



Reduction of VOC, as the product of incomplete combustion, using catalytic tools inside a cereal straw fuelled batch-fired boiler

Michał JANICKI¹

¹ Ove Arup & Partners International Ltd. Sp z o.o. Oddział w Polsce, ul Królewska 16, 00-103 Warszawa, tel. 71 719 68 57, fax.71 719 68 55 e-mail: michal.janicki@arup.com

Abstract

In terms of low-emission technology in energy production, for many years power industry has been obliged to implement environment-friendly solutions. The national legislation punishes severely those entities that disregard the ecological standards. High power energy units are the centre of attention for not only various research centres. There are many entities created just to monitor the quality of energy units, along with the quality of fuel designed to be the energy source. Low VOC emission is the most affecting factor when it comes to air quality in heating season. That is why the low-power boilers should be the primary target for implementation of innovative low-emission technologies for energy production.

This article presents the results of research in VOC reduction in commonly used batch-fired boilers. It describes the thermal decomposition for all the stages: initial, proper and post combustion. The catalytic element put in the post combustion zone was a ceramic plate, available for batch production. The results showed that using cereal straw as fuel leads to 43% reduction of the hydrocarbon product of incomplete combustion.

Keywords: bath-fired boiler, straw combustion, catalytic post combustion, VOC reduction, technical and elementary straw analysis, high-temperature ceramics, boiler thermal disposition

Streszczenie

Redukcja ilości LZO jako produktów niepełnego spalania za pomocą elementów katalitycznych zaimplementowanych wewnątrz kotła wsadowego na słomę zbożową

W zakresie wykorzystania niskoemisyjnych technik wytwarzania energii, energetyka zawodowa od wielu lat zobowiązana jest do implementacji rozwiązań minimalizujących negatywny wpływ na środowisko. Prawodawstwo krajowe w sposób surowy traktuje podmioty niespełniające normy ekologiczne. Jednostki energetyczne o wysokiej mocy są obiektem zainteresowań nie tylko ośrodków badawczych, ale również podmiotów powołanych w celu monitorowania stanu jakości jednostek, jak również jakości paliwa przygotowywanego na cele energetyczne. W sezonie grzewczym, największy wpływ na jakość powietrza atmosferycznego ma wpływ niska emisja. To właśnie kotły małej mocy winny stać się obiektem szczególnej uwagi i implementacji innowacyjnych rozwiązań niskoemisyjnych technik wytwarzania energii.

W artykule przedstawiono wyniki pracy badawczej, polegającej na ograniczeniu emisji LZO w powszechnie stosowanym przez indywidualnych odbiorców kotle wsadowym. Scharakteryzowano rozkład termiczny w kotle wyodrębniając okres rozpalania, spalania właściwego oraz końcowego dopalania materiału. Jako element katalityczny, użyto kształtkę ceramiczną w rejonie strefy dopalania, możliwą do seryjnej produkcji. Efektem pracy było zmniejszenie węglowodorowych produktów niepełnego spalania o 43% przy spalaniu słomy zbożowej.

Słowa kluczowe: kocioł wsadowy, spalanie słomy, katalityczne dopalanie, redukcja stężeń LZO, analiza techniczna i elementarna słomy, ceramika wysokotemperaturowa, rozkład termiczny kotła

1. Wprowadzenie

W produkcji rolnej corocznie wytwarzane są znaczne zasoby biomasy, głównie w związku z produkcją zbóż, rzepaku i roślin strączkowych oraz okopowych (ziemniaki, buraki). Szczególnie interesującym surowcem z punktu widzenia energetycznego jest słoma. W strukturze produkcji słomy w Polsce dominuje słoma zbożowa,

