

Sławomir Poskrobko Politechnika Białostocka Jan Łach
Politechnika Radomska

Danuta Król
Politechnika Śląska

# Innowacyjna technologia spalania paliw stałych. Koncepcje konstrukcji niskoemisyjnych rusztów retortowych

## Innovative technology of solid fuels combustion. Construction concepts of low-emission retort stokers

Produkcja energii elektrycznej i ciepła wiąże się z emisją do atmosfery szeregu niepożądanych, często niebezpiecznych substancji, jak również ditlenku węgla. Dodatni bilans emisji CO, można zmniejszyć m.in. poprzez zwiększony udział biomasy stałej w bilansie paliw [1,2], co się zresztą czyni, ale na ogół ogranicza się to do wdrażania najprostszych rozwiązań, polegających na zastosowaniu różnych technologii jej współspalania z paliwami kopalnymi w istniejących kotłach. Działanie takie można interpretować jako związane z częściową zmianą paliwa. Niejako przy okazji godzi się odnotować, że nie istnieje zbyt wiele technologii energetycznych umożliwiających redukcję emisji ditlenku węgla, które znacząco wpłynęłyby na system handlu pozwoleniami na emisję CO<sub>2</sub>. W procesie współspalania najchętniej wykorzystuje się dobrą jakościowo biomasę drzewną (np.: drewno opałowe, zręby drewniane, korę, trociny, pelety i brykiety drzewne, odpady drewna z produkcji leśnej i przemysłu przetwarzającego jej produkty ... itp.). Jej rosnący deficyt nie może być jednak rozwiązywany poprzez nadmierną eksploatację lasów, mającą zgubne konsekwencje dla środowiska naturalnego. Zakłócanie cyrkulacji węgla w biosferze zmniejsza bowiem ilość pochłanianego CO<sub>2</sub>, a tym samym powiększa efekt cieplarniany.

Jeśli chodzi o inne materiały palne, to biomasa z zielonych i brązowych odpadów leśnych, odpadów zielonych i pozostałości z produkcji rolnej (tj. zbóż, słomy, traw, resztek owoców ... itp.), a także biomasa z upraw wieloletnich roślin energetycznych (jak np.: wierzby energetycznej, ślazowca pensylwańskiego, miskanta olbrzymiego, róży wielokwiatowej czy rdestu sachalińskiego), stanowi - jak dotąd - tylko niewielki odsetek wykorzystywanych paliw odnawialnych. Mimo to, wydaje się, że biomasa pochodzenia rolniczego może być - szczególnie w uwarunkowaniach krajowych - poważną alternatywą dla biomasy drzewnej,

a więc i jednym z efektywnych sposobów na przetrwanie lasów. Bieżące regulacje legislacyjne skłaniają bowiem energetykę do podejmowania działań mających na celu sukcesywne zwiększanie skali wykorzystania biomasy nieleśnej, w tym pochodzenia rolniczego, której zasoby mogą się odnawiać w cyklu rocznym lub kilkuletnim [3].

Rzecz jasna, w działaniach tych należy liczyć się z dostępnym rolniczym potencjałem energetycznym, tj. realnym areałem użytków rolnych, które mogą być przeznaczone do produkcji biomasy na cele energetyczne. Bezpośrednie spalanie takiej biomasy, o odmiennym składzie elementarnym w porównaniu z biomasą drzewną, bądź jej współspalanie z paliwami kopalnymi wymusza potrzebę takiego doskonalenia tych procesów termicznych, które umożliwi nie tylko zmniejszenie superaty CO<sub>2</sub>, ale i redukcję emisji tlenków azotu NOx, tlenków siarki SO<sub>x</sub>, halogenowodorów HX (X - halogen), pyłów lotnych czy też metali ciężkich.

Biomasa pochodzenia rolniczego charakteryzuje się także często sporą zawartością metali alkalicznych (głównie potasu) i chloru, co stwarza zagrożenie wysokotemperaturową korozją stalowych elementów konstrukcyjnych kotłów [4-6], która obniża ich dyspozycyjność. W przypadku kotłów fluidalnych rośnie także ryzyko aglomeracji złoża. Nadmieńmy, że jeśli chodzi o innowacje w technikach spalania, mające na celu utrzymanie dyspozycyjności ruchowej kotłów, to wiążą się one z reaktywnym działaniem w paleniskach kotłowych takich reagentów, jak np.: sorbenty wapienne (wapno hydratyzowane, kreda, dolomit), siarczan amonu (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (technologia znana pod nazwą Chlor-Out) [7] czy sorbent o nazwie hydrogarnet [8]. Dodajmy, że zasadniczym celem metody "Chlor-Out" jest zapobieganie korozji wysokotemperaturowej poprzez zamianę reszt kwasowych kwasu chlorowodorowego w chlorkach metali alkalicznych

(np. KCl) na reszty kwasowe kwasu siarkowego do postaci siarczanów (np. K $_2$ SO $_4$ ), za pomocą siarczanu amonu. Niejako "przy okazji" zachodzi redukcja NOx według następujących przemian chemicznych: (NH $_4$ ) $_2$ SO $_4$   $\rightarrow$  2NH $_3$ +SO $_3$ +H $_2$ O i następnie 4NH $_3$ +4NO+O $_2$   $\rightarrow$  4N $_2$ +6H $_2$ O.

Na uwagę zasługują fizykochemiczne procesy tworzenia się i rozkładu tlenków azotu, jako że wskazane sposoby redukcji emisji nie wykazują istotnego wpływu na poziom emisji NOx, która wiąże się ze zmianą organizacji paleniska, stopniowaniem powietrza, stopniowaniem paliwa (reburning), spalaniem w złożu fluidalnym oraz spalaniem w strefie podstechiometrycznej z zastosowaniem wirowych palników pyłowych bądź strumieniowych. Modyfikowanie złożonych mechanizmów tworzenia się i rozkładu NOx w wysokotemperaturowych procesach spalania nie zawsze przynosi zadowalające rezultaty.

