

WOJCIECH MOROŃ*
WOJCIECH KALINOWSKI**
WIESŁAW RYBAK***

Oddziaływanie aktywnego tlenu wapnia na szybkość procesu pirolizy paliw alternatywnych

Proces odgazowania odpadów zawierających części palne jest uzależniony od własności fizykochemicznych odpadów oraz warunków prowadzenia procesu odgazowania, tj. czasu, temperatury i atmosfery gazowej. Obecność innych składników procesowych w mieszaninie odpadów z kalcynatem może także oddziaływać na intensywność procesu oraz skład produktów rozkładu. W artykule przedstawiono wyniki badań nad oddziaływaniem aktywnego tlenu wapnia na szybkość procesu odgazowania oraz skład produktów rozkładu termicznego.

1. Wprowadzenie

Potrzeba zmniejszania ilości odpadów składowanych na wysypiskach oraz poszukiwania tańszych nośników energii powodują wzrost zainteresowania energetycznym wykorzystaniem różnego rodzaju odpadów. Bezpośrednie spalanie odpadów w tzw. zimnym końcu pieca cementowego, w suchej metodzie wypalania klinkieru cementowego, zwłaszcza w układach nieposiadających osobnych dekarbonizatorów, może prowadzić do zakłóceń w procesie wypalania klinkieru oraz zwiększenia emisji składników szkodliwych.

W ramach działalności statutowej IMMB Opole (aktualnie Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych O/IMPiŚ) podjęto prace nad konstrukcją reaktora do pirolizy odpadów, który docelowo mógłby zostać wykorzystany jako bezodpadowy generator paliwa gazowego na potrzeby procesu wypalania klinkieru [1]. Sprzyjające warunki termiczne i surowcowe panujące w wymienniku cyklonowym pozwalają na zainicjowanie procesu pirolizy z wy-

*Dr inż., Politechnika Wroclawska.

**Dr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych, Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska w Opolu.

***Prof. dr hab. inż., Politechnika Wroclawska.

korzystaniem istniejących źródeł ciepła, tj. gorących spalin opuszczających walczyk pieca lub entalpii gorącej, częściowo skalcynowanej mieszaniny surowcowej. W dolnej części wymiennika cyklonowego oraz tzw. dekarbonizatorze następuje termiczny rozkład węglanów, wchodzących w skład zestawu surowcowego. Prowadzenie pirolizy odpadów w tej strefie wymiennika wymaga uwzględnienia wpływu na ten proces częściowo skalcynowanej mączki wapiennej.

2. Cel i zakres badań

Celem badań było wyznaczenie mechanizmu odgazowania odpadów palnych w obecności mączki wapiennej o zróżnicowanym stopniu dekarbonizacji. Procesowi odgazowania poddano palne odpady stosowane jako paliwo alternatywne w kalcynatorach w suchej metodzie wypalania klinkieru [2]. Charakterystyka techniczna paliwa w stanie analitycznym przedstawiała się następująco:

- rodzaj paliwa: paliwo alternatywne typu PASR;
- zawartość wilgoci: $W^a - 0,8 \%$;
- zawartość popiołu: $A^a - 14,5 \%$;
- ciepło spalania: $Q^a - 26745 \text{ kJ/kg}$;
- zawartość części lotnych: $V^a - 70,0 \%$.

Mączkę wapienną pobrano bezpośrednio z przemysłowej linii produkcyjnej, pracującej według suchej metody produkcji, wyposażonej w 4-stopniowy wymiennik cyklonowy oraz kalcynator typu AS (*air separate*) z oddzielnym doprowadzeniem powietrza do spalania.

Próbki mączki wapiennej pobrano z dwóch miejsc:

- wlotu do wymiennika – nadawa pieca (NAD), strata prażenia – 36,9%;
- wlotu do pieca – materiał po kalcynatorze (WYMA); strata prażenia – 12,5%.