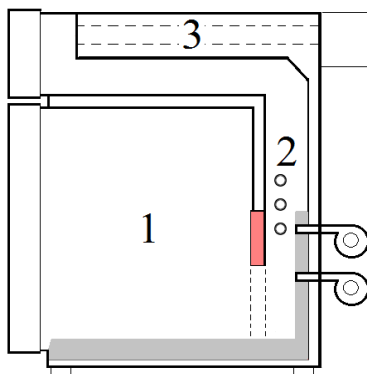
stanowiąca 92,6%, pozostałą część stanowi słoma roślin oleistych (np. rzepak) - 5,1% i roślin strączkowych - 2,3% [1]. Na produkcję biomasy wpływa wiele czynników. Do najważniejszych należy zaliczyć: powierzchnię uprawy roślin – których produktem ubocznym jest słoma, plony oraz udziały ziarno-słoma, gatunek rośliny, odmiana, intensywność zabiegów agrarnych oraz komplikacje związane z nawożeniem i ochroną roślin, itp. [2]. Wszelkie zabiegi pielęgnacji gleby stanowią jeden z trwałych elementów polityki rolnej i nie można nie uwzględnić ich przy szacowaniu ilości biomasy możliwej do wykorzystania na cele energetyczne. Powinna być zachowana określona proporcja między zasobami słomy, które bez szkody dla jakości gleby i przyszłych plonów można przeznaczyć na cele energetyczne. Należy pamiętać również, że słoma w coraz to mniejszym stopniu, tradycyjnie jest wykorzystywana jako ściółka w ściółkowej technologii chowu zwierząt-bydła i trzody chlewnej. Tak więc zwiększa się potencjał surowca, niejednokrotnie niszczonego przez spalanie pokosu słomy na polu, możliwego do wykorzystania w energetyce ciepłej.

Słoma zbożowa stanowi odpad rolniczy, mający w ostatnich latach coraz to mniejsze zastosowanie, z powodu zmniejszającego się pogłowia bydła i trzody chlewnej. Odpad ten może być wykorzystywany w lokalnych gminnych kotłowniach [3]. Jest to najbardziej optymalny sposób wykorzystania słomy, jako surowca energetycznego, zgodny z zapisami Polityki energetycznej Polski do 2030r. [4], zakładający stopniowy wzrost udziału odnawialnych źródeł energii w finalnym zużyciu energii (do 15% w 2020 roku), jak również standardów obowiązujących w Unii Europejskiej. Sposobem na dotrzymanie założeń zarówno wspomnianej Polityki energetycznej Polski jak i Pakietu energetycznego, przyjętego przez UE w 2007 roku, jest wprowadzenie innowacyjnych technologii energetycznych zarówno w zakresie modernizacji istniejących, jak również budowy nowych jednostek energetycznych. Modernizacja istniejących jednostek ma na celu zmniejszenie emisji zanieczyszczeń do powietrza przy jednoczesnej poprawie sprawności kotłów. Osiągnięcie powyższego jest możliwe, poprzez [5] rozwiązania techniczne, polegające w głównej mierze na modyfikacji w sposobie doprowadzenia i rozprawdzenia powietrza, ewentualnego zastosowania recyrkulacji spalin oraz zmian konstrukcyjnych kotłów.

2. Charakterystyka badanego obiektu

Kocioł wodny EKOPAL RM 30 o mocy nominalnej 100 kW [6], jest kotłem stalowym z dolnym spalaniem w części objętości złoża. Jednostka składa się z (rys. 2.1.):

- komory paleniskowej - wykonanej ze stali kotłowej oraz płyty żarobetonowej umiejscowionej w dolnej części komory,
- strefy dopalania, zlokalizowanej w tylnej części kotła i częściowo wyłożonej szamotem,
- rurowego wymiennika ciepła zlokalizowanego w górnej części kotła.



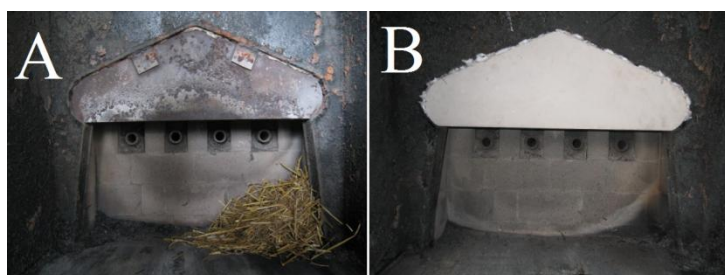
Rys. 2.1. Schematyczny przekrój poprzeczny kotła RM 30, gdzie: 1- komora paleniskowa, 2 – strefa dopalania, 3 – poziomy wymiennik ciepła.

