

ZÁRÓJELENTÉS

OTKA 48692 Szakbizottság: GEK

BIOMASSZA KÜLÖNBÖZŐ FELTÉTELEK MELLETTI ÉGÉSÉNEK TERMOKÉMIAI ÉS ÉGÉSELMÉLETI VIZSGÁLATA

Vezető kutató: Dr. Szűcs István, egyetemi tanár, ME, Műszaki Anyagtudományi Kar Tüzeléstani Tanszék

A kutatás fő céljai

A biomasszák erőművi felhasználása számos, még megoldásra váró nehézséggel jár. Ezért indokolt célirányos elméleti kutatásokkal, laboratóriumi és ipari körülmények között végzett tudományos vizsgálatokkal feltárni és általánosítani azok égése során végbemenő folyamatokat, égéselméleti jellemzőit, energetikai, tüzelési, valamint légköri emissziós tulajdonságait.

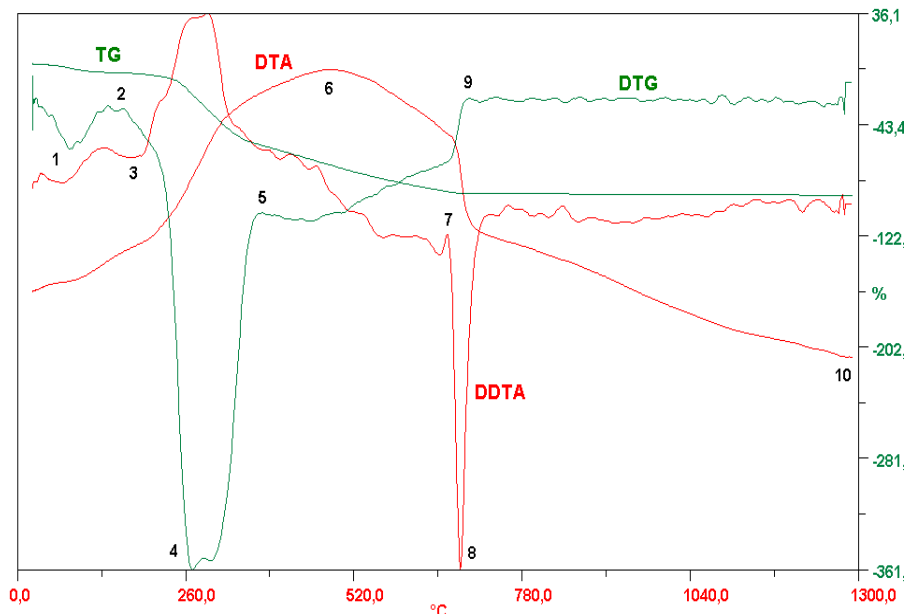
1. A biomasszák illótartalom mérési módszerének továbbfejlesztése

A tüzelőanyagok jellemzőit szabványos módszerekkel, a C, H, S, N és O tartalmát pedig Carlo Elba EA1108 típusú elemanalizátorral végeztük. A szilárd biomasszák begyulladás, égési folyamatait erősen meghatározzák a száradás és az illó komponensek kiválásának jellemzői. A szenek illótartalmának meghatározására érvényben lévő szabvány nem bizonyult alkalmasnak a biomasszák esetében, mert az előírt 850 ± 15 °C -os hőmérsékleten nemcsak az illók távoznak a mintából, hanem a biomasszák a szenekénél nagyobb oxigén tartalma miatt a fix-karbon jelentős része is oxidálódik.

