

Tomasz Łączek, Kamil Berdechowski
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Wpływ modyfikatorów spalania na zmiany emisji zanieczyszczeń gazowo-pyłowych w spalinach, powstających podczas spalania lekkich olejów opałowych

Wstęp

Wzrost produkcji lekkiego oleju opałowego w Polsce, a także jego coraz szersze zastosowanie w domowych i przemysłowych instalacjach kotłowych powoduje, że producenci tego paliwa kładą coraz większy nacisk na jego jakość oraz właściwości ekologiczne.

Światowe organizacje zajmujące się problemami emisji co roku obniżają dopuszczalne limity ilości zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery z urządzeń grzewczych. Powstające natomiast przepisy prawne i coraz ostrzejsze wymagania ochrony środowiska; w szczególności dotyczące zmniejszenia emisji zanieczyszczeń do atmosfery, wymuszają na użytkownikach instalacji grzewczych opalanych lekkim olejem opałowym stosowanie nowych, „ekologicznych” paliw do kotłów olejowych.

Oprócz zmian w samym procesie technologii produkcji olejów opałowych, w paliwach do celów grzewczych stosuje się substancje uszlachetniające, które korzystnie wpływają na właściwości eksploatacyjne oraz poprawia-

ją przebieg procesu spalania. Dodatkami mającymi największe znaczenie dla procesu spalania lekkich olejów opałowych są substancje, które modyfikując proces ich spalania (*combustion improver*) powodują obniżenie emisji toksycznych składników do atmosfery (w emitowanych spalinach jest mniej niespalonych i niedopalonych węglowodorów oraz sadzy [1, 3]). Modyfikatory spalania, oprócz wpływu na emisję zanieczyszczeń do atmosfery, mają także istotne znaczenie w przeciwdziałaniu gromadzeniu się nagarów węglowych na dyszach paliwowych i w komorach spalania [1].

Wychodząc naprzeciw powyższym potrzebom w Instytucie Nafty i Gazu w Krakowie uruchomiono laboratorium wyposażone w stanowisko do badań i kontroli przebiegu procesu spalania lekkich olejów opałowych. Instalacja badawcza pozwala na wyselekcjonowanie najlepszych paliw – o najniższej emisji zanieczyszczeń do atmosfery.

Stanowisko badań

Stanowisko do badań i kontroli przebiegu procesu spalania w Instytucie Nafty i Gazu wyposażone jest w kocioł olejowy firmy Viessmann Paromat Triplex o mocy 80 kW (rysunek 1) oraz nowoczesną aparaturę pomiarową (analityzator spalin GA-40T plus firmy Madur i automatyczny

pyłomierz grawimetryczny P-10ZA produkowany przez ZAM Kęty). Na stanowisku tym prowadzone są pomiary stężeń zanieczyszczeń pyłowo-gazowych powstających podczas spalania bazowych i uszlachetnionych lekkich olejów opałowych.



Rys. 1. Kocioł olejowy Viessmann Paromat Triplex o mocy 80 kW

Główne czynniki wpływające na emisję zanieczyszczeń

Spalanie olejów opałowych w urządzeniach grzewczych, podobnie jak w przypadku innych paliw płynnych, jest możliwe dopiero wtedy, gdy paliwo zostanie doprowadzone do postaci gazowej i podgrzane do temperatury zapłonu. Jest to proces złożony, na którego przebieg istotny wpływ mają czynniki zewnętrzne [5].

Głównymi czynnikami wpływającymi na emisję zanieczyszczeń powstających podczas spalania paliwa są: skład paliwa (skład węglowodorowy, pakiet dodatków uszlachetniających i typ zastosowanego modyfikatora spalania) oraz budowa urządzenia grzewczego (konstrukcja palnika oraz komory spalania).

Nowoczesne konstrukcje kotłów olejowych znacząco wpłynęły na obniżenie emisji zanieczyszczeń gazowych oraz zadymienia spalin, jednak nadal dużym problemem związanym z eksploatacją tych urządzeń jest emisja sadzy oraz niespalonych węglowodorów podczas rozruchu i zakończenia pracy urządzenia. Zgodnie z danymi FEV Motorentechnik GmbH [1], w okresie tym powstaje najwięcej, bo aż 50–70% sadzy i niespalonych węglowodorów.