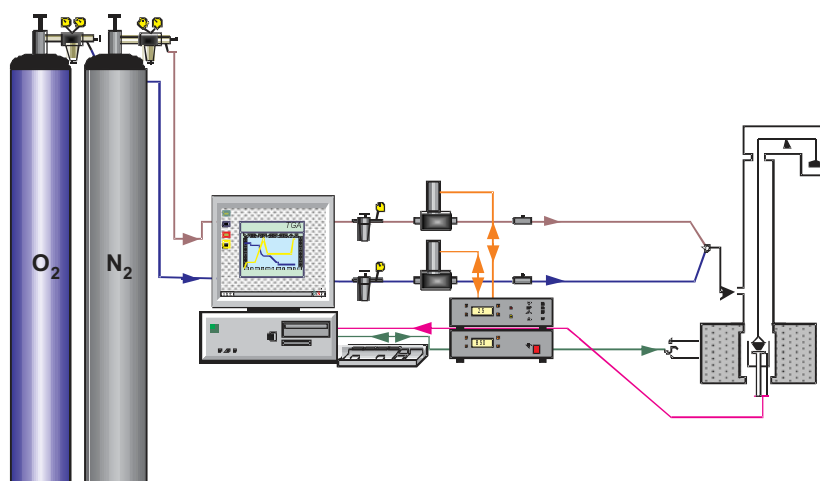
Podczas odgazowania w warunkach laboratoryjnych odpad był mieszany z kalcynatem (mąka surowcowa) w różnych proporcjach. Proporcje udziału maki surowcowej do paliwa w badanych próbkach wynikały z docelowego przeznaczenia badanej technologii i wiązały się z zapotrzebowaniem ciepła do inicjacji procesu odgazowania.

Program badań zakładał wykonanie następujących oznaczeń i analiz odpadów, kalcynatów i ich mieszanin z kalcynatem:

- własności fizykochemiczne;
- piroliza;
- skład produktów pirolizy;
- kinetyka odgazowania części lotnych i spalania pozostałości koksowej.

3. Opis badań

Do badań zastosowano analizę termogravimetryczną (TGA) przedstawioną schematycznie na ryc. 1. Stanowisko to składa się z pionowego pieca, w którym umieszczana jest próbka paliwa. Próbka jest ogrzewana od temperatury początkowej do końcowej, według zadanej procedury grzania. Równocześnie rejestrowana jest zmiana masy próbki, na skutek jej reagowania, oraz prowadzona jest analiza składu spalin za pomocą automatycznych analizatorów Enotec Oxitec 5000, Temet Gaset Dx-4000 (FTIR) oraz Bernath Atomic Model 3006 (FID).



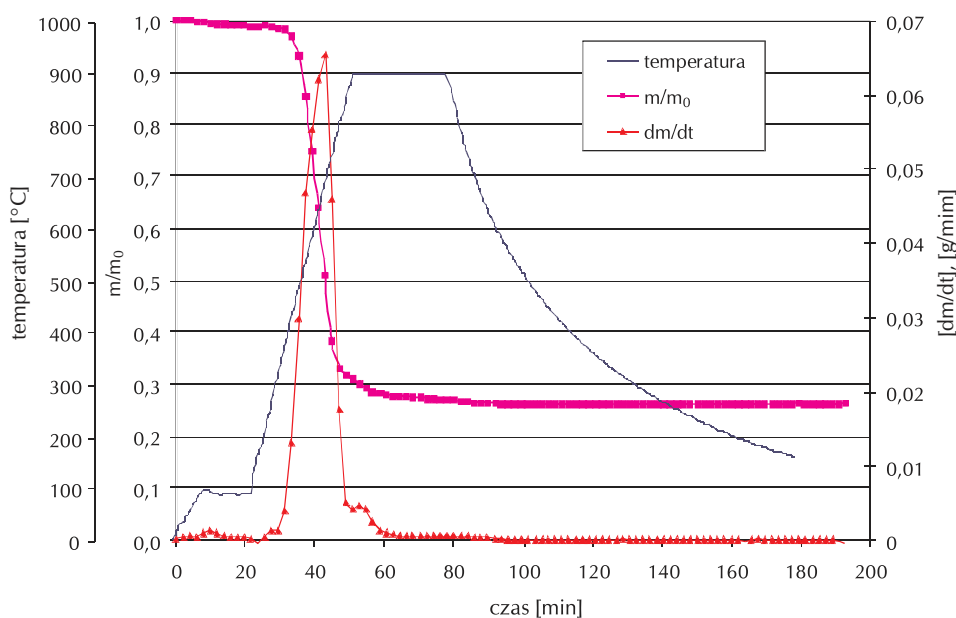
Ryc. 1. Schemat stanowiska termowagi TGA

