

Wilhelm Jan TIC
Joanna GUZIAŁOWSKA-TIC
Politechnika Opolska

BADANIA NAD TECHNOLOGIĄ WYTWARZANIA KATALIZATORÓW EKOLOGICZNEGO SPALANIA CIĘŻKICH OLEJÓW OPAŁOWYCH

W pracy przedstawiono wyniki badań wytwarzania katalizatorów metalicznych na bazie soli żelazowych i żelazowo-cerowych kwasów tłuszczowych rozpuszczonych w oleju opałowym. Sole metali kwasów tłuszczowych charakteryzują się dobrą rozpuszczalnością w oleju opałowym, a uzyskane roztwory katalizatora wykazują małą lepkość. Wytworzone katalizatory metaliczne zastosowano w testach spalania mazutu. Uzyskano ograniczenie emisji NO_x i dodatkowy uzysk ciepła w wyniku pełnego spalania paliwa.

1. Wprowadzenie

W procesach spalania paliw płynnych do atmosfery emitowane są zanieczyszczenia w postaci niespalonych pozostałości organicznych, tlenków azotu i tlenków siarki. Wielkość emisji do powietrza gazów w procesach technologicznych i operacji technicznych oraz dopuszczalne poziomy zanieczyszczeń substancji w powietrzu są normowane aktami prawnymi. Po przystąpienia Polski do Unii Europejskiej dopuszczalne ilości niektórych zanieczyszczeń w powietrzu powinny być ograniczone [7, 8]. Jedną z możliwości jest zastosowanie w procesach spalania paliw płynnych katalizatorów metalicznych, które umożliwiają znaczne ograniczenie zanieczyszczeń z lokalnych źródeł ich emisji. Wymiernym efektem zastosowania katalizatorów metalicznych w procesach spalania paliw ciekłych jest dodatkowy uzysk ciepła wynikający z pełnego spalania ciężkich składników paliwa.

W światowej energetyce zawodowej znane są różne modyfikatory, które umożliwiają poprawę warunków spalania paliw. Są to głównie modyfikatory, których działanie ma prowadzić do oczyszczenia powierzchni ogrzewalnych kotła oraz ograniczenia emisji NO_x , SO_2 i niespalonych pozostałości organicznych. Modyfikatory te podawane są głównie do komory paleniskowej w postaci sypek lub emulsji [1-3, 6].

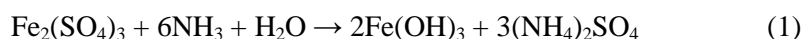
Według opisów literaturowych efektywne katalizatory stanowią np. tlenki magnezu, które występują w formie zawiesiny w oleju ciężkim lub mogą być zdyspergowane w oleju za pośrednictwem środków powierzchniowo czynnych. Innym rozwiązaniem jest zastosowanie chlorków Fe, Mg i Cu w postaci zawiesiny w oleju. W przypadku zastosowania wymienionych katalizatorów mogą się jednak pojawić poważne trudności we wprowadzaniu katalizatorów do oleju i ze stabilnością otrzymanych zawiesin. Inną grupę katalizatorów stanowią głównie sole metaloorganiczne metali ziem rzadkich, głównie Ce, Pr, Nd, które są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych typu aromatycznego. Sole te otrzymywane są w reakcji rozpuszczalnej w wodzie soli metalu lub wodorotlenku metalu z kwasami karboksylowymi zawierającymi 7-8 atomów węgla w cząsteczce. W literaturze opisane są próby zastąpienia części drogiego metalu ziem rzadkich tańszymi (np. Mg, Fe, Ca) bez wyraźnej utraty korzystnych właściwości katalizatorów. Katalizatory wprowadzane są do paliwa ciekłego w ilościach od 10 do 100 ppm w przeliczeniu na metal. W przypadku spalania, np. oleju grzewczego zawierającego duże ilości asfaltenów, katalizator zostaje zaabsorbowany na jego powierzchni i umożliwia pełne jego spalanie [4, 5, 7-9].