Równocześnie na ilość emitowanych spalin istotny wpływ może mieć nieprawidłowy przebieg procesu spalania, który oprócz zwiększenia emisji zanieczyszczeń do atmosfery powoduje gromadzenie nagarów na końcówkach dysz rozpylaczy, co w konsekwencji może wpłynąć na zatykanie palnika i uszkodzenie kotła.

Z tych względów w lekkich olejach opałowych stosuje się pakiety dodatków – modyfikatorów, które wpływają na przebieg procesu spalania, a tym samym na ilość emitowanych składników toksycznych. Z danych zawartych w literaturze przedmiotu i z badań przeprowadzonych przez firmę Shell [1] jednoznacznie wynika, że stosowanie takich dodatków obniża emisję sadzy nawet o 50% oraz wpływa na zmniejszenie ilości gromadzonych nagarów na ściankach komory spalania i końcówkach rozpylaczy (nawet do 80%).

Oprócz wskazanych przyczyn emisji zanieczyszczeń, dodatkowych czynników, które mogą wpływać na zwiększenie emisji zanieczyszczeń można dopatrywać się także w złej eksploatacji urządzenia.

Emisja substancji szkodliwych

Podczas idealnego przebiegu spalania paliwa typu lekki olej opałowy, w spalinach powinny występować jedynie dwa składniki: ditlenek węgla (CO_2) i woda (H_2O) [4]. W rzeczywistości, ze względu na zakłócenia procesu spalania podczas spalania paliw węglowodorowych (np. lekkich olejów opałowych), w gazach kominowych występują również produkty niepełnego spalania węglowodorów, tj. tlenek węgla (CO), sadza z zaabsorbowanymi produktami

polimeryzacji węglowodorów, niespalone węglowodory, a także tlenki siarki (SO_2 i SO_3) i tlenki azotu (NO_x), które powstają w wyniku utleniania związków siarki z paliwa i azotu z powietrza. Oprócz składników gazowych, do atmosfery emitowane są także cząstki stałe, definiowane jako pył. W skład emitowanego pyłu wchodzi trzy podstawowe składniki: węgiel elementarny, popiół powstały z niespalonych zanieczyszczeń paliwa (zanieczyszczenia

środowiskowe, pochodzące z magazynowania i transportu paliwa) oraz cząstki stałe powstające w wyniku spalania

pakietu dodatków uszlachetniających, gdy stosowane są dodatki popiołowe.

Metodyka badań

Określenie wielkości emisji zanieczyszczeń pyłowo-gazowych możliwe jest w oparciu o wyniki pomiarów parametrów charakteryzujących zanieczyszczony gaz, takich jak:

- temperatura spalin,
- ciśnienie,
- skład chemiczny,
- wilgotność spalin,
- prędkość spalin w kominie,
- natężenie przepływu gazu w przewodzie kominowym,
- stężenie zanieczyszczeń pyłowo-gazowych.

Bezwzględne stężenie składników CO oraz NO_x w spalinach oznaczono wagowo, przy użyciu czujników analizatora Madur.

Oznaczenie stężenia pyłu w gazach odlotowych przeprowadzono zgodnie z normą PN-Z-04030-7 [2], a stężenie pyłu w gazie oznaczono na podstawie ważenia masy pyłu zatrzymanego w części filtracyjnej pyłomierza i zmierzonej objętości pobranej próbki gazu. Objętość przepuszczanego w tym czasie gazu mierzono przy pomocy miernika natężenia przepływu gazu, umieszczonego w centralnej jednostce pomiarowej pyłomierza.

Stężenie pyłu w gazie zostało następnie przeliczone na warunki normalne (1013,23 hPa, 273,13 K) według wzoru:

$$S = \frac{m_p}{V_n}$$

gdzie:

S – stężenie pyłu w gazie [g/Nm³],

m_p – masa zatrzymanego pyłu [g],

V_n – sumaryczna ilość gazu pobrana do analizy, przeliczona na warunki normalne [Nm³].