A különböző hőmérsékleteken végzett szabványos illótartalom mérés adataiból kiindulva a következőképpen vizsgáltuk a biomasszák illótartalma meghatározási módszerének pontosítását:

- termoanalitikai méréssel az illótartalom és a fix-karbon tartalom meghatározása;
- az illótartalom mérése utáni szilárd maradékban lévő fix-karbon tartalom meghatározása oxigénáramban;

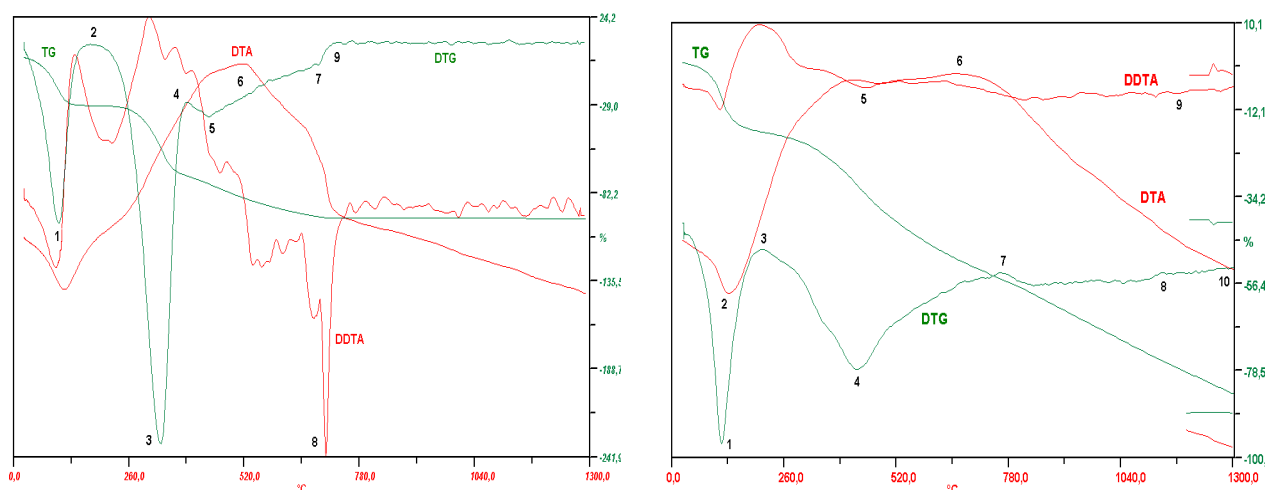
A vizsgálatokat barnaszén, energiafű és fenyőfa apríték mintákkal végeztük el.



1. ábra. Nedves energiafű derivatogramja, (tömegváltozások és hőhatások a hőmérséklet függvényében)

A nedves energiafű derivatogramjából a következőket állapíthatjuk meg:

- a nedvesség legintenzívebben 80-85 °C-os hőmérsékleti intervallumban távozik;
- a száradás 165 °C-on teljesen befejeződik;
- az illók eltávóazása 170-175 °C között indul meg, 266 °C-ig gyorsul és 450 °C-on fejeződik be;
- 250-260 °C között a minta hőmérséklete (DTA görbe) exotermikus reakciók (az illók begyulladása) miatt emelkedni kezd, amely folyamat az illók legintenzívebb eltávóazási hőmérséklete (270-300 °C) után 385 °C-ig lassul;
- 370-495 °C között a tömegváltozás sebessége csökken, és 685 °C-ig egyenletes marad;
- 700 °C fölött mind a tömegcsökkenés, mind a hőfejlődés megállt, az égés befejeződik.



2. ábra. Nedves fenyőfa apríték és barnaszén derivatogramja

A legfontosabb megállapítások a nedves fenyőfa apríték derivatogramja alapján:

- a száradás 200 °C-on teljesen befejeződik;
- az illók eltávozása 210-230 °C között indul meg, 330 °C-ig gyorsul és 390 °C-on befejeződik;
- 250-260 °C között a minta hőmérséklete (DTA görbe) az exotermikus reakciók (az illók begyulladása) miatt emelkedni kezd, 390 °C-ig lelassul (illók égése);
- 370-380 °C között a tömegváltozás lelassul, és 700 °C-ig egyenletes marad (fix-karbon égése);

A biomassza illótartamának meghatározása után megmaradt szilárd anyagot oxigénáramban, platinakatalizátor jelenlétében, 800 °C-on elégetjük. Az elégetéskor keletkező szén-dioxidot szilárd abszorbenseken megkötjük, majd az abszorbens tömegnövekedéséből kiszámítjuk a karbon tartalmat. Azt a hőmérsékletet tekintjük a biomasszák vizsgálatához optimálisnak, amelyeken a zárt térben mért illók, és az illók mérése után megmaradt szilárd anyagok oxigénáramban mért fix-karbon tartalma a legközelebb esik a derivatográfus mérésből kapott illó, és a fix-karbon tartalom eredményeihez.