Atmosfera pieca jest kontrolowana i regulowana w zależności od etapu prowadzonego badania. Zarejestrowane zmiany masy próbki w funkcji czasu lub temperatury grzania umożliwiły wyznaczenie szybkości wydzielania części lotnych i wypalenie pozostałości koksowej. Oznaczenie szybkości wydzielania części lotnych zostało przeprowadzone w atmosferze obojętnej (100% azotu).

4. Wyniki badań

Przebiegi zmian ubytku masy [m/m_0], szybkości wydzielania części lotnych [dm/dt] oraz zmian temperatury pieca w funkcji czasu odgazowania przedstawiają ryc. 2–4.

Na rycinie 2 pokazano zmianę masy próbki odpadu podczas odgazowania. W zależności od temperatury procesu pirolizy następuje odgazowanie różnych składników części lotnych.

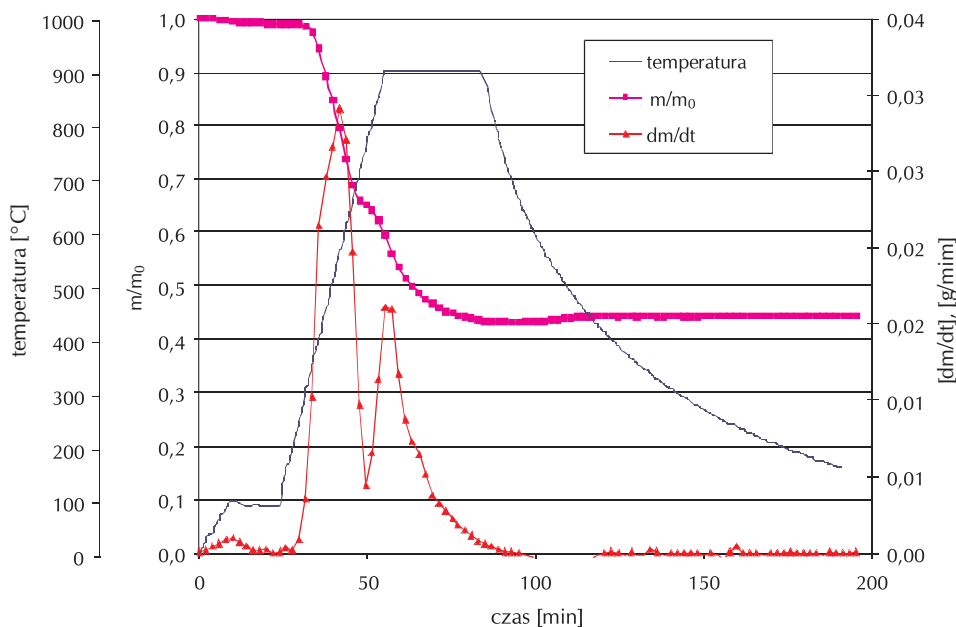


Ryc. 2. Ubytek masy [m/m_0], szybkości wydzielania części lotnych [dm/dt] oraz zmian temperatury w funkcji czasu pirolizy samego odpadu