Redukcji NOx, przy dotrzymaniu reżimów temperaturowych (1150 - 1300 K), można się spodziewać stosując metodę SNCR (Selective Non Catalytic Reduction) dopalania tlenków azotu poza strefą spalania, polegającą na wtrysku lub wdmuchu dodatków syntetycznych zawierających azot, jak np. amoniaku NH<sub>3</sub>, mocznika (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO czy kwasu izocyjanowego HNCO. Szczególnie efektywnym dodatkiem w zastosowaniach praktycznych jest amoniak, jako że umożliwia redukcję NOx sięgającą 70%. Wysoką skuteczność redukcji NOx ze spalin osiąga się także poprzez stosowanie selektywnej redukcji katalitycznej SCR (Selective Catalytic Reduction), tj. katalizatorów z substancją czynną w postaci platyny i palladu, a także tlenków tytanu, wolframu i wanadu, i z nośnikiem w postaci elementów ceramicznych z rozwiniętą powierzchnią kontaktu. Działanie katalizatora SCR nie wyklucza dodatku NH, do spalin. Reakcje katalityczne przebiegają w temperaturze 600-700 K i mogą osiągać sprawność redukcji NOx równą około 90%.

W tym kontekście jest rzeczą ważną, że komponent paliw o zastrzeżonej nazwie Bio-CONOx, oparty na materiale biomasowym [9], odznacza się śladowymi zawartościami metali alkalicznych przy jednocześnie stosunkowo wysokiej wartości opałowej. Jego przydatność w autonomicznych procesach spalania jest ograniczona ze względu na zawartość wielkocząsteczkowych lipidów, które powodują długotrwały, w porównaniu np. z węglem kamiennym i różnymi gatunkami biomasy, rozkład termiczny substancji organicznej. Natomiast stosunkowo wysoka zawartość białek, a następnie ich rozkład w warunkach termicznych komory paleniskowej, są przyczyną wydzielania się amoniaku, co z kolei wpływa znacząco na obniżenie emisji tlenków azotu. Jak się okazuje, właściwości te z powodzeniem mogą spełniać kluczową funkcję w organizacji procesu spalania węgla kamiennego lub "szybko spalających się" gatunków biomasy, jak np.: odpadów drzewnych, słomy, ziarna zbóż ... itp.

Badania wykazały, iż substancja o nazwie Bio-CONOx w środowisku spalanego węgla kamiennego znacznie redukuje emisję NOx bezpośrednio w palenisku kotłowym, co z kolei powoduje wzrost stężenia CO. Zauważalny w procesie spalania efekt redukcyjny wywoływany za pośrednictwem Bio-CONOx i polegający na wyzwalaniu się amoniaku z materiału palnego preparatu może być wykorzystany do zwiększenia efektywności procesów generatorowych, tj. podwyższenia ich sprawności chemicznej poprzez zwiększenie udziału CO w gazie syntezowym. Fakt ten jest

istotny w kontekście poszukiwania optymalnych sposobów wykorzystania różnych paliw niewęglowych (biomasy, osadów ściekowych, odpadów komunalnych), tj. identyfikacji najwłaściwszej technologii ich przetwarzania termicznego w zależności od składu chemicznego. W praktyce oznacza to określenie czytelnych zasad wyboru między takimi technologiami, jak: zgazowanie, współzgazowanie, odgazowanie, spalanie czy współspalanie.

Biorąc pod uwagę specyficzne właściwości preparatu Bio-CONOx [9] oraz wyniki badań jego spalania [10] w kotle PNB225 o mocy 225 kW z rusztem podsuwnym z niecką retortową i przemian fazowych podczas suchego rozkładu - odgazowania, w niniejszym artykule przedstawiono zastrzeżone propozycje zmian konstrukcyjnych przedmiotowego paleniska kotłowego, przystosowanego pierwotnie do spalania węgla kamiennego sortymentu ekogroszek [11]. Podstawowym celem tych modernizacji jest istotna poprawa jakości procesu spalania paliw stałych z dodatkiem biopaliwa, tj. Bio-CONOx i innych, w tym paliw (dodatków) syntetycznych o podobnych właściwościach.

### Fizykochemiczne i paliwowe właściwości preparatu Bio-CONO,

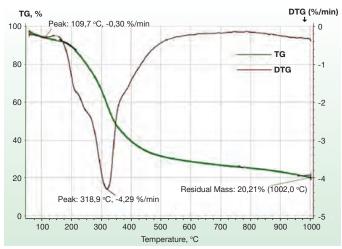
Na podstawie wyników badań rozpoznawczych stwierdzić można, że preparat Bio-CONOx jest palnym materiałem w znacznej mierze biologicznym o specjalnym składzie i właściwościach, a więc można go określić mianem biopaliwa, którego stosowanie zmniejsza bilans emisji CO2. W substancji palnej zawiera aminokwasy, peptydy, białka, a co za tym idzie - znaczny udział azotu, a więc pierwiastka, który w odpowiednio redukcyjnych warunkach komory spalania uwalnia się w postaci amoniaku (w ilościach przekraczających próg wykrywalności węchowej). To powoduje, że podczas spalania paliwa stałego (węgla kamiennego czy brunatnego, biomasy, odpadów czy paliw formowanych z odpadów) z dodatkiem Bio-CONOx, gdy formuje się strefa redukcyjna (np. przez stopniowanie powietrza i mieszanki paliwo – Bio-CONOx), substancje białkowe ulegają dewaluacji, a w atmosferze gazowej pojawia się amoniak:

$$CH_2NH_2COOH + 1/2O_2 \rightarrow NH_3 + 2CO + H_2O,$$
 (1) (aminokwas)