Na podstawie wyznaczonych parametrów pomiarowych, dla badanego gazu można zatem określić ilość emitowanych zanieczyszczeń pyłowo-gazowych w jednostce czasu. Emisję godzinową zanieczyszczeń E_h obliczono ze wzoru:

$$E_h = S_x \cdot N_n \cdot 10^{-3}$$

gdzie:

E_h – emisja zanieczyszczeń [kg/h],

S_x – stężenie zanieczyszczeń [g/m³],

N_n – natężenie przepływu gazu w warunkach normalnych [Nm³/h].

Wpływ modyfikatorów na poziom emisji zanieczyszczeń

Głównym celem niniejszej pracy było pokazanie wpływu dodatków modyfikujących proces spalania na emisję zanieczyszczeń pyłowo-gazowych do atmosfery po spalaniu lekkich olejów opałowych w instalacji kotłowej.

W badaniach laboratoryjnych wykorzystano dwa bazy lekkie oleje opałowe niezawierające dodatków uszlachetniających, które w pracy opisano jako próbki P1 i P2, oraz trzy pakiety dodatków uszlachetniających, zawierających substancje modyfikujące spalanie lekkich olejów opałowych. Producentem pakietów oznaczonych jako Pakiet A, Pakiet B i Pakiet C są producenci wiodących na polskim rynku marek. Wykorzystując paliwa bazowe i wspomniane wyżej pakiety

dodatków uszlachetniających, przygotowano do badań sześć próbek paliw uszlachetnionych, które oznaczono kodami: P1A, P1B, P1C oraz P2A, P2B, P2C. Poziomy dozowania poszczególnych dodatków zostały określone przez producentów pakietów uszlachetniających i wprowadzone zgodnie z ich zaleceniami. W sumie w badaniach

Tablica 1. Zestawienie wyników emisji godzinowej dla próbek lekkiego oleju opałowego (na bazie paliwa P1) podczas ich spalania w kotle olejowym

Badany składnik gazu	Badana próbka paliwa [kg/h]			
	P1	P1A	P1B	P1C
SO ₂	0,0462	0,0383	0,0430	0,0466
NO _x	0,0191	0,0189	0,0194	0,0197
CO	0,00075	0,00043	0,00046	0,00039
Niespalone węglowodory HC	0,00049	0,00025	0,00022	0,00019
Pył	0,00013	0,00025	0,00009	0,00011

na instalacji kotłowej zostało wykorzystanych osiem próbek paliw (6 paliw uszlachetnionych + 2 paliwa bazowe).

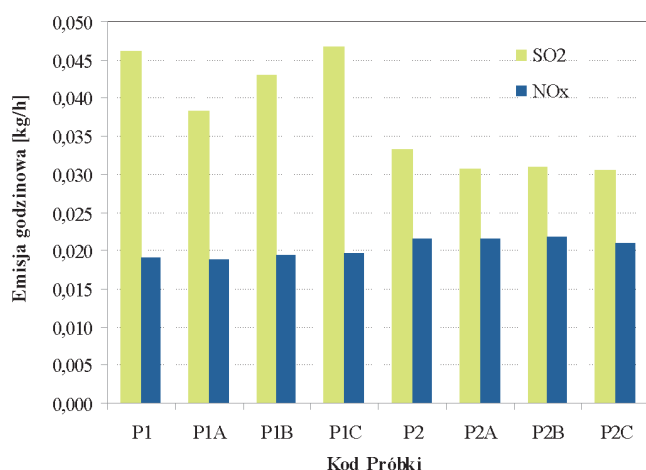
W tablicach 1 i 2 przedstawiono zbiorcze wyniki emisji godzinowej zanieczyszczeń pyłowo-gazowych, powstającej podczas spalania badanych próbek lekkich olejów opałowych.