1. táblázat. Az illótartalom mérési hőmérsékletének meghatározása során mért adatok

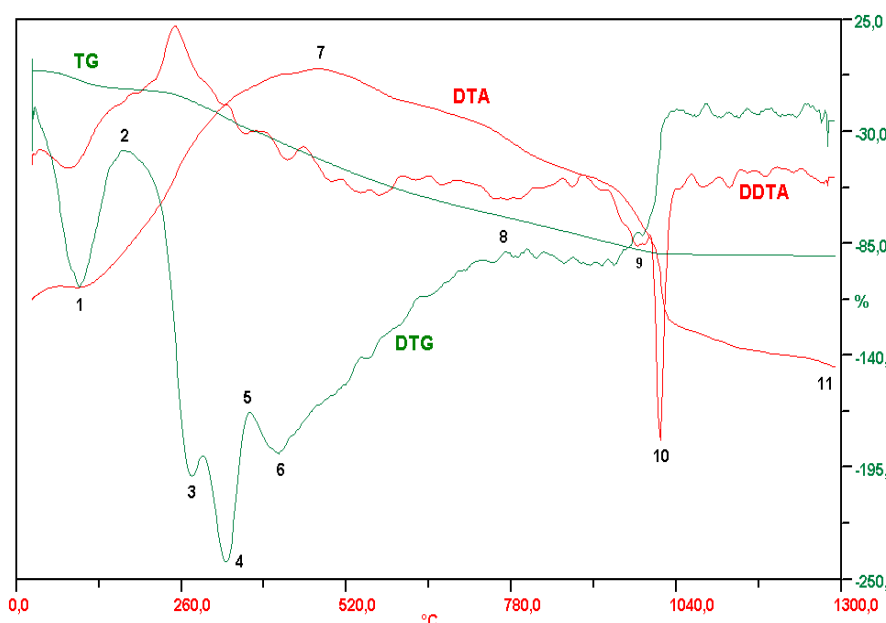
Az illótartalom (zárt térben hevítéssel mérve) (m/m%)					
Biomassza	A vizsgálati hőmérséklet				
	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C
Energiafű	16,86	52,71	55,95	62,97	-
Fenyőfa	-	13,55	50,35	55,68	57,46
A fix-karbon tartalom (oxigén áramban mérve) (m/m %)					
	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C
Energiafű	-	35,65	31,98	25,59	-
Fenyőfa	-	-	20,27	18,88	17,75
Összetétel (derivatográfias mérés) (m/m%)					
	Nedvesség	Illó	Fix karbon	Hamu	
Energiafű	6,40	51,84 (400°C!)	35,91 (400°C!)	5,85	
Fenyőfa	29,47	(450°C!) 49,66	20,61 (450°C!)	2,26	

Az 1. táblázatban az energiafűre a 400 °C-on, a fenyőfára pedig a 450 °C-on végzett mérések eredményei mutatnak egyezőséget, így ezeken a hőmérsékleten célszerű az illótartalmukat határozni. A különféle lágyszárú biomasszákkal (szalma, kender, magháj, korpa, repce, búza, stb.) és fás-szárúakkal végzett méréseink adatai az előbbiekkal azonos eredményeket mutattak. A vizsgálatunk szerinti 400–450 °C-os hőmérsékleteken végzett mérések – szemben a szenekre előírt 850 °C-ossal – lényegesen pontosabbá, olcsóbbá, és gyorsabbá teszik a biomasszák illótartalmának meghatározását.