Do komory załadowniczej wprowadzane są bele słomy, gdzie następuje odgazowanie i spalanie. W kolejnej przestrzeni, przy udziale powietrza wtórnego, następuje dopalanie frakcji palnych. Sterowanie pracą kotła następuje za pomocą układu regulacji podawanego powietrza. W tylnej części jednostki znajdują się wentylatory zaopatrzone w falowniki służące do zmiany ilości doprowadzanego powietrza. Powietrze pierwotne rozdzielane jest na: strumień główny, podawany przeciwpłądowo w kierunku komory oraz strumienie boczne. Powyżej strefy powietrza pierwotnego znajduje się tzw. strefa „wygrzana”, gdzie strumień powietrza wtórnego

doprowadzany jest za pomocą szeregu dysz, wprowadzających prostopadle strumień powietrza wtórnego w stosunku do przepływu gazów w kotle. Następnie dopalone gorące gazy kierowane są do rurowego poziomego wymiennika ciepła, gdzie następuje schłodzenie gazów. Rozpalenie kotła przeprowadza się ręcznie poprzez króciec znajdujący się w bocznej, dolnej, tylnej części kotła.

3. Kształtka ceramiczna

Rejon implementacji kształtki ceramicznej, jest przestrzenią charakteryzującą się wysoką temperaturą, jak również jej znaczną i dynamiczną zmiennością w ramach pojedynczego cyklu spalania wsadu. Ze względu na amplitudę temperatury, kształtka została uzbrojona włóknami stalowymi. Element został wykonany z betonu, odpornego na wysokie temperatury (maksymalna temperatura pracy przewidziana dla kształtki to 1500°C), o składzie chemicznym: $\text{Al}_2\text{O}_3 > 50\%$, $\text{CaO } 2,8\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 1,0\%$. W oparciu o analizę Value Engineering określono „serce” (kształtkę ceramiczną) jako element katalityczny I stopnia, możliwy do zastosowania przy wprowadzeniu kotła do produkcji seryjnej (rys.3.1.).



Rys. 3.1. Widok przesmyku pomiędzy komorą spalania i dopalania, gdzie: A – kształtka stalowa, wykonana z gatunku stali chromowo-molibdenowej, B – kształtka ceramiczna.

4. Analiza paliwa

Jako wsad od kotła zastosowano słomę zbożową (żółtą) w kostkach o wymiarach 0,4/0,4/0,9m w ilości 6 sztuk / wsad. W zależności od testu, masa wsadu mieściła się w przedziale 37–50 kg, co wynikało ze znacznej różnicy w gęstości kostek, ale również ich wilgotności (5,14 - 9,40 %). Różnica w masie paliwa przekładała się również na czas spalania wsadu, który wahał się w granicach 45-75 minut.

Do analizy właściwości fizyko-chemicznych analizowanych paliw pobrano 8 próbek słomy z różnych 8 kostek. Próbki mechanicznie rozdrobniono i wymieszano, by metodą ćwiartowania wyodrębnić próbkę reprezentatywną, którą poddano analizie.

W ramach analizy technicznej oznaczono:

- zawartość wilgoci, metodą suszarkową, polegającą na suszeniu próbki w temperaturze 105 – 110°C do stałej masy;
- zawartość popiołu, metodą powolnego spopielenia, polegającą na całkowitym spalaniu i wyprażeniu próbki w piecu ogrzewanym do temperatury 815°C;
- zawartość części lotnych, metodą polegającą na ogrzewaniu próbki bez dostępu powietrza, w ściśle określony sposób, w piecu ogrzewanym do temperatury 850°C;
- ciepło spalania metodą spalania w bombie kalorymetrycznej i obliczanie wartości opałowej wg PN-ISO 1928:2002;
- zawartość pierwiastków C, H, N, S; za pomocą analizatora automatycznego TruSpec CHNS, metodą spalania w wysokiej temperaturze;
- w gazach wydzielonych w bombie kalorymetrycznej po spalaniu paliwa (po zaabsorbowaniu w roztworach pochłaniających), oznaczono chlorki metodą chromatografii jonowej.