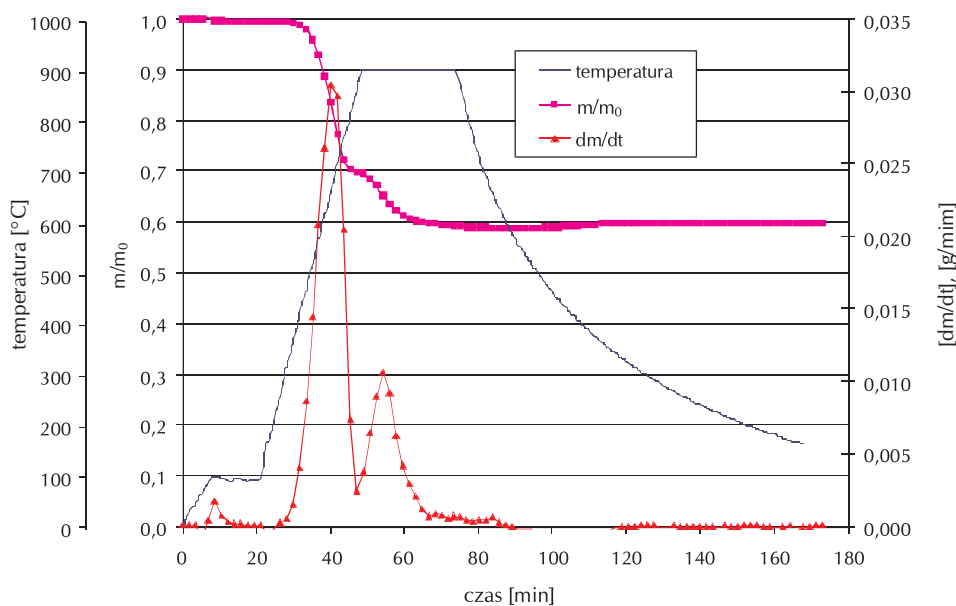
W temperaturze 107°C następuje odparowanie wilgoci zawartej w paliwie wyjściowym. Odgazowanie części lotnych rozpoczyna się w temperaturze około 300°C i kończy w temperaturze 900°C . Maksimum szybkości odgazowania części lotnych występuje w temperaturze około 650°C , z szybkością $0,065\text{g/min}$.

Wprowadzenie dodatku mieszaniny surowcowej powoduje zmianę mechanizmu odgazowania. Na rycinach 3 i 4 przedstawiono przebiegi odgazowania próbek mieszanin odpadu z dodatkiem częściowo skalcynowanej mąki surowcowej; proces odgazowania odbywa się dwuetapowo. W pierwszym etapie następuje odgazowanie odpadu, w drugim – rozkład termiczny kalcynatu (pojawienie się drugiego pików na wykresie).

Ponieważ zakres temperaturowy odpowiada procesowi dekarbonizacji surowca w procesie przygotowania materiału do wypalania w piecu obrotowym, pojawienie się drugiego pików ma związek z wydzielaniem się CO_2 , pochodzącym z termicznego rozkładu węglanów zawartych w mące surowcowej. Nie obserwuje się wpływu dodatku na zakres temperatur procesu odgazowania odpadu. Obniża się jednak szybkość odgazowania odpadu z wartości ok. $0,065\text{g/min}$ (odpowiadającej samemu odpadowi), do wartości ok. $0,03\text{g/min}$ dla mieszaniny odpadu z mąką surowcową.



Ryc. 3. Ubytek masy [m/m_0], szybkości wydzielania części lotnych [dm/dt] oraz zmian temperatury w funkcji czasu pirolizy mieszaniny odpad+NAD



Ryc. 4. Ubytek masy [m/m_0] i szybkości wydzielania części lotnych [dm/dt] oraz zmian temperatury w funkcji czasu pirolizy mieszaniny odpad+WYMA

Szybkość reakcji odgazowania można opisać zależnością Arrheniusa:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{R \cdot T}},$$

gdzie:

k – stała szybkości reakcji [min⁻¹],

k_0 – współczynnik przedeksponencjalny [min⁻¹],

E – energia aktywacji [J/mol],

R – uniwersalna stała gazowa [J/kmolK],

T – temperatura [K].

W tabeli 1 przedstawiono wartości stałych kinetycznych i szybkości procesu odgazowania badanych prób.