Wysoką koncentrację metalu w rozpuszczalniku organicznym uzyskano przez wytworzenie mydeł metali, które umożliwiły dalsze zemulgowanie metali znajdujących się w postaci ich wodorotlenków. W przypadku wysokiej koncentracji metali w rozpuszczalniku organicznym (170 g Fe/dm³ i 60 g Ce/dm³) konieczne jest, aby ok. 25% metalu występowało w formie mydeł, a pozostała część metalu w postaci wodorotlenku była zawieszona w rozpuszczalniku w formie koloidu [5].

2. Część doświadczalna

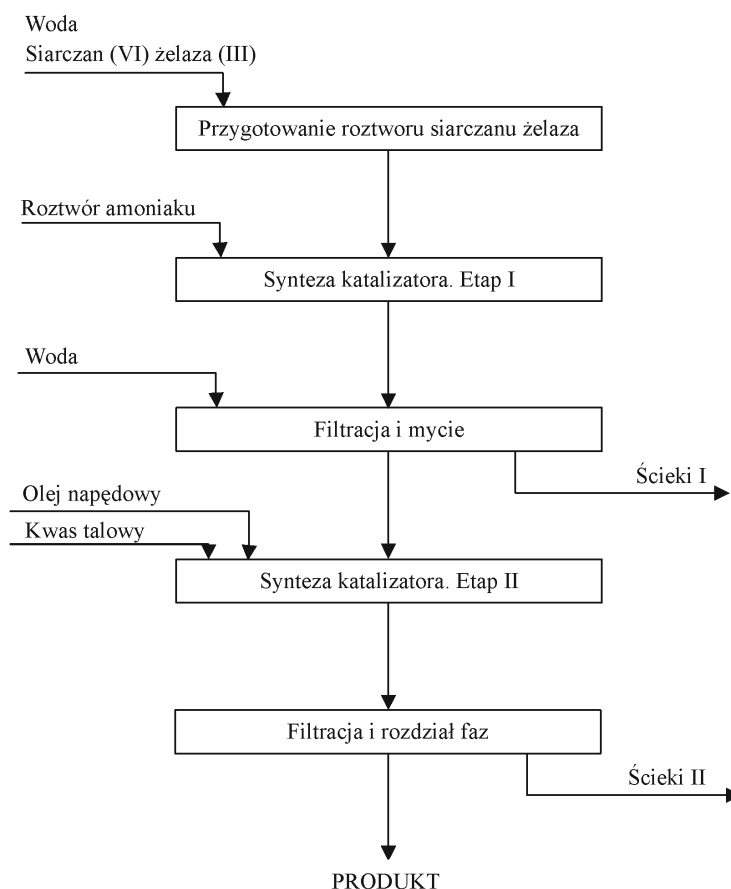
W badaniach zastosowano: uwodniony siarczan żelaza (III), uwodniony azotan ceru (III), kwasy tłuszczowe, roztwór NH₃ (25%), olej napędowy. Do oceny wpływu katalizatora na efekt spalania paliwa stosowano mazut według normy PN-76/C-96024.

Synteza katalizatorów metalicznych przebiega w dwóch etapach, zgodnie z reakcjami:



Katalizatory metaliczne otrzymano z rozpuszczalnych w wodzie soli Fe³⁺ i Ce³⁺. W etapie I do roztworu otrzymanego przez rozpuszczenie w wodzie soli metali dodano wody amoniakalnej. Do tak przygotowanego roztworu dodano roztwór otrzymany przez rozpuszczenie w oleju napędowym kwasów tłuszczo-

wych. Mieszaninę ogrzewano w temperaturze ok. 80°C przez 5 h przy intensywnym mieszaniu. Po reakcji oddzielono fazę organiczną od wodnej. Faza organiczna stanowi katalizator (rys. 1.).