Wyniki zestawiono w tabeli 4.1.

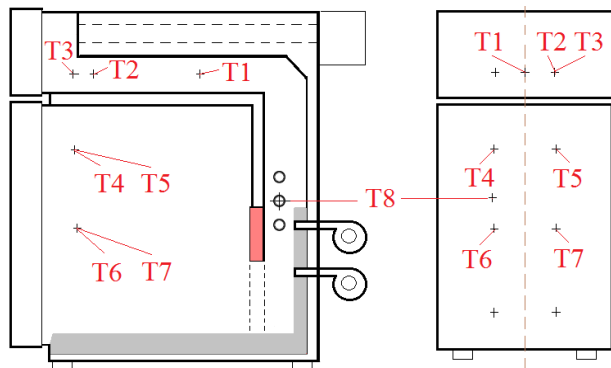
Tabela 4.1. Analiza techniczna i elementarna stosowanego paliwa.

Lp.	Parametr	Oznaczenie	Jednostka	Wartość
Analiza techniczna				
1.	Zawartość wilgoci	W^a	%	8,09
2.	Zawartość popiołu	A^a A^d	%	5,74 2,24
3.	Zawartość części lotnych	V^a V^{daf}	%	67,79 78,67
4.	Ciepło spalania	Q_s^a	kJ/kg	17.000
5.	Wartość opałowa	Q_i^a	kJ/kg	15.567
Analiza elementarna				
6.	Zawartość węgla	C^a C^{daf}	%	42,43 49,24
7.	Zawartość wodoru	H^a H^{daf}	%	5,66 6,57
8.	Zawartość azotu	N^a N^{daf}	%	0,898 1,042
9.	Zawartość siarki całkowitej	S_t^a S_t^d	%	0,05 0,06
10.	Zawartość chloru	Cl_2	%	0,029

5. Metodyka

Pomiar rozkładu temperatury w kotle

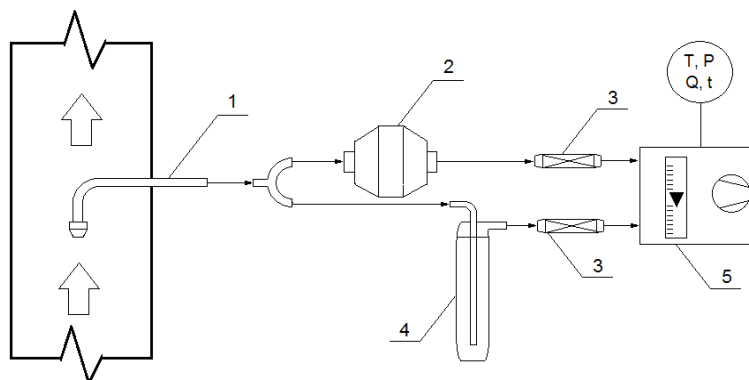
Konfiguracja systemu pomiaru temperatury ma charakter gwiazdowy, gdzie centralna pozycja jest przyporządkowana kontrolerowi sygnału, natomiast jednostki funkcjonalne rozłożone są promieniście. W konfiguracji tej określony został sposób przepływu informacji, wyłącznie przez kontroler. Niemożliwe jest przekazanie informacji bezpośrednio pomiędzy lub za pomocą kolejnych jednostek funkcjonalnych. Kontrolerem konfiguracji gwiazdowej systemu pomiaru temperatury jest miernik Tenmars z oprogramowaniem Temp Monitor. Na rysunku 5.1 przedstawiono rozkład punktów pomiarowych poziomu temperatury dla kotła RM30. Punkty pomiarowe T1-T3 zlokalizowano w kolektorze dolotowym do wymiennika rurowego, T4-T7 usytuowano w komorze załadunkowej na głębokości 15 cm od strony drzwi, rozmieszczając je symetrycznie. W strefie dopalania, na głębokości 30 cm od ścianki przestrzeni, usytuowano punkt T8.



Rys. 5.1. Rozmieszczenie punktów pomiaru temperatury w kotle RM 30.

Pomiar emisji węglowodorów

Pobór prób węglowodorów odbywa się za pomocą układu aspiracyjnego z adsorpcją na węglu aktywnym. Układ ten składa się z [7] sondy aspiracyjnej (1) przymocowanej za pomocą zacisku M64x4, uniemożliwiającego jej przemieszczenie i gwarantującego pobieranie próby w osi przewodu; filtra (2) uniemożliwiającego zatkanie elementów adsorpcyjnych (3) przez zassanie zbyt zapyłonego gazu; płuczki (4) oraz aspiratora (5) z pomiarem temperatury zasysanego gazu, ciśnienia, przepływu gazu oraz czasu. Układ poboru węglowodorów składa się z dwóch ścieżek; pierwsza służy do poboru WWA (ścieżka górna, przedstawiona na rysunku 5.2), natomiast w drugiej oznacza się LZO zaadsorbowane na węglu, a także formaldehyd zaabsorbowany w płuczce. Sterowanie przepływem (prędkością oraz czasem poboru próby) odbywa się za pomocą sterownika aspiratora ASP-II, bądź w sposób ręczny za pomocą dławików i rotametru.



Rys. 5.2. Układ do poboru węglowodorów, gdzie: 1 – sonda aspiracyjna, 2 – filtr, 3 – rurka adsorpcyjna, 4 – płuczka, 5 – aspirator.

Następnie próby zabezpieczone transportowane są do laboratorium celem wykonania desorpcji substancji z rurek za pomocą dwusiarczku węgla i analizy ilościowo-jakościowej lotnych związków organicznych za pomocą chromatografu gazowego Varian 450GC z detektorem płomieniowo - jonizacyjnym i odpowiednimi kolumnami kapilarnymi.

Do wykonania analiz roztworu z płuczki, posłużono się metodami optycznymi (spektrofotometrycznymi). Związki w próbach oznaczono metodą testów kuwetowych firmy Hach-Lange na spektrofotometrze DR 3800 w/w firmy.

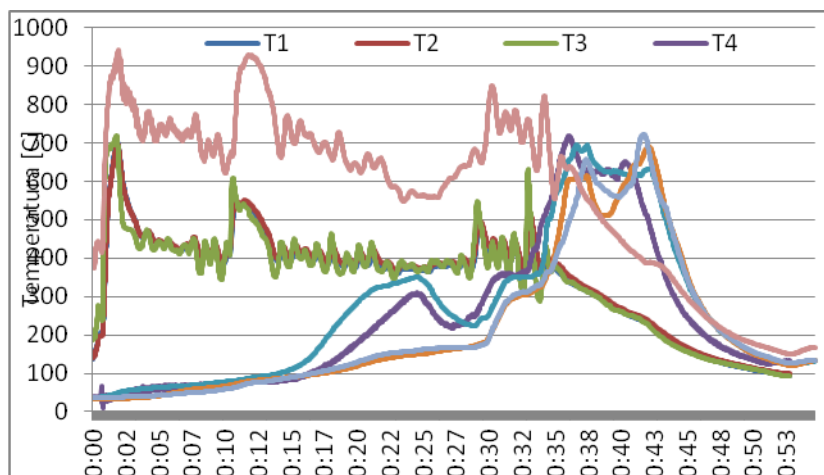
6. Wyniki i dyskusja

Pomiary prowadzono przy emisji uśrednionej CO na poziomie 1865 ppm i O₂ na poziomie 16,8% [6].

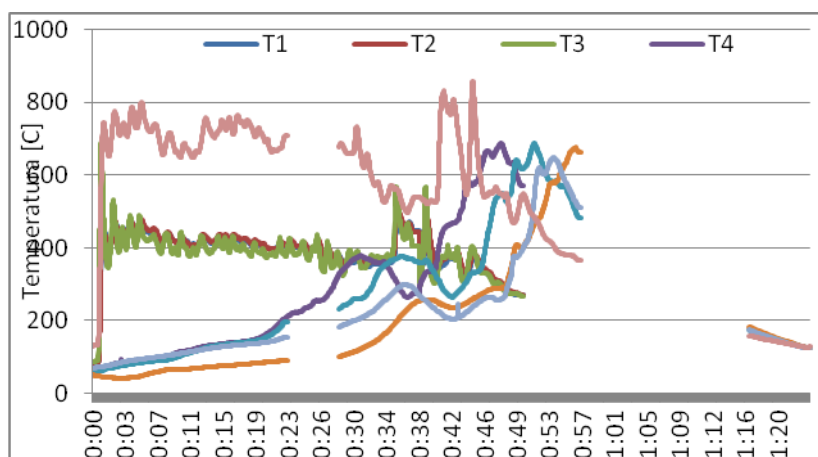
W wyniku przeprowadzonych testów otrzymano szeregi czasowe poziomu temperatury z interwałem próbkowania i rejestracją co 1 sekundę, które dla poszczególnych sesji przedstawiono na rysunkach 6.1 i 6.2.

Rejestrowane wyniki z testu z zastosowaniem serca ceramicznego nie zachowują ciągłości ze względu na konieczność przerywania czasowej rejestracji na skutek czynności organizacyjnych w ramach sesji pomiarowej.

Z przeprowadzonej analizy termicznej widać charakterystykę powolnego wzrostu temperatury w przestrzeni komory, w strefie drzwiczek komory załadowniczej (T4, T5, T6, T7). W okolicy połowy okresu spalania wsadu (ok. 20-30 min.) obserwuje się penetrację płomienia w okolicy drzwiczek i przewał polegający na osadzeniu się materiału palnego z przestrzeni drzwiczek na dnie komory. W tym okresie w komorze rejestruje się temperatury z zakresu 600-700°C. Brak powtarzalności kolejności wzrostu poziomu temperatury w górnej części komory (T4 i T5) w czasie, a następnie w środkowej (T6 i T7), świadczy o nierównomiernym penetrowaniu i wypalaniu części materiału wsadowego, m.in. w wyniku niejednorodności paliwa i jego zmiennej gęstości opisanej wcześniej.



Rys. 6.1. Sesja z wykorzystaniem „serca” stalowego.



Rys. 6.2. Sesja z wykorzystaniem „serca” ceramicznego.

Szereg czasowy poziomu temperatury prowadzony na długości (T1, T2, T3) w kolektorze dolotowym, z przestrzeni dopalania do wymiennika rurowego, charakteryzuje się nieznacznymi różnicami względem siebie. Różnica w odległości pomiędzy T1 i T3 wynosiła 62,0 cm, a maksymalne różnice w rejestrowanych wielkościach sięgały kilkudziesięciu °C.

Pomiary aspiracyjne prowadzono dla każdego testu pomiarowego w dwóch etapach: I – etap pierwszy obejmujący okres od rozpalenia kotła przez ok. 20 minut, II – etap drugi, to okres 20 minutowego poboru próby w drugiej połowie cyklu.

W wyniku przeprowadzonych analiz ilościowo-jakościowych, otrzymano szereg wyników, które zebrano w tabelach 6.1 i 6.2.

Tabela 6.1. Wyniki LZO z sesji pomiarowych.

Substancja	Kształtka stalowa		Kształtka ceramiczna	
	mg/m ³			
	Etap I	Etap II	Etap I	Etap II
n-pentan	1,3	1,51	0,04	2,10
2-propanol	13,3	32,19	0,00	0,00
benzen	30,9	120,45	9,11	83,58
2-butanol	8,5	99,05	3,90	38,60
toluen	0,8	3,30	1,62	0,00
1-butanol	0,3	7,49	0,70	3,12
etylobenzen	1,9	2,33	2,06	0,00
cumene	0,0	0,20	0,00	0,00
propylobenzen	0,0	0,00	0,12	0,08
mesitylene	0,0	3,38	0,31	1,31
<i>p</i> -Cymene, $\mu V/min.$	0,0	1,76	0,57	0,00
Σ ksylenów	0,1	0,12	0,21	0,07
piki niezident	0,0	0,00	0,00	0,00
Σ powierzchni, $\mu V/min.$	0,0	19,90	0,17	2,44
SUMA LZO	57,1	291,7	18,8	131,3

Tabela 6.2. Wyniki oznaczanych związków w roztworach.