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiano otrzymane wyniki badań w formie wykresu słupkowego, co umożliwiło łatwiejsze porównanie wpływu

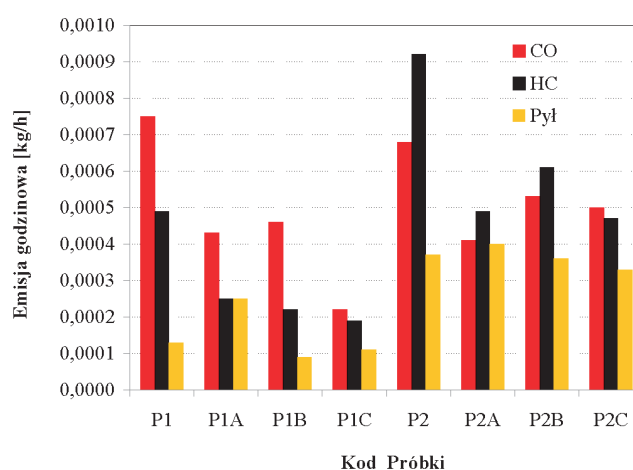
Tablica 2. Zestawienie wyników emisji godzinowej dla próbek lekkiego oleju opałowego (na bazie paliwa P2) podczas ich spalania w kotle olejowym

Badany składnik gazu	Badana próbka paliwa [kg/h]			
	P2	P2A	P2B	P2C
SO ₂	0,0332	0,0307	0,0310	0,0305
NO _x	0,0215	0,0215	0,0217	0,0210
CO	0,00068	0,00041	0,00053	0,00050
Niespalone węglowodory HC	0,00092	0,00049	0,00061	0,00047
Pył	0,00037	0,00040	0,00036	0,00033

stosowanych dodatków na emisję wprowadzanych do środowiska zanieczyszczeń.



Rys. 2. Emisja dwutlenku siarki i tlenków azotu z procesu spalania próbek olejów opałowych



Rys. 3. Emisja tlenku węgla, niespalonych węglowodorów i pyłu z procesu spalania próbek olejów opałowych

Dyskusja otrzymanych wyników

Wyniki badań emisji godzinowej (tablica 1 i 2 oraz rysunki 2 i 3) wyznaczone dla poszczególnych zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery wskazują, że dodawane do paliwa modyfikatory spalania w różnym stopniu zmieniają udziały masowe składników gazowo-pyłowych występujących w spalinach – można więc stwierdzić, że największy wpływ modyfikatory te wywierają na emisję tlenku węgla i niespalonych węglowodorów.

Wszystkie wykorzystane w badaniach próbki, które zawierały dodatek uszlachetniający, a tym samym modyfikator procesu spalania, wykazały obniżenie emisji godzinowej E_h dla tlenku węgla (CO) o około 39–48% w stosunku do paliwa bazowego P1, a w przypadku paliwa bazowego P2 – obniżenie rzędu 20–40%. Również w przypadku emisji godzinowej E_h niespalonych węglowodorów (HC) nastąpiło obniżenie wartości tego parametru; odpowiednio

o 48–71% w stosunku do paliwa P1 i 33–49% w stosunku do paliwa P2. Zmiany ilości CO i HC w spalinach próbek P1A, P1B, P1C oraz P2A, P2B, P2C (zawierających dodatek uszlachetniający) pozwoliły – oprócz poprawy właściwości ekologicznych – uzyskać także wyższą temperaturę spalania, a w konsekwencji wyższą temperaturę spalin. Różnica temperatury gazów kominowych dla paliwa bazowego i paliw uszlachetnionych wyniosła 6–8°C. Wyższa temperatura procesu spalania jest wynikiem dopalania niespalonych węglowodorów oraz tlenku węgla.

Obniżenie emisji NO_x w procesach spalania paliw ciekłych związane jest z zapewnieniem właściwych parametrów procesu, a zwłaszcza temperatury spalania – im wyższa temperatura spalania tym stężenie NO_x w spalinach rośnie. Na podstawie przedstawionych wyników badań można zaobserwować, że ilość emitowanych tlenków

azotu dla próbek z dodatkami utrzymuje się na tym samym lub minimalnie niższym poziomie, w porównaniu z paliwami nieuszlachetnionymi. Jednak biorąc pod uwagę wyższe temperatury spalin uzyskiwane podczas spalania próbek P1A–P1C oraz P2A–P2C należy sądzić, że dodatki modyfikujące spalanie proces ten hamują, a nawet w niektórych przypadkach nieznacznie obniżają emisję tlenków azotu (NO_x).