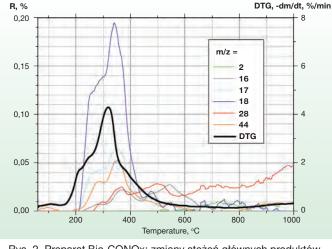
który - reagując z tlenkiem azotu (tworzącym się w procesie utleniania paliwa) - redukuje go do azotu cząsteczkowego wg reakcji:

$$4NH_{2} + 4NO + O_{2} \rightarrow 4N_{2} + 6H_{2}O$$
 (2)

Związki tłuszczowe zawarte w Bio-CONOx sprawiają, że temperatura zapłonu substancji odgazowujących jest wyższa niż w przypadku typowych materiałów biomasowych, co przekłada się na opóźnienie czasowe zapłonu. Równocześnie, czas całkowitego termicznego rozkładu biopreparatu jest dłuższy niż paliwa przy jednakowo wysokiej wartości opałowej. Właściwości te stanowiły uzasadnienie dla podjęcia badań przemian fazowych preparatu (rys.1) w termowadze (firmy *Netzach* STA 409 PG/2/G Luxx), którą - w celu identyfikacji produktów gazowych (rys.2) - sprzężono ze spektrometrem masowym (firmy *Balzers* QMS 200).



Rys. 1. Charakterystyka rozkładu termicznego - krzywa TG i DTG dla preparatu Bio-CONOx



Rys. 2. Preparat Bio-CONOx: zmiany stężeń głównych produktów gazowych, gdzie m/z: 2–H<sub>2</sub>, 16–CH<sub>4</sub>, 17–NH<sub>4</sub>, 18–H<sub>2</sub>O, 28–CO, 44–CO<sub>2</sub>

Wyniki pomiarów termograwimetrycznych (rys.1) obejmują krzywe: TG (ubytek masy w funkcji temperatury) i DTG = d(TG)/dt (szybkość ubytku masy w funkcji temperatury). Natomiast na rysunku 2 zilustrowano stężenia wybranych produktów gazowych suchego rozkładu preparatu Bio-CONOx w atmosferze argonu. Na ich podstawie określono procentowe udziały głównych gazowych produktów pirolizy, które zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1

Procentowe udziały głównych gazowych produktów przemian
w zakresie temperatury od RT (Reference Temperature) do 1000°C

Preparat	Produkty gazowe, %							
Bio-CONOx	H2	CH₄	H2O	со	CO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	HCN	Inne
	2,7	7,5	32,4	20,7	10,2	13,3	0,8	12,4

Dane te dowodzą, że beztlenowy rozkład preparatu Bio-CO-NOx prowadzi do wydzielania się takich produktów utlenionych, jak:  $\rm H_2O$  w postaci pary w ilości ponad 30% wszystkich produktów odgazowania i ditlenek węgla  $\rm CO_2$  w jednej trzeciej tej ilości (~10%). Palne substancje, stanowiące zredukowane lub niedotlenione formy pierwiastków, to: wodór  $\rm H_2$ , metan  $\rm CH_4$  i tlenek węgla CO, których powstaje w sumie ~31%. Zredukowane postaci azotu stanowią: amoniak  $\rm NH_3$  (13,3%) i cyjanowodór HCN (0,8%). Związki organiczne (poza metanem) i tlenek azotu, to 12% całości. Proces termicznego rozkładu organicznych związków azotu, tj. tworzenie się amoniaku (krzywa 17, rys. 2) zachodzi w przedziale temperaturowym od ok. 200°C do ok. 500°C.

Specyficzne, jeśli chodzi o skład gazowych produktów suchego rozkładu, właściwości Bio-CONOx mogą powodować, że w procesie zgazowania czy odgazowania paliwa (np. węgla kamiennego czy biomasy różnego pochodzenia), do którego dodano omawiany preparat, uzyskuje się gaz generatorowy z kilkunastokrotnie większym udziałem palnego tlenku węgla CO niż bez dodatku tego preparatu, a więc o podwyższonej wartości opałowej.

Może on być spalany w komorach dopalających lub współspalany z paliwami stałymi i odpadami w kotłach energetycznych i odzysknicowych. Duże znaczenie ma również fakt, że równocześnie ma miejsce redukcja (o ponad 50%) emisji tlenków azotu NOx.

Właściwości paliwowe i fizykochemiczne Bio-CONOx zestawiono w tabeli 2, a w tabeli 3 podano skład elementarny substancji palnej w jego suchej, bezpopiołowej masie.

**Tabela 2** Właściwości paliwowe i fizykochemiczne preparatu Bio-CONOx

Wilgotność, %	Części palne, % <sub>sm</sub>	Części niepalne, % <sub>sm</sub>	Ciepło spalania, kJ/kg <sub>sm</sub>	Wartość opałowa, kJ/kg <sub>sm</sub>	Zawartość białka, %	Zawartość tłuszczów roślinnych, %
< 12	> 90	< 10	> 17 000	> 15 500	24 - 40	2,5 – 5

Tabela 3

#### Procentowy skład elementarny substancji palnej preparatu Bio-CO-NOx (w odniesieniu do masy suchej, $\%_{\rm em}$ )

Węgiel	Wodór	Azot	Siarka	Chlor	Tlen
C	H	N	S	Cl	O
49,00 – 52,00	6,00-8,00	6,00 – 8,00	1,00-1,50	< 0,05	

Natomiast dane w tabeli 4 dowodzą śladowych zawartości metali alkalicznych. Należy zwrócić uwagę na znaczący udział azotu (tab. 3), który w Bio-CONOx związany jest w połączeniach organicznych - białkowych. Podczas odpowiednio zorganizowanych procesów termicznego przekształcania paliwa ta właściwość preparatu odpowiada za autonomiczną redukcję kwaśnych tlenków azotu. Tym samym eliminuje się konieczność stosowania specjalnych instalacji z wtryskiem mocznika czy wdmuchem amoniaku, co umożliwia uzyskanie wymiernych efektów bez ponoszenia kosztów na dobudowę tych urządzeń. Zarazem zapewnia się wysoki poziom bezpieczeństwa (toksyczny amoniak).