Rys. 1. Schemat otrzymywania katalizatorów metalicznych

Ścieki wodne pochodzące z rozdziału fazy organicznej i wodnej zawierają głównie siarczan amonu, który można odzyskać przez odparowanie wody. Inną metodą neutralizacji ścieku wodnego może być reakcja z CaO i przetwarzanie siarczanu amonu do uwodnionego siarczanu wapnia, czyli gipsu.

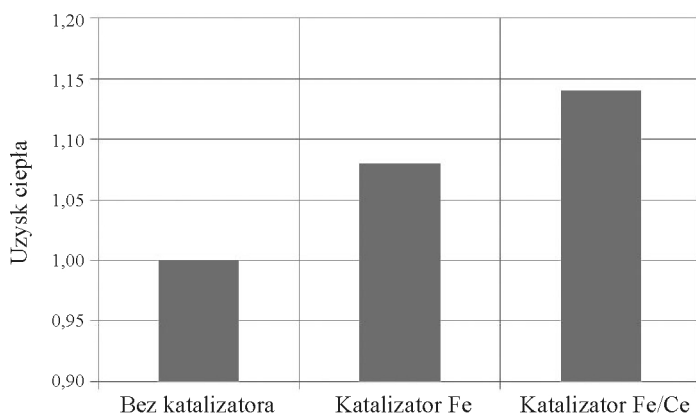
W próbach wytwarzania katalizatora dimetalicznego Fe/Ce postępowano podobnie jak poprzednio, z tym że w miejsce siarczanu żelaza(III) stosowano mieszaninę siarczanu żelaza(III) i azotanu ceru(III). Katalizatory Fe i Fe/Ce charakteryzują się niewielką lepkością i dużą stabilnością w czasie. Katalizator monometaliczny zawierał 200 g Fe/dm³, a dimetaliczny 150 g Fe i 50 g Ce

w 1 dm³ roztworu. Roztwory katalizatora są dobrze rozpuszczalne w badanym paliwie i nie ulegają rozwarstwianiu.

Ocena efektywności katalizatorów przeprowadzona została w testach spalania na układzie pomiarowym do kalorymetrowania paliw. Aparaturę do badań wyposażono w kalorymetr przepływowy typu Junkers oraz układ pomiarowy ciągu przepływu paliwa płynnego i spalin. Zastosowany układ pozwala na wyznaczenie bilansu cieplnego procesu spalania paliwa z zastosowaniem katalizatora i bez udziału katalizatora oraz bilansu masowego procesu spalania.

W badaniach zastosowano paliwo bez katalizatora oraz z dodatkiem katalizatora monometalicznego (Fe) i dimetalicznego (Fe/Ce). Parametry wykonania testów spalania mazutu były następujące: stężenie metalu w spalonym paliwie wynosiło 60 ppm, natężenie przepływu mazutu – 1200 cm³/h, a krotność nadmiaru powietrza – 2.

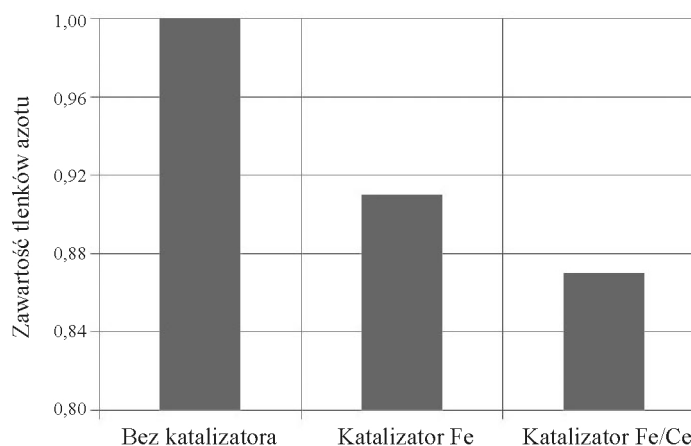
Zastosowanie katalizatorów metalicznych w procesach spalania mazutu umożliwia bardziej efektywne spalanie paliwa, co uwidocznia się w dodatkowym uzysku ciepła z jednostki masy paliwa. Na rysunku 2. porównano wielkości uzysku ciepła w procesie spalania mazutu z zastosowaniem katalizatora na bazie Fe i Fe/Ce.