T a b e l a 1

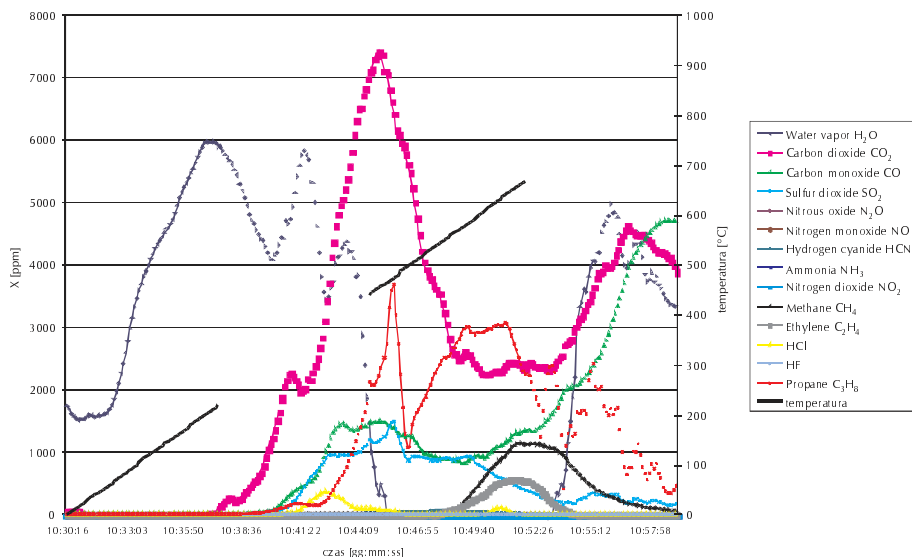
Parametry kinetyki wydzielania części lotnych

Próba	k_0 [1/min]	E [J/mol]	Szybkość odgazowania, 1/min [1000K]
Odpad	120	42 750	0,6281
Odpad + NAD	98	41 268	0,6150
Odpad + WYMA	68	41 238	0,4281

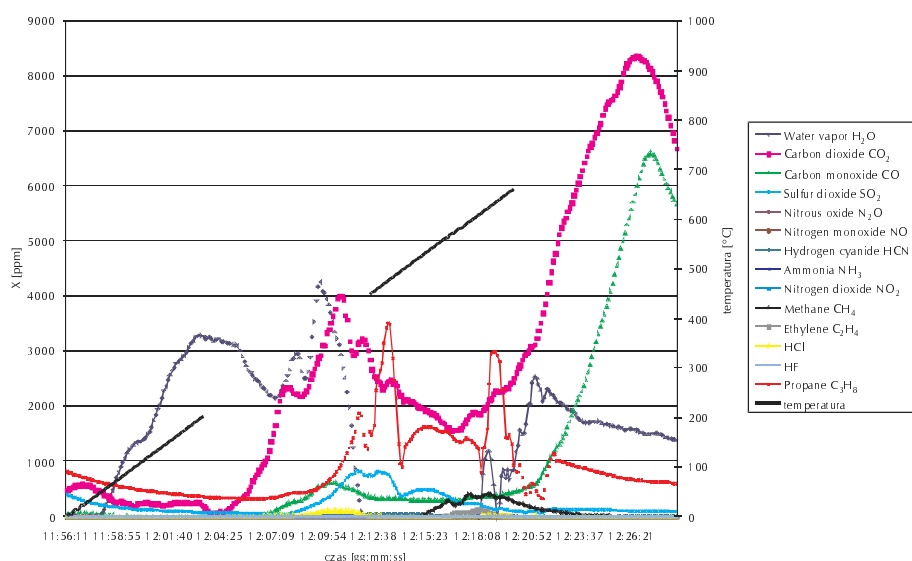
Z tabeli 1 wynika, że dodatek mąki wapiennej do odpadu powoduje obniżenie szybkości procesu odgazowania odpadu. Z zestawienia wynika ponadto, że szybkość ta maleje ze wzrostem stopnia kalcynacji mączki wapiennej. Wskazuje to na zmniejszanie się intensywności odgazowania odpadu z dodatkiem mąki surowcowej, pochodzącej z dolnych cyklonów wymiennika.

Szybkość termicznego rozkładu węglanów jest znacznie większa niż szybkość nagrzewania materiału, a więc proces wymiany ciepła ma znaczenie decydujące dla szybkości reakcji. Jednocześnie warto zauważyć, że węglany magnezu ulegają rozkładowi w niższym zakresie temperatur niż węglany wapnia i wymagają znacznie mniej energii cieplnej. Próbkę materiału z dolnych partii wymiennika cyklonowego są już częściowo zdekarbonizowane, a zatem do rozkładu węglanów wymagają wyższych temperatur, co przy stałej prędkości nagrzewania pieca wymaga dłuższego czasu nagrzewania.