Z punktu widzenia ekologii nie bez znaczenia jest również fakt, że produkcja mocznika czy amoniaku wiąże się ze znacznym nakładem energii i surowców oraz emisją do atmosfery szeregu szkodliwych substancji. Wyraźnie trzeba również podkreślić, że niski udział gramowy chloru w Bio-CONOx nie stwarza zagrożenia korozją wysokotemperaturową elementów kotłowych, a więc zwiększa niezawodność powierzchni wymiany ciepła. Ponadto, dodatek tego preparatu do paliwa stałego (wegla, biomasy czy paliw formowanych z odpadów) obniża udział gramowy chloru w mieszance paliwo-Bio-CONOx, jako że pierwiastek ten występuje często w paliwach stałych w ilościach znaczących z punktu widzenia zagrożenia procesami korozyjnymi, tj. większych niż około 0,1%. Wymóg śladowych ilości metali alkalicznych (tab. 4) i niska zawartość chloru (tab. 3) w materiale palnym pozwalają na stosowanie preparatu w temperaturach powyżej 800°C, albowiem nie tworzą się wówczas niskotopliwe chlorki.

Nie bez znaczenia jest też stosunkowo wysoki udział gramowy siarki (tab. 3) w substancji palnej Bio-CONOx, zapewniający stosunek udziałów gramowych siarki i chloru S/CI > 2.2. Uważa się bowiem, że powierzchnie wymiany ciepła są wówczas zabezpieczone przed rozwojem korozji chlorowej, jako że warstwę ochronną tworzą siarczany alkaliczne. Preparat może więc być stosowany nie tylko jako dodatek do węgli kamiennych, ale z powodzeniem można go używać w procesach ich współspalania z biomasą. Dozowany w odpowiednich proporcjach wpływa także - z uwagi na swoje właściwości - na zmniejszenie skutków korozji wysokotemperaturowej [4,5], będącej skutkiem działania chlorków metali alkalicznych przy spalaniu paliw biomasowych.

Tabela 4 Stężenia metali alkalicznych

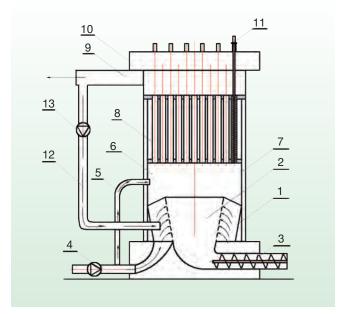
Preparat	Metal, ppm					
	wapń Ca	potas K	sód Na			
Bio-CONOx	< 250	< 250	< 250			

#### Niskoemisyjne ruszty podsuwne

Uwzględniając specyficzne właściwości fizykochemiczne i paliwowe preparatu Bio-CONOx proponuje się modyfikacje rozwiązań konstrukcyjnych rusztów podsuwnych z niecką retortową. Za podstawę do ich opracowania posłużył kocioł PNB225 o mocy 225 kW przystosowany do spalania węgla kamiennego typu ekogroszek. Zmiany dotyczące konstrukcji rusztu wynikają z licznych doświadczeń eksploatacyjnych, nabytych przez autorów w trakcie badań własnych [10], w ramach których w kotle tym spalano preparat Bio-CONOx oraz współspalano go m.in. z węglem kamiennym. Wyniki badań testowych przedstawiono na rysunku 4a i b.

Dane przedstawione na rysunku 4 dotyczą współspalania mieszanki preparatu z węglem kamiennym na istniejącym ruszcie kotła PNB225, który przedstawiono na rysunku 3. Eksperyment

testowy prowadzono bez dobudowanego kanału nawrotu spalin 12. Jego dobudowa jest pierwszym etapem planowanej modernizacji stanowiska badawczego. W efekcie oczekuje się odgazowania mieszanki paliwowej, tj. węgla kamiennego i Bio-CONOx w środowisku spalin, a więc z udziałem CO<sub>2</sub> i powietrza. Proces odparowania lipidów inicjują spaliny o temperaturze 200°C. Następuje również rozkład białek i wydzielanie się amoniaku. Egzotermiczność procesu, tj. wzrost temperatury rozkładu substancji organicznej, podtrzymywana jest przez częściowe utlenianie węgla w niecce retortowej. Natomiast pary i gazy spalane są w przestrzeni nadrusztowej, co inicjuje zapłon, a następnie spalanie półkoksu w warstwie górnej niecki. Rozżarzony koks wypychany jest na ruszt pochyły poza niecką, gdzie następuje jego dopalenie.