Rys. 2. Uzysk ciepła w procesie spalania mazutu

Wielkość uzysku ciepła ze spalania jednostki masy mazutu bez udziału katalizatora przyjęto za 1. Zastosowanie katalizatora monometalicznego na bazie Fe prowadzi do dodatkowego uzysku ciepła w ilości ok. 8%. Katalizator dimetaliczny Fe/Ce jest bardziej aktywny w reakcji utleniania zawartych w paliwie ciężkich pozostałości organicznych. W tym przypadku dodatkowy uzysk ciepła wynosi ok. 14%.

Na rysunku 3. porównano wielkość emisji NO_x w procesie spalania mazutu bez udziału katalizatora i z zastosowaniem katalizatora mono- i dimetalicznego. Zastosowanie katalizatora metalicznego (60 ppm Fe) w procesie spalania mazutu ogranicza o ok. 9% wielkość emisji NO_x w gazach odlotowych. W przypadku katalizatora dimetalicznego (45 ppm Fe i 15 ppm Ce) ograniczenie emisji NO_x w odgazach wynosi ok. 13%.



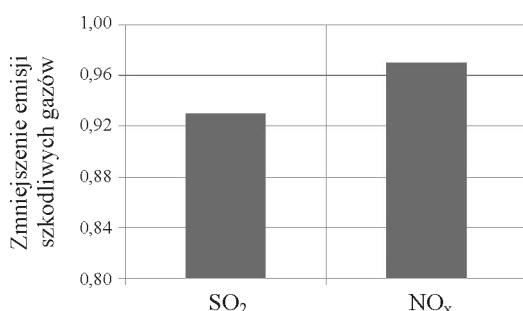
Rys. 3. Zawartość tlenków azotu w odgazach z procesu spalania mazutu

3. Badania w skali pilotowej

Proponowane katalizatory dopalania mają zastosowanie przy spalaniu takich paliw płynnych, jak: olej opałowy lekki, olej opałowy ciężki (tzw. mazut), paliwa okrętowe, mieszanki paliwowe przygotowywane głównie na potrzeby rafinerii. Szacuje się, że w Polsce spala się ok. 3,5 tys. ton/rok olejów opałowych. Roczne zużycie ciężkich olejów opałowych wynosi ok. 1 500 tys. ton, z czego 2/3 produkuje Orlen.

Wymienione paliwa charakteryzują się obecnością w swojej budowie dużej ilości trudno palnych ciężkich parafin i związków smolistych. Spalanie tych paliw bez uprzedniego ich przygotowania powoduje znaczne przekroczenia emisji do otoczenia, głównie benzopirenu i pyłu. Uszlachetnienie omawianych paliw ciężkich przez dodanie katalizatora w znacznym stopniu poprawia proces ich spalania, co daje zmniejszenie emisji niepożądanych substancji. Ze wstępnych badań wynika, że zastosowanie katalizatorów w testach spalania tzw. oleju opałowego średniego umożliwia wyraźne ograniczenie ilości powstającego popiołu i ograniczenie emisji SO_2 o 7% i NO_x o 3% (rys. 4.), zwiększenie sprawności kotła o 4% oraz ograniczenie ilości powstających osadów na ruszcie i w komo-

rze spalania. Omawiane próby rozpoznawcze przeprowadzono na palniku i w kotle olejowym nośnika ciepła firmy Weishaupt o mocy 400 KW.