2. Szén-biomassza vegyes tüzelés vizsgálata

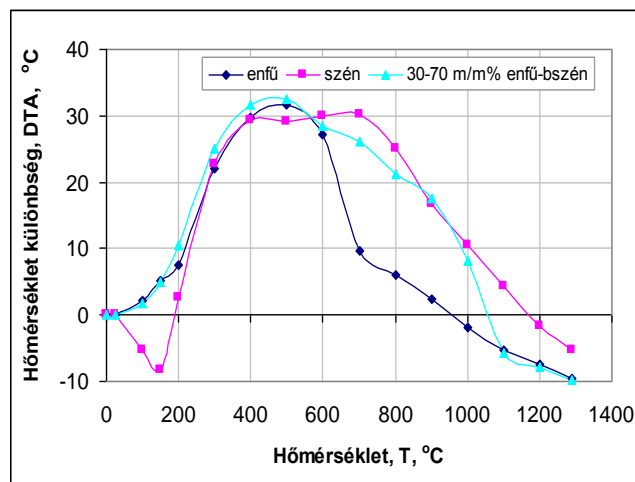
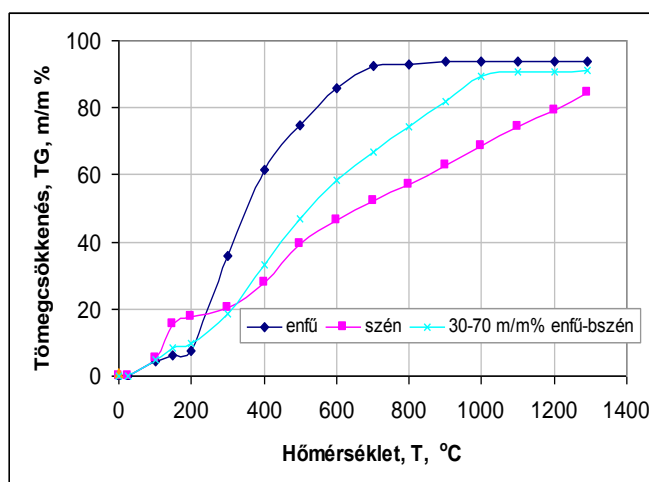
A laboratóriumi méréseket egy hazai erőmű által rendelkezésünkre bocsátott energiafűvel, barnaszénrel, és a két tüzelőanyag 30-70 m/m %-os (~20-80 % hőarányú) keverékével végeztük el. Az energiafű eltüzelése üzemviteli kockázatot jelent, hazánkban potenciális erőműi tüzelőanyag lehetne.

Az energiafű-szén 30-70 %-os tömegarányú (20-80 % hőarányú) tüzelőanyag keverék derivatogramját a **3. ábrán** láthatjuk.

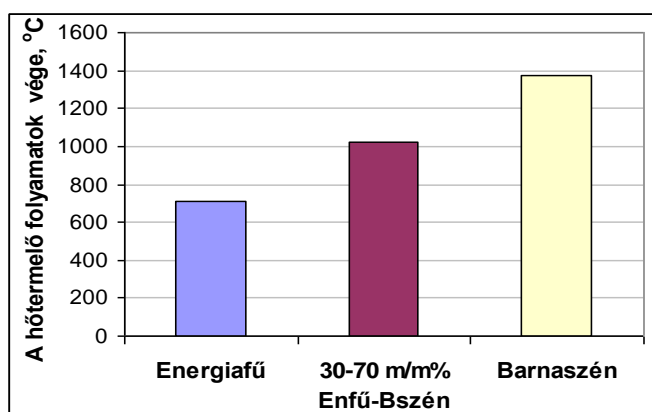


3. ábra. Energiafű-szén 30-70 %-os tömegarányú (20-80 % hőarányú) tüzelőanyagkeverék derivatogramja

Az energiafűnek, a barnaszénnek és keverékeinek a hőmérséklet növelése hatására bekövetkező tömegváltozását - a száradását, illóeltávolítását – valamint a száradást, az illók kiválását, begyulladását és a fix-karbon oxidációját kísérő hőmérsékletváltozásokat a **4. ábrán** mutatjuk be.



4. ábra. Az energiafű, a barnaszén és az energiafű-barnaszén keveréknek a hőmérséklet növelése hatására bekövetkező tömeg,- és hőmérsékletváltozása



5. ábra. Az exotermikus folyamatok végének hőmérséklete a vizsgált tüzelőanyagoknál

Az illótartalom intenzívebb eltávolítása és kisebb hőmérsékleten való begyulladás az energiafű gyorsabb égését eredményezi, aminek következtében a barnaszénnel alkotott keverékben az égési folyamatok ~1000 °C hőmérsékleten fejeződnek be, a tisztán barnaszéntüzelés 1400 °C-os égésbefejeződési hőmérsékletéhez képest.

3. A biomasszák égésekor képződő szilárd égéstermékek vizsgálata

A biomassza tüzelésnek - a nedvesség,-és illótartalma mellett - a legkritikusabb velejárója a kazánok hőcserélő felületeinek - a szilárd égési maradékok, a hamu és pernye miatti - elsalakosodása, amelynek hőszigetelő hatása a kazán igen jelentős hőtechnikai hatásfokromlását okozza.

A biomasszák és barnaszén szilárd égési maradékainak vizsgálatára három féle módszert alkalmaztunk:

- elemi összetétel vizsgálata scanning elektronmikroszkópos-mikroszondás módszerrel;
- a hamu szerkezeti összetételének röntgen diffrakciós vizsgálatával;
- a hamu szintereződési, lágyulási jellemzőinek mérése.

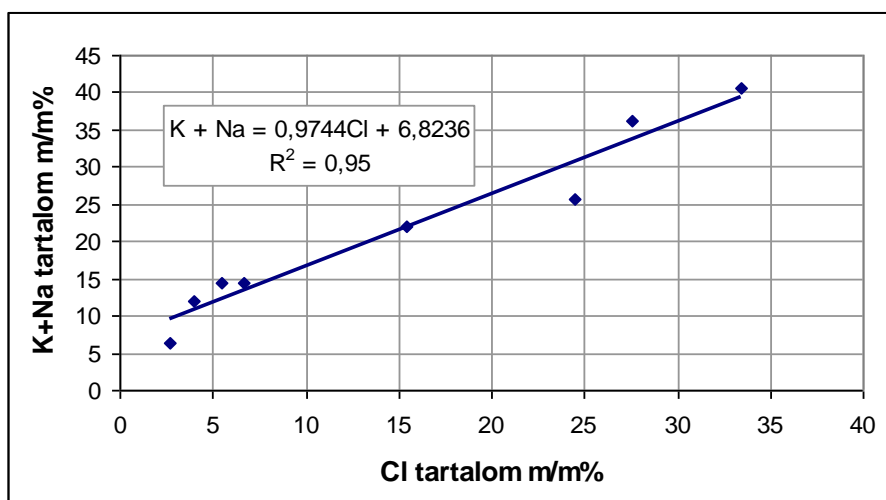
A fenyőfa hamu elemi összetételéből a következőket állapíthatjuk meg:

- a tüztérben maradó hamu átlagos kálium tartalma 3,28 m/m%;
- a szállópor minták legkisebb káliumtartalma legalább kétszerese a tüztéri hamuénak;
- a szállópor minták átlagos klór tartalma két és félszerese a tüztéri hamuénak;

Az energiafű égési maradékára a következő megállapítások tehetők:

- az energiafű hamujának átlagos kálium tartalma 15,53 m/m%, nátrium tartalma 6,4 m/m %;
- az energiafű hamujának a klór és a K+Na tartalma közel azonos mértékű;
- a hamu karbon tartalma viszonylag nagy, ami a tüzelőanyag tökéletlen égésére utal.

Az elektronmikroszkópos szerkezetvizsgálat a megolvadt salakszemcsékbe zárult karbont mutatott ki, vagyis az energiafű égési hőmérséklete a hamuja lágyulási, megolvadási hőmérsékleténél nagyobb.