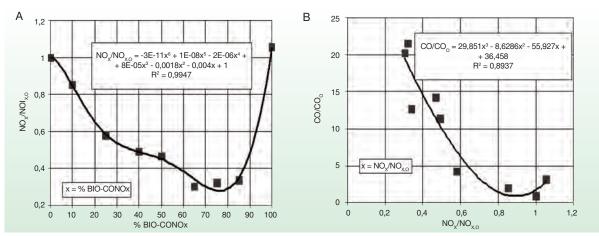
Rys. 3. Konstrukcja kotła PNB 225 z retortowym rusztem podsuwnym – koncepcja recyrkulacji spalin:

1 – ruszt nieckowy, 2 – niecka paliwowa rusztu, 3 – podajnik ślimakowy paliwa, 4 – wentylator nadmuchu powietrza spalania, 5 – kanał powietrza wtórnego, 6 – konwekcyjna komora spalania, 7 – płaszcz wodny, 8 – wodno rurkowy wymiennik ciepła, 9 – kanał spalinowy (czopuch),
10 – gniazda mechanizmu wyczystkowego, 11 – mechanizm wyczystkowy, 12 – nawrotny kanał spalinowy, 13 – wentylator nawrotu spalin

Amoniak, będący produktem rozkładu białek, doprowadza - według danych testowych przedstawionych na rysunku 4a - do znacznej redukcji emisji NOx. Na skutek redukcyjnego oddziaływania NH<sub>3</sub> wzrasta emisja CO, co pokazano na rysunku 4b. Dopalenie CO wymaga rozbudowy części konwekcyjnej kotła.

Na rysunkach 5 i 6 pokazano sposoby doprowadzenia spalin i powietrza do niecki retortowej rusztu.

Według koncepcji przedstawionej na rysunku 5, gorące spaliny podawane są poprzez króciec 7 do kolektora 4, skąd - poprzez dysze w bocznej ścianie niecki - dostają się do dolnej warstwy paliwa. Inicjują one - w temperaturze około 200°C - termiczny rozkład Bio-CONOx i wydzielanie się amoniaku.

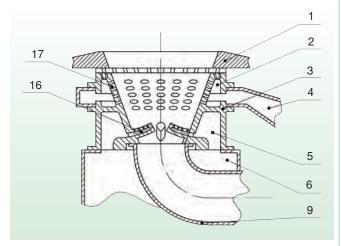


Rys. 4. Wyniki badań testowych współspalania węgla kamiennego z dodatkiem Bio-CONOx a) emisja NO, przy różnych udziałach Bio-CONOx; b) strefa redukcyjna w palenisku w procesie współspalania

W górnych warstwach niecki, pod wpływem dostarczanego powietrza wzrasta temperatura, odgazowują lotne substancje palne, a ponadto - w miarę wzrostu temperatury - zachodzi intensywny rozkład białek i wydzielanie się amoniaku. Powstający w tych warunkach  $\mathrm{CO}_2$  (rys. 2) z dostarczanym do paleniska powietrzem zgazowuje paliwo w górnej warstwie niecki rusztowej. Intensywne spalanie paliwa (węgla lub biomasy) i Bio-CONOx zachodzi poza niecką na ruszcie pochyłym. Wentylator 13 wdmuchuje powietrze do kolektora 2 i poprzez dysze rozmieszczone w ścianie niecki jest ono doprowadzane do strefy spalania górnej warstwy paliwa.

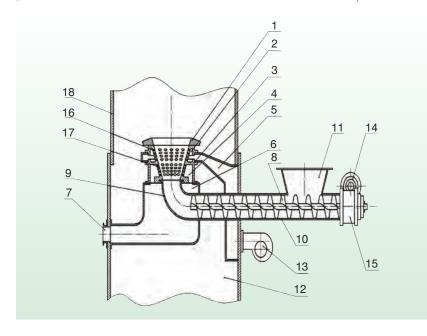
Na rysunku 6 pokazano zaś sposób doprowadzenia gorących spalin do dolnej warstwy paliwa poprzez dysze rozmieszczone w żebrach umiejscowionych na dnie niecki retortowej. Ten sposób rozprowadzenia spalin ma zapewnić bardziej równomierną penetrację dolnych warstw paliwa przez czynnik zgazowujący.

W obu przypadkach spaliny mogą być mieszane z niewielką ilością powietrza w celu zapewnienia autotermiczności procesu.



Rys. 6. Koncepcja rusztu niskoemisyjnego z doprowadzeniem spalin w dnie niecki:

1 – górna część rusztu, 2 – kolektor powietrza pierwotnego, 3 – obudowa dolnej części rusztu – niecki retortowej, 4 – kanał powietrza pierwotnego, 5 – kolektor spalin, 6 – kanał spalin, 9 – kanał dopływu paliwa, 16 – dysze spalin, 17 – dysze powietrzne



Rys. 5. Koncepcja rusztu niskoemisyjnego z dopływem spalin i powietrza przez dysze w ścianach bocznych niecki rusztowej:

1 – górna część rusztu kotła, 2 – komora powietrza spalania, 3 – obudowa dolnej części rusztu kotła - niecki retortowej, 4 – komora spalin nawrotnych, 5 – kanał doprowadzający powietrze spalania, 6 – kanał spalin nawrotnych, 7 – króciec wlotowy spalin nawrotnych, 8 – podajnik paliwa, 9 – kolano podajnika paliwa, 10 – kanał paliwowy, 11 – zasobnik paliwa, 12 – dolna część kotła, 13 – wentylator nadmuchu powietrza spalania, 14 – silnik elektryczny napędu podajnika paliwa, 15 – przekładnia redukcyjna napędu podajnika paliwa, 16 – górna ścianka boczna niecki retortowej z dyszami nadmuchu powietrza, 17 – dolna ścianka boczna niecki retortowej z dyszami nadmuchu spalin nawrotnych, 18 – obudowa paleniska kotła