Rys. 4. Zmniejszenie emisji szkodliwych gazów do atmosfery przy zastosowaniu katalizatorów

Rezultaty zastosowania katalizatorów w operacjach spalania ciężkich olejów są następujące:

- utrzymanie stałej sprawności kotła,
- wydłużenie pracy kotła oraz zmniejszenie kosztów związanych z remontami,
- bardziej efektywne spalanie poprzez ograniczenie ilości węglowodorów w gazach odlotowych (większy uzysk ciepła z jednostki masy paliwa),
- zmniejszenie emisji szkodliwych gazów do atmosfery (CO, NO_x, SO₂, pył, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne),
- brak osadzania się części niespalonych w postaci nagaru w komorze spalania, a w związku z tym – zwiększenie się wydajności kotła,
- ograniczenie korozyjności spalin,
- zwiększenie ilości ciepła w wyniku pełnego spalania paliwa.

4. Podsumowanie

Katalizator Fe i Fe/Ce, o zawartości 230 g metalu w 1 dm³ oleju opałowego, uzyskano przez wytworzenie mydeł metalicznych, które umożliwiają zemulgowanie dalszych ilości metali w postaci ich wodorotlenków. Dla uzyskania tak dużej koncentracji metali w oleju opałowym konieczne jest, aby ok. 25% metalu występowało w formie mydeł rozpuszczonych w rozpuszczalniku organicznym, a pozostała część metalu zawieszona była w rozpuszczalniku w postaci wodorotlenku. W próbach spalania mazutu z zastosowaniem opracowanych katalizatorów uzyskano dodatkowe ilości ciepła w wysokości 8% (katalizator Fe) i 14% (katalizator Fe/Ce) oraz ograniczenie emisji NO_x o 9 i 13% odpowiednio dla prób z zastosowaniem katalizatora mono- i dimetalicznego.

Przeprowadzono również badania w skali pilotowej na palniku i kotle olejowym nośnika ciepła firmy Weishaupt o mocy 400 KW. W trakcie przeprowadzonych badań uzyskano ograniczenie ilości powstającego popiołu i emisji SO₂ o 7% i NO_x o 3% oraz zwiększenie sprawności kotła o 4% i ograniczenie ilości powstających osadów na ruszcie i w komorze spalania.

Literatura

1. Chmielewski A., Tymiński B., Pawelec A.: Reaktor do oczyszczania spalin metodą radiacyjną, *Przemysł Chemiczny*, nr 2003, s. 1013-1015.
2. Kaźmierczak M.: Całkowite utlenianie organicznych związków siarki, *Przemysł Chemiczny*, nr 82, 2003, s. 1029-1031.
3. Kők M.V., Iscon A.G.: Catalytic effects of metallic additive on the combustion properties of crude oils by thermal analysis techniques, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, no 64, 2003, s. 1311-1318.
4. Pat. EP 0946681 (1999 r.).
5. Pat. US 6096104 (2000 r.).
6. Paullikkas A.: Cost-benefit analysis for the use of additives in heavy fuel oil fired boilers, *Energy Conversion and Management*, no 45, 2004, s. 1725-1734.
7. Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie dopuszczalnych poziomów substancji w powietrzu, *Dz.U. z 2002 r. Nr 97, poz. 796*.
8. Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie emisji do powietrza gazów z procesów technologicznych i operacji technicznych, *Dz.U. z 2001 r. Nr 87, poz. 957*.
9. Zvereva E.R., Ganina L.V.: Effects of additives on the working properties of furnace heavy fuel oil, *Chemistry and Technology of Fuels and Oil*, no 45(5), 2009, s. 349-353.

REASERCHES OF CATALYSTS PRODUCTION TECHNOLOGY FOR AN ECOLOGICAL COMBUSTION OF HEAVY FUEL OILS

Abstract

Findings of research on the manufacture of metallic catalysts based on iron salts and iron-and-cerium salts of fatty acids, dissolved in fuel oil, are presented. Fatty acid metal salts are characterized by good solubility in fuel oil and the resulting catalyst solutions show low viscosities. The obtained metallic catalysts were used in mazout combustion tests in which reduced emissions of NO_x and additional heat recovery were obtained as the result of complete fuel combustion.

Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.