Na rycinach 5–6 przedstawiono skład wydzielanych substancji gazowych podczas procesu odgazowania odpadu i jego mieszanin z kalcynatem. Profil zmian składu wydzielonego CO₂ wskazuje na wyraźne przesunięcie piku CO₂ w stosunku do temperatury, przy zbliżonym czasie nagrzewania. Ma to związek z rozkładem węglanów, które mogą wystąpić w próbce odpadu (ryc. 5) i występują wyraźnie w mieszaninie odpadu z kalcynatem (ryc. 6). W obecności kalcynatu zwraca uwagę zmniejszenie stężenia wydzielanego CO. Przy stałej masie próbek poddawanych pirolizie ma to związek z mniejszym udziałem odpadu w mieszaninie.

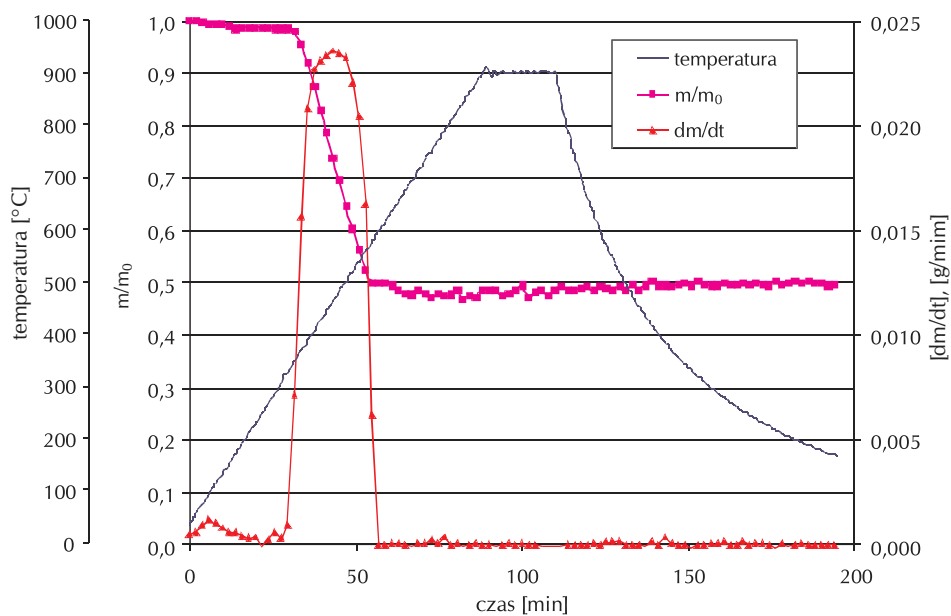


Ryc. 5. Charakterystyka części lotnych w czasie – odpad