Rysunek 7 przedstawia dalszy etap modernizacji rusztu kotła, przy czym proponuje się sposób rozdzielnego podawania paliwa na ruszt podsuwny, zachowując w dalszym ciągu recyrkulację spalin. W tym przypadku paliwo podstawowe, tj. węgiel kamienny lub biomasa, podawane są kanałem 8 do niecki rusztowej wewnętrznej, natomiast preparat Bio-CONOx - kanałem 9 do niecki zewnętrznej, w której następuje zgazowanie preparatu. W wyniku zgazowania palne pary i gazy oraz amoniak dostają się do części nadrusztowej kotła, co powoduje niskoemisyjny proces spalania węgla kamiennego. Proces zgazowania inicjują, tak jak w powyższych przypadkach, gorące gazy spalinowe wdmuchiwane króćcem 14 do kolektora 2, a następnie poprzez dysze 12 do niecki zewnętrznej rusztu, gdzie podawany jest preparat Bio-CONOx. Uziarnienie preparatu umożliwia swobodny jego przepływ poprzez podajnik ślimakowy oraz nieckę zewnętrzną rusztu. Powietrze pierwotne wdmuchiwane jest zaś do kolektora 6 i poprzez kanał 4 dostaje się ono do warstwy paliwa podstawowego (węgla kamiennego), gdzie - w zależności od regulacji procesu spalania na ruszcie - węgiel może być zgazowywany przy wysokim udziale powietrza lub spalany.

Zaletą takiej konstrukcji rusztu jest jego duża pojemność cieplna, co w szczególności ma istotne znaczenie przy zgazowaniu trudno rozkładającego się termicznie, ze względu na zawartość związków tłuszczowych, preparatu Bio-CONOx.

Niska zawartość metali alkalicznych w Bio-CONOx (tab. 4) i chloru (tab. 3) nie powoduje:

- skłonności do uplastyczniania popiołów, co ma duży wpływ na zachowanie drożności dysz podmuchowych;
- szlakowania zewnętrznej niecki rusztowej, co jest szczególnie ważne w przypadku stosowania koncepcji z rozdzielonym podawaniem paliwa na ruszt kotła (rys. 7).

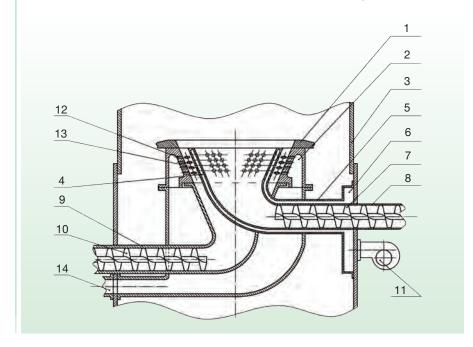
Regulowany ruch obrotowy rusztu przesuwa łoże paliwa cyklicznie, aby rozmieścić paliwo na całej długości rusztu. Paliwo suszy się i zapala na ruszcie. Gazy powstałe w palenisku czołowym są spalane całkowicie we wtórnej komorze spalania w wysokiej temperaturze ok. 1200°C.

Interesujące wydaje się zastosowanie wyżej przedstawionych koncepcji konstrukcyjnych niskoemisyjnych rusztów w typoszeregu fińskich kotłów "BioGrate" z podsuwnym rusztem obrotowym (rys. 8).



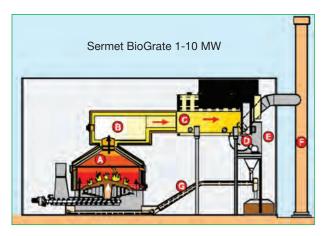
Rys. 8. Kocioł z rusztem nieckowym "BioGrate" fińskiej firmy Sermet OY [12]

Kocioł BioGrate [12] przeznaczony jest do spalania biomasy wilgotnej (kory, trocin i wiórów drzewnych) o zawartości wilgoci do 60%, w związku z czym w palenisku ma się do czynienia z rozbudowaną atmosferą redukcyjną. W powyżej omawianych przypadkach była ona wytwarzana w palenisku kotłowym przez preparat Bio-CONOx (rys.4). W rozbudowanej strefie redukcyjnej, zarówno w przypadku spalania biomasy wilgotnej jak współspalania paliw stałych z dodatkiem Bio-CONOx, ma się do czynienia ze znaczącym udziałem tlenku węgla w produktach gazowych, co wymaga rozbudowy części konwekcyjnej paleniska, w której nadmierny udział CO w spalinach zostanie dopalony. Kocioł "BioGrate" pracuje więc w zestawie złożonym z paleniska czołowego i komory dopalającej (rys. 9) [13].



Rys. 7. Koncepcja rusztu niskoemisyjnego z rozdzielonym podawaniem paliw

1 – górna część rusztu pochyłego, 2 – kolektor spalin nawrotnych, 3 – obudowa ścian paleniska kotła,
4 – kanał powietrza spalania, 5 – obudowa kanału powietrza spalania, 6 – kolektor powietrza spalania,
7 – podajnik paliwa podstawowego (węgiel kamienny), obudowa podajnika paliwa, 9 – obudowa podajnika paliwa, 10 – podajnik paliwa uzupełniającego, 10 – podajnik paliwa uzupełniającego, 11 – wentylator nadmuchu powietrza, 12 – dysze spalin, 13 – dysze powietrza pierwotnego, 14 – króciec wlotowy spalin



Rys. 9. Kocioł "BioGrate" z czołową komorą spalania i komorą dopalającą [13]

A - czołowa komora spalania z podsuwnym rusztem obrotowym,
B - komora dopalająca, C - wymiennik odzysknicowy, D - wentylator gazów
odlotowych, E - filtr gazów odlotowych, F - komin,
G - transporter popiołu i kontener

Jeśli na jego ruszt zostałby podany Bio-CONOx, to redukcja NOx - według równania (2) - zaszłaby w komorze dopalającej, w której z powodzeniem uzyska się temperaturę np. ~900°C, a więc odpowiednią dla redukcji NOx za pomocą NH $_{\rm a}$ .

