-catalysis for the protection of the environment and the quality of life*. Encyclopedia of Life Support Systems.
5. Chyc M.: *Znaczenie dodatków paliwowych w procesach spalania paliw stałych*. Prace naukowe GIG górnictwo i środowisko, 1, 2012, 5–16.
6. Szkarowski A., Naskręt L.: *Poprawa efektywności i jakości warstwowego spalania paliwa*. Magazyn Instalatora, 2, 150, 2011, 24–25.
7. Long H.M., Li J.X., Wang P., Gao G., Tang G.W.: *Emission reduction in iron ore sintering by adding urea as inhibitor*. Ironmaking&Steelmaking, 38(4), 2011, 258–262.
8. *Katalizator do spalania sadzy*, zgłoszenie patentowe nr 365431, RP.
9. Doggalla P., Kusabab H., Einagab H., Bensaïd S., Rayalua S., Teraokab Y., Labhsetwara N.: *Low-cost catalysts for the control of indoor CO and PM emissions from solid fuel combustion*. Journal of Hazardous Materials, 186, 2010, 796–804.
10. Nazimek D.: *Kataliza i katalizatory w ochronie środowiska*. Przemysł Chemiczny, 85, 8–9, 2006, 1058–1060.

*Dr hab. inż. Wilhelm Jan TIC, profesor Politechniki Opolskiej jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej (1986). Doktorat na Wydziale Chemicznym Politechniki Poznańskiej (2000). Habilitacja na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej (2012). Obecnie pracuje w Katedrze Inżynierii Środowiska Politechniki Opolskiej. Działalność naukowa obejmuje zagadnienia technologii i katalizy chemicznej oraz ochrony i inżynierii środowiska.

e-mail: w.tic@po.opole.pl

Aktualności z firm

News from the Companies

Dokończenie ze strony 846

Konkurs eNgage

Do 30 listopada 2014 r. trwa nabór wniosków w ramach trzeciej edycji konkursu eNgage, którego organizatorem jest Fundacja na rzecz Nauki Polskiej. Celem konkursu jest rozwój umiejętności z zakresu popularyzacji nauki lub prezentacji wyników badań naukowych dla różnych grup odbiorców niebędących naukowcami, przede wszystkim dla młodzieży i studentów. Autorzy najlepszych pomysłów otrzymają nagrodę w wysokości do 45 000 PLN. (kk)

(<http://www.fnp.org.pl/oferta/skills-engage/>, 3.10.2014)

Praxis – zagraniczne staże

Do 15 grudnia 2014 r. trwa nabór wniosków w ramach programu Praxis. Celem programu jest umożliwienie jego uczestnikom podniesienia kwalifikacji z zakresu zarządzania badaniami naukowymi, zarządzania zespołami naukowymi, współpracy interdyscyplinarnej, komercjalizacji wyników badań oraz przedsiębiorczości w ramach stażu odbywanego w zagranicznej jednostce naukowej lub firmie. (kk)

(<http://www.fnp.org.pl/oferta/skills-praxis/>, 3.10.2014)

Konkurs na pracę z zastosowaniem narzędzi statystyki i analizy

Celem konkursu jest promowanie autorów najlepszych prac doktorskich i magisterskich wykorzystujących zaawansowane narzędzia statystyki i analizy danych zawarte w programach STATISTICA i STATISTICA Data Miner. Do konkursu mogą być zgłaszane prace doktorskie i magisterskie przygotowane na polskich wyższych uczelniach i w instytucjach naukowych. Prace mogą być zgłaszane przez autorów, promotorów lub dziekanów wydziałów do dnia 1 grudnia 2014 r. (kk)

(www.statsoft.pl/Rozwiazania/Oferta-akademicka/Konkurs, 3.10.2014)

OPUS, SONATA i PRELUDIUM

40 mln PLN przeznaczyło Narodowe Centrum Nauki na finansowanie projektów badawczych, które wygrają w ósmej edycji konkursów: OPUS, SONATA i PRELUDIUM. Wnioski w każdym z trzech konkursów można składać do 15 grudnia br.

PRELUDIUM to konkurs skierowany do osób rozpoczynających karierę naukową, które nie uzyskały jeszcze stopnia naukowego doktora. Na realizację konkursu przeznaczono kwotę 30 mln PLN. Okres realizacji badań nie może przekraczać 12 miesięcy, a wysokość finansowania pojedynczego projektu musi mieścić się w przedziale od 50 do 150 tys. PLN.

Drugim z ogłoszonych konkursów jest SONATA, w której wnioskodawcą może być badacz ze stopniem naukowym doktora, uzyskanym nie wcześniej niż 5 lat przed datą złożenia wniosku. Do konkursu zakwalifikowane będą projekty badawcze, których okres realizacji wyniesie najmniej 12 miesięcy i nie przekroczy 36 miesięcy. Naukowcy w ramach konkursu mogą wnioskować o zakup aparatury naukowo-badawczej, która pomoże stworzyć unikatowy warsztat naukowy. Wśród wnioskodawców SONATY zostanie rozdysponowane 30 mln PLN.

Z kolei w konkursie OPUS udział może wziąć każdy badacz, niezależnie od posiadanego stopnia, dorobku czy doświadczenia naukowego. W ramach konkursu OPUS finansowany może być również zakup lub wytworzenie aparatury badawczej niezbędnej do przeprowadzenia badań. Na badania realizowane w ramach tego konkursu Centrum przeznaczyło 180 mln PLN.

Rozstrzygnięcie konkursów i ogłoszenie wyników nastąpi najpóźniej 15 czerwca 2015 r. Szczegółowe informacje na temat konkursów dostępne są na stronie: www.ncn.gov.pl (em)

Dokończenie na stronie 855