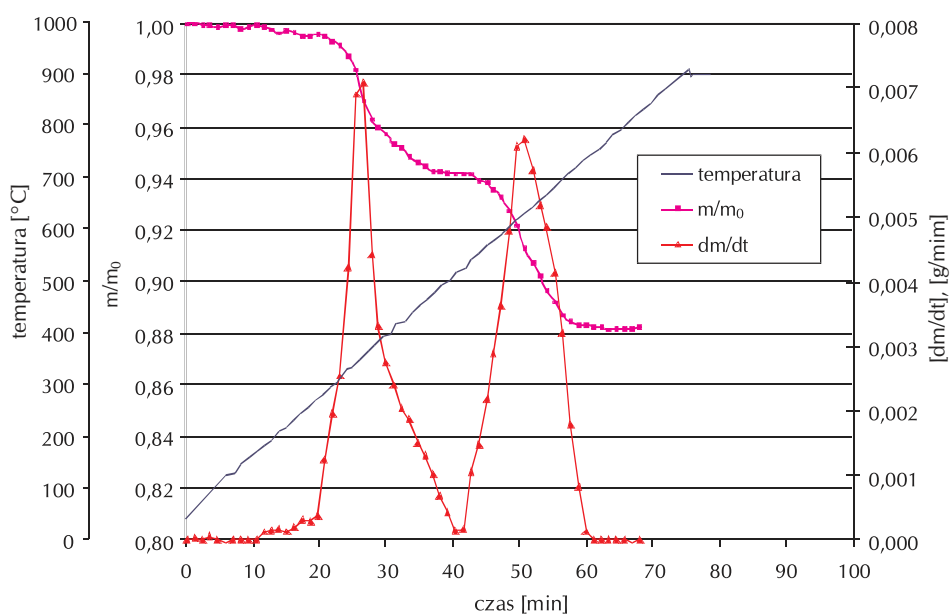


Ryc. 6. Charakterystyka części lotnych w czasie – odpad + NAD

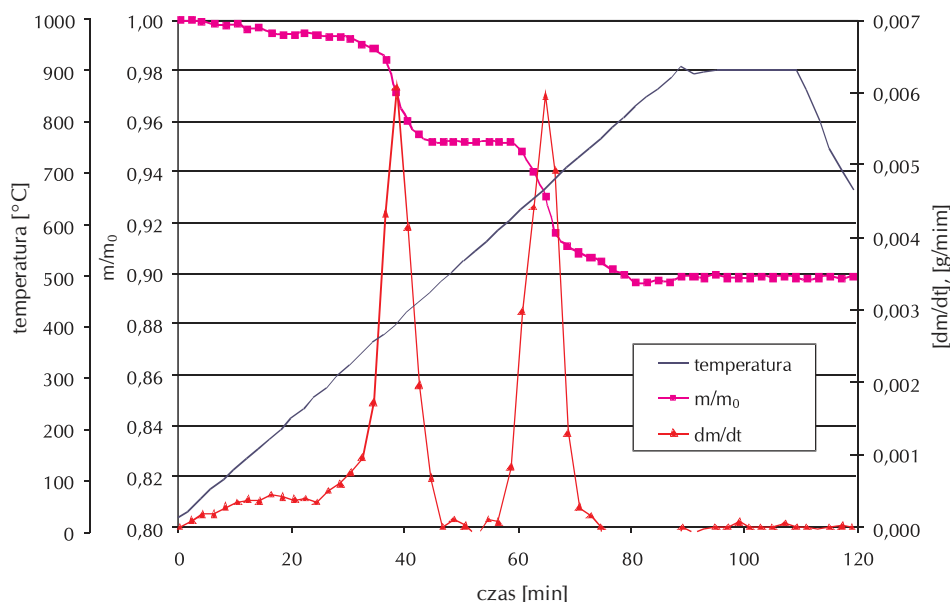
Przedmiotem badań było również oznaczenie szybkości spalania pozostałości koksowej z procesu pirolizy oraz wpływu na tę szybkość dodatku kalcynatu. W celu wyznaczenia parametrów spalania koksu i stałych kinetycznych dla warunków nieizotermicznych prowadzono nagrzewanie badanych próbek koksu z szybkością 10°C/s w atmosferze utleniającej ($93\%_{\text{vol}} \text{N}_2$ i $7\%_{\text{vol}} \text{O}_2$). Wyniki badań spalania pozostałości koksowej z odgazowanych próbek przedstawiono na ryc. 7–9.