#### **Podsumowanie**

Specyficzne właściwości paliwowe (w tym skład elementarny substancji palnej) preparatu Bio-CONOx wskazują na możliwość jego szerokiej aplikacji w niskoemisyjnych technologiach energetycznych, która zapewne przyniosłaby wymierne korzyści zarówno w postaci podwyższenia efektywności procesu zgazowania dowolnych paliw stałych jak i redukcji emisji NOx w procesach spalania i współspalania paliw konwencjonalnych i odnawialnych.

Świadczą o tym badania wstępne, które wykazały, iż właściwości te spowodowane są zawartością lipidów oraz stosunkowo wysoką zawartością białek (od ok. 24 do 40%). Podczas przemian w wysokich temperaturach białka są źródłem amoniaku. Lipidy z kolei wydłużają czas termicznego rozkładu preparatu, co ma niewątpliwie wpływ na równomierny, rozciągnięty w czasie proces emisji NH $_3$  do stref konwekcyjnych kotła, przy czym - podobnie jak w metodzie SNCR - w strefach tych wymagana jest odpowiednia temperatura, w której zachodzi redukcja tlenków azotu według reakcji: 4 NH $_2$  + 4NO + O $_2$   $\rightarrow$  4N $_2$  + 6H $_2$ O.

W ramach przeprowadzonych badań wykazano, iż Bio-CONOx poddany procesom przemian termicznych sprzyja tworzeniu się stref redukcyjnych w palenisku kotłowym, co z jednej strony obniża emisję NOx, a z drugiej - zwiększa udział CO w spalinach, a więc podwyższa entalpię chemiczną gazów odlotowych, co w bilansie kotła obniża jego sprawność. Z tego wynika, iż dogłębne wyjaśnienie zachodzących zjawisk wymaga podjęcia dodatkowych badań, jeśli chodzi o konstrukcję palenisk kotłowych, które będą w pełni spełniać wymogi stawiane procesom niskoemisyjnym.

Przemawia za tym znaczny potencjał energetyczny Bio-CONOx, tj. wysoka zawartość części palnych (ponad 93% s.m.), wartość opałowa (> 15 500 kJ/kg $_{\rm sm}$ ) porównywalna z wartością opałową drewna i udziały gramowe pierwiastków palnych w substancji palnej masy suchej (od ok. 49 do ok. 52% węgla i od ok. 6 do ok. 8% wodoru).

Rozbudowane strefy redukcyjne mogą być efektywnie wykorzystane w procesach generatorowych, podwyższając ich sprawność chemiczną, co ma ważne znaczenie w rozpowszechnieniu technologii wytwarzania i spalania gazu syntezowego w energetyce zawodowej.

Nawiązując do modernizacji palenisk kotłowych przystosowanych do współspalania Bio-CONOx należy odnotować, że zaproponowano nowe rozwiązania konstrukcyjne rusztów podsuwnych z niecką retortową, które bazują na właściwościach fizykochemicznych preparatu oraz na doświadczeniach zdobytych w trakcie eksploatacji kotła PNB225. W kotle tym - w ramach badań własnych – spalano preparat Bio-CONOx i współspalano go z węglem kamiennym i biomasą pochodzenia rolniczego.

Głównym celem proponowanych modernizacji - będących przedmiotem *zgłoszeń patentowych* - jest poszerzenie możliwości badawczych i konstrukcyjnych, prowadzących finalnie do efektywnego niskoemisyjnego współspalania węgla kamiennego i biomasy w kotłach z rusztem podsuwno-nieckowym, które - podobnie jak w przypadku kotła "BioGrate" - mogą osiągać moc do ok. 20 MW.

Niewątpliwą zaletą proponowanych rozwiązań konstrukcyjnych rusztów jest możliwość realizacji procesu spalania w górnej warstwie niecki rusztowej i na górnym ruszcie pochyłym oraz zgazowania zarówno węgla jak i preparatu Bio-CONOx w dolnej warstwie niecki.

Takie zgazowanie biopreparatu zwiększa efekt termicznego rozkładu związków białkowych, przy czym azot uwalnia się w postaci NH<sub>3</sub> do strefy konwekcyjnej kotła, co stwarza możliwość znacznej redukcji emisji NOx.

Preparat Bio-CONOx może być preparatem naturalnym lub może być wytworzony w sposób przemysłowy z udziałem komponentów biomasowych czy nawet z komponentów syntetycznych, stanowiących surowce wtórne. W tym drugim przypadku powodzenie badań, tj. wytworzenie preparatu "Bio-CONOx" o określonej zdolności do redukcji emisji NOx w procesach współspalania z węglem kamiennym oraz z różnymi rodzajami biomasy, ze szczególnym uwzględnieniem biomasy pochodzenia rolniczego, oznaczałoby gwarancję regularnych dostaw i zarazem niewielką cenę preparatu, co zapewne przełożyłoby się na jego pozycję na rynku biopaliw. Ponadto, można by oczekiwać zagospodarowania szeregu surowców wtórnych, co byłoby nie bez wpływu na racjonalizację gospodarki odpadami.

Natomiast w przypadku zgazowania paliw stałych z udziałem tak wytworzonego preparatu stałoby się możliwe ekonomiczne pozyskiwanie wysokokalorycznego gazu z dużym udziałem tlenku węgla, a ponadto przełożyłoby się to wyraźnie na znaczne zwiększenie efektywności chemicznej procesu.

Jeśli badaniami procesów generatorowych objęto by biopaliwa pochodzenia rolniczego o dużej zawartości metali alkalicznych, które zostałyby poddane działaniom procesowym w różnych

atmosferach utleniających (powietrza i powietrza wzbogaconego w tlen), to można by oczekiwać odpowiedzi na pytanie: jak dużą zdolnością do podwyższenia sprawności chemicznej procesu zgazowania wykaże się preparat wytworzony z substancji odpadowej ?