Kolejnym wymagającym omówienia składnikiem spalin jest pył, będący wynikiem osadzania się cząsteczek sadzy i popiołu na sączku pomiarowym. Wyniki badań

wskazują, że – pomimo zmniejszenia emisji niespalonych węglowodorów oraz sadzy – ilość emitowanego pyłu w przypadku niektórych badanych paliw uszlachetnionych jest wyższa niż w przypadku paliw bazowych. Jest to efekt spalania popiołowych dodatków uszlachetniających, ponieważ w ich skład wchodzi również związki metali. Związki te w trakcie spalania tworzą popiół, a ten w istotny sposób zwiększa ilości emitowanego pyłu z paliwa. Powyższą sytuację można zaobserwować w przypadku stosowania Pakietu A (w próbkach P1A i P2A ilość emitowanego pyłu jest wyższa niż w przypadku paliwa bazowego P1).

Podsumowanie

Zastosowanie paliw płynnych w eksploatacji kotłów niesie ze sobą szereg ułatwień, które wynikają z ich charakteru fizykochemicznego. Do zalet, jakie wykazują paliwa płynne należą:

- powtarzalna jakość paliwa przez dostatecznie długi okres czasu,
- ustabilizowana jakość spalania,
- ustabilizowany przedział temperatury spalania,
- wysoka sprawność spalania,
- spalanie z nadmiarem powietrza zbliżonym do stechiometrycznego,
- łatwość osiągnięcia ekologicznie czystego poziomu spalania,
- łatwość formowania kształtu geometrycznego żagwi płomienia i dostosowania go do lokalnych wymogów,
- łatwość automatyzacji transportu i regulacji ilości spalanego paliwa,

- możliwość pełnej automatyzacji,
- łatwość składowania i transportu paliwa,
- prosty i bezpieczny sposób obsługi instalacji,
- prosta budowa urządzenia kotłowego,
- wysoka dyspozycyjność.

Stosowanie coraz lepszych i odpowiednio dobranych dodatków uszlachetniających w istotny sposób wpływa na poprawę zarówno właściwości fizykochemicznych, jak i właściwości ekologicznych lekkich olejów opałowych spalanych w instalacjach kotłowych.

Zastosowanie w pakiecie dodatków modyfikujących proces spalania – oprócz obniżenia emisji toksycznych składników – daje również korzyści ekonomiczne, wynikające z uzyskiwania wyższych temperatur spalin, co przekłada się na zmniejszenie ilości zużywanego paliwa wykorzystywanego do celów grzewczych w małych i średnich instalacjach kotłowych.

Artykuł nadesłano do Redakcji 2.02.2010 r. Przyjęto do druku 18.05.2010 r.

Recenzent: doc. dr Michał Krasodomski

Literatura

- [1] Junblut H., Horning M., Lohman G., Herne: *Optimierung von Heizoelfeuerungsanlagen durch Additives*. Technische Arbeitstagung, Hohenheim, 1997.
- [2] PN-Z-4030-7 *Ochrona czystości powietrza: Badanie zawartości pyłu, Pomiar stężenia i strumienia masy pyłu w gazach odlotowych metodą grawimetryczną*.
- [3] Skręt I., Lubowicz J., Łaczek T.: *Dobór pakietu dodatków do lekkiego oleju opałowego*. Dokumentacja 3243/1999.
- [4] Skręt I., Lubowicz J.: *Olej opałowy, nowoczesne i ekologiczne źródło ciepła na dziś i jego perspektywy*. Materiały konferencyjne, Łódź, 2001.
- [5] Zeszyt firmy Viesmann: *Przyjazne dla środowiska ogrzewanie – czyste spalanie*, 1999.



Mgr inż. Tomasz ŁACZEK – pracownik Zakładu Paliw i Procesów Katalitycznych INiG. Zajmuje się tematyką olejów napędowych i opałowych.



Mgr Kamil BERDECHOWSKI – absolwent Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Pracownik Zakładu Paliw i Procesów Katalitycznych INiG. Realizuje prace badawcze w zakresie paliw płynnych.