Oznaczany związek	Nr testu	Zakres (mg/l)	Kształtka stalowa		Kształtka ceramiczna	
			(mg/l)	(mg)	(mg/l)	(mg)
Formaldehyd	325	0,5 – 10,0	0,042 *	0,0021	0,251 *	0,01255
Chlorki	311	1 – 70,0	0*	0	0*	0
Fluorki	323	0,1 – 2,5	0,048 *	0,0024	0,062 *	0,0031
Azotyny	341	0,015 – 0,6	0,06	0,003	0,082	0,0041
Azotany	340	5 – 35	0,328 *	0,0164	0*	0
Amoniak	304	0,015 – 2,0	0,039	0,00195	0,086	0,0043

(* - poniżej zakresu oznaczalności)

Niezależnie od etapu prowadzonych badań, najwyższe stężenia, zgodnie z badaniami literaturowymi [8] nad różnymi rodzajami biomasy, odnotowano dla benzenu.

7. Podsumowanie

Przeprowadzone testy skłoniły do następujących wyników:

Cykl pomiarowy prowadzony podczas spalania jednego wsadu paliwa podzielono na dwa etapy. Wyniki stężeń z pierwszego etapu prób (pierwsze 20 minut) wykonywanych przy spalaniu zarówno z kształtką ceramiczną jak i

stalową, charakteryzującą się znacznie mniejszymi poziomami w stosunku do etapu drugiego. Opisuje to zjawiska cyklu spalania w kotłach wsadowych, począwszy od etapu rozpalania, właściwego palenia wraz z przeważaniem materiału ułożonego w komorze oraz końcowego dopalania materiału niespalonego – co przedstawiają wykresy szeregów temperatury.

W trakcie tych cykli prowadzono pobór węglowodorów na rurki z substancją sorpcyjną. Z wyników przeprowadzonych analiz wynika, że zastosowanie kształtki ceramicznej spowodowało redukcję wartości LZ0 z pierwszego etapu procesu spalania o niespełna 33% i 45% z etapu drugiego, w stosunku do prób prowadzonych z zastosowaniem „serca” stalowego.

Większość substancji oznaczanych w roztworze pochodzącym z płuczki, charakteryzowała się poziomami stężeń poniżej zakresu oznaczalności, bądź w jego dolnym zakresie. Stężenia w cyklu pomiarowym, prowadzonym z zastosowaniem kształtki ceramicznej, odnotowano na poziomie nieznacznie wyższym w stosunku do wartości z cyklu z kształtką stalową.

„Wykonano w ramach realizacji projektu NR14-0016-10 finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju”

Literatura

1. Folta M., Kowalczyk K., Janicki M.: Analiza możliwości pozyskania biomasy pod kątem energetycznego jej wykorzystania w ciepłownictwie dla gminy Świerzawa. Jelenia Góra, Czerwiec 2003r. Maszynopis.
2. Janicki M.: Potencjał energetyczny biomasy na tle innych nośników energii w Polsce. Materiały z II Międzynarodowej Konferencji „Nauka i Technika w Ochronie Środowiska”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Jelenia Góra 2005r.
3. Janicka A., Janicki M.: Zmienność potencjału energetycznego słomy w latach 1998-2009. Ekopartner, 5 (223) maj 2010r.
4. Polityka energetyczna Polski do 2030 roku. Ministerstwo Gospodarki. Warszawa, 2009r. Załącznik do uchwały nr 202/2009 Rady Ministrów z dnia 10 listopada 2009 r.
5. Wiśniewski M.: Modernizacja kotła WR-25 sprzyjająca spalaniu paliw odnawialnych i mieszanek ekologicznych –I., *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, vol. 11 (2009), Issue 3, s. 75-84.
6. Stelmach S., Pikoń K., i inni: Współczesne problemy energetyki. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*. Gliwice 2013r.
7. Janicka A., Sroka Z. J., Walkowiak W. W.: The analysis of diesel engine performance equipped with inner catalyst. *Silniki Spalinowe*. 2011, vol 3, s. 1-5.
8. Olsson M. (2006). Residential biomass combustion – emissions of organic compounds to air from wood pellets and other new alternatives. Thesis for degree of doctor of philosophy, *Chalmers University of Technology*, Göteborg, Sweden 2006.