Wyniki uzyskane na drodze eksperymentalnej mogłyby być wykorzystane jako dane wejściowe dla szczegółowych analiz numerycznych współspalania gazu syntezowego z węglem kamiennym w kotłach pyłowych z użyciem profesjonalnego narzędzia obliczeniowego w postaci np. pakietu FLUENT. Próbę taką podjęto w [14], gdzie przeanalizowano jedną z możliwych wersji wspólspalania - w kotle OP230 - pyłu węglowego z gazem poprocesowym otrzymanym ze zgazowania biomasy drzewnej.

Rzecz jasna oczekiwane efekty współpracy gazogeneratora z kotłem dotyczyłyby redukcji emisji NOx. W tej technologii gazogenerator stanowi element dobudowy kotła w formie przedpaleniska.

Zastosowanie w praktyce przedpalenisk kotłowych zgazowujących biomasę lub paliwa z odpadów nie jest jeszcze rozwiązaniem rozpowszechnionym w energetyce. Zasadniczą przyczyną takiego stanu rzeczy jest wciąż zbyt niska sprawność konwersji paliwa do postaci palnego gazu syntezowego, definiowana jako sprawność chemiczna. Jak na razie, spalanie bądź wspólspalanie biomasy w paleniskach kotłowych znajduje jeszcze uzasadnienie ekonomiczne, jako że odznacza się wyższą sprawnością niż zgazowanie.

Natomiast niewątpliwą zaletą współspalania gazu syntezowego ze zwiększonym udziałem CO i NH<sub>3</sub> z węglem jest możliwość redukcji emisji do atmosfery związków azotu NOx i preferencyjnego udziału biomasy w skojarzonej gospodarce energetycznej. Jeśli chodzi o obniżenie poziomu emisji tlenków azotu, to można by także rozpatrzyć możliwość redukcyjnego działania preparatów naturalnych i syntetycznych typu Bio-CONOx w kotłach rusztowych, przy czym uwzględniając szczególnie kotły z rusztem retortowo-podsuwnym.

Wydaje się, że tak zarysowana problematyka badawcza koresponduje z wymaganiami stawianymi praktycznej realizacji procesów wytwarzania energii elektrycznej i ciepła, które już wkrótce najprawdopodobniej obejmować będą także limity emisji NOx, co z kolei - jeśli chodzi o technologie konwencjonalne (SNCR, SCR) - wymagać będzie dobudowy kosztownych instalacji amoniakalnych, instalacji oczyszczania spalin, instalacji podgrzewu katalizatorów oraz ich okresowej regeneracji bądź wymiany.

Z ekonomicznego punktu widzenia modernizacje takie mogą być uzasadnione tylko w instalacjach kotłowych o dużej wydajności, pracujących w elektrowniach lub dużych elektrociepłowniach miejskich.

#### LITERATURA

 Spliethoff H, Hein K.R.G.: Effect of co-combustion of biomass on emissions in pulverized fuel furnaces, *Fuel Processing Tech*nology, 54, 1998, 189-205

- [2] McIlveen-Wright D.R., Huang Y., Rezvani S., Wang Y.: A technical and environmental analysis of co-combustion of coal and biomass in fluidised bed technologies, *Fuel*, 86, 2007, 2032-2042
- [3] Werther J., Saenger M., Hartge E. U., Ogada T., Siagi Z.: Combustion of agricultural residues, *Progress in Energy and Combustion Science*, 26, 2000, 1-27
- [4] Persson K. Broström M., Carlsson J., Nordin A., Backman R.: High temperature corrosion in a 65 MW waste to energy plant, Fuel Processing Technology, 88, 2007, 1178-1182
- [5] Hansen L.A., Nielsen H.P., Frandsen F.J., Dam-Johansen K., H rlyck S., Karlsson A., Hansen L.A.: Influence of deposit formation on corrosion at a straw-fired boiler, *Fuel Processing Technology*, 64, 2000, 189-209
- [6] Poskrobko S, Łach J, Król D.: Badanie podstawowych właściwości paliwowych wybranych odpadów przemysłowych i paliw formowanych z odpadów, *Energetyka* 2009, nr 9, 631-638
- [7] Broström M., Kassman H., Helgesson A, Berg M., Andersson Ch., Backman R., Nordin A.: Sulfation of corrosive alkali chlorides by ammonium sulfate in a biomass fired CFB boiler, Fuel Processing Technology 88, 2007, 1171-1177
- [8] Fujita S., Ogawa N., Yamasaki T., Tomoyuki Fukuda T, Sataka S, Suzuki K., Shibasaki Y., Mori T.: A new sorbent, hydrogarnet, with purging HCl gas at high temperature, *Chemical Engineering Journal* 102, 2004, 99-104
- [9] Król D., Poskrobko S., Łach J.: Preparat Bio-CONOx w procesach generatorowych i spalania paliw konwencjonalnych. Paliwa z odpadów, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2009, 53-59
- [10] Poskrobko S., Łach J., Król D.: Experimental investigation of hydrogen chloride bonding with calcium hydroxide in the furnace of a stoker-fired boiler, Energy & Fuels, vol 24, Issue 23, 2010, pp. 1948-1957
- [11] Instrukcja obsługi kotła PNB 230
- [12] http://www.mwpower.fi/
- [13] Honkarakenne Oy, Karstula: A wood fuelled 10 MWth/1 MWe CHP plant heating a wood processing factory and a town centre, OPET – Organisations for the Promotion of Energy Technologies, www.tekes.fi/opet/
- [14] Motyl P., Poskrobko S., Łach J.: Współspalanie gazu syntezowego wytworzonego w procesie zgazowania biomasy drzewnej w przedpalenisku z pyłem węgla kamiennego w kotle OP 230 - analiza numeryczna, Współczesne Technologie i Urządzenia Energetyczne, Kraków 2010