Ryc. 7. Wypalenie pozostałości koksowej, próbka: odpad



Ryc. 8. Wypalenie pozostałości koksowej, próbka: odpad + NAD



Ryc. 9. Wypalanie pozostałości koksowej, próbka: odpad + WYMA

Wypalanie pozostałości koksowej samego odpadu (ryc. 7) wykazuje jednoetapowy ubytek masy, którego maksymalna szybkość wynosi ok. 0,024 g/min. Inny charakter mają wykresy wypalania pozostałości koksowej dla próbek mieszanin pozostałości koksowej odpadu z mąką wapienną: podobnie jak w badaniach kinetyki odgazowania odpadów z udziałem maki wapiennej obserwuje się występowanie dwuetapowego procesu wypalania ziarn pozostałości koksowej. W zakresie temperatur 250–550°C zmiana ubytku wiąże się ze spalaniem części palnych odpadu. W temperaturach powyżej 550°C obserwuje się także ubytek masy próbki mieszaniny odpadu z kalcynatem (uwalnianie składników gazowych). Należy wykluczyć kalcynację dodatku, ponieważ mieszanina ta była już poddana nagrzewaniu podczas procesu odgazowania do temperatury 900°C. Jeśli by rozważać przypadek niecałkowitej dekarbonizacji mąki w procesie odgazowania, to zaobserwowany zakres temperatur nie odpowiada procesowi dekarbonizacji. Prawdopodobną przyczyną takiego zachowania się koks może być rozkład hydratów, utworzonych w wyniku związania wilgoci z powietrza przez aktywny tlenek wapnia lub rozkład termiczny związków utworzonych w wyniku kontaktu koks z utleniaczem z otoczenia. Do wyjaśnienia tego zjawiska potrzebne są dodatkowe badania.

W tabeli 2 przedstawiono wartości stałych kinetycznych i szybkości spalania pozostałości koksowej badanych próbek.

T a b e l a 2

Stale szybkości wypalenia badanego węgla

Próba	ko [1/min]		E [J/mol]		Szybkość spalania, 1/min [1000K]	
	I	II	I	II	I	II
Odpad	701		66939		0,1871	
Odpad + NAD	10,63	0,04	51 390	20 334	0,0192	0,0032
Odpad + WYM A	0,06	0,07	36 308	29 451	0,0069	0,0020

Kolumny oznaczone jako I, II odnoszą się do poszczególnych etapów procesu. Z tabeli 2 wynika, że dodatek mączki wapiennej powoduje obniżenie szybkości wypalenia ziarn pozostałości koksowej.

5. Posumowanie

Przeprowadzone badania pirolizy paliw alternatywnych w warunkach laboratoryjnych pokazały, że obecność mączki wapiennej silnie oddziałuje zarówno na proces wydzielania części lotnych, jak i spalania pozostałości koksowej po odgazowaniu. W badaniach zaobserwowano wyraźne zmniejszenie się pod wpływem obecności kalcynatu szybkości reakcji odgazowania i spalania ziarn pozostałości koksowej odpadu. Wynika to z silnie endotermicznego efektu dekarbonizacji węglanów. W rzeczywistym procesie technologicznym wypalania klinkieru efekt ten może być mniej widoczny, głównie z powodu wysokiej temperatury mączki wapiennej, która będzie dostarczać ciepła do podgrzewania odpadu, a nie pochłaniać go, opóźniając proces nagrzewania ziarn mączki wapiennej. Dla pełnego wyjaśnienia zaobserwowanych efektów, zwłaszcza zachodzących podczas spalania pozostałości koksowej, należy przeprowadzić dodatkowe badania, np. oznaczanie składu produktów utleniania i wykonanie analizy DTA z określeniem efektów cieplnych, związanych z procesami zachodzącymi przy utlenianiu ziarn pozostałości koksowej.

Wyniki badań mogą być wykorzystane przy opracowaniu konstrukcji reaktora do pirolizy odpadów w procesie wypalania klinkieru cementowego.

Literatura

- [1] Kalinowski W., Werszler A., *Zastosowanie pirolizy w procesie wypalania klinkieru. Raport 6/705/S*, Instytut Mineralnych Materiałów Budowlanych, Opole 2006.
- [2] Moroń W., Rybak W., *Badania odgazowania części lotnych z odpadów w obecności mączki wapiennej. Raport nr 374/2007*, Instytut Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów, Politechnika Wroclawska, Wrocław 2007.
- [3] Kordylewski W., *Spalanie i paliwa*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wroclawskiej, Wrocław 2001.

WOJCIECH MOROŃ
WOJCIECH KALINOWSKI
WIESŁAW RYBAK

INFLUENCE OF ACTIVE CALCIUM OXIDE ON RATE OF ALTERNATIVE
FUELS PYROLYSIS PROCESS

Devolatilisation of waste containing combustible matter depends on physical and chemical properties of waste material and conditions under which the process is carried out i.e. time, temperature and gas atmosphere composition. Presence of other components in waste – limestone powder blend may also influence the process intensity and composition of devolatilisation products. The paper presents the research results of influence of calcium oxide on devolatilisation rate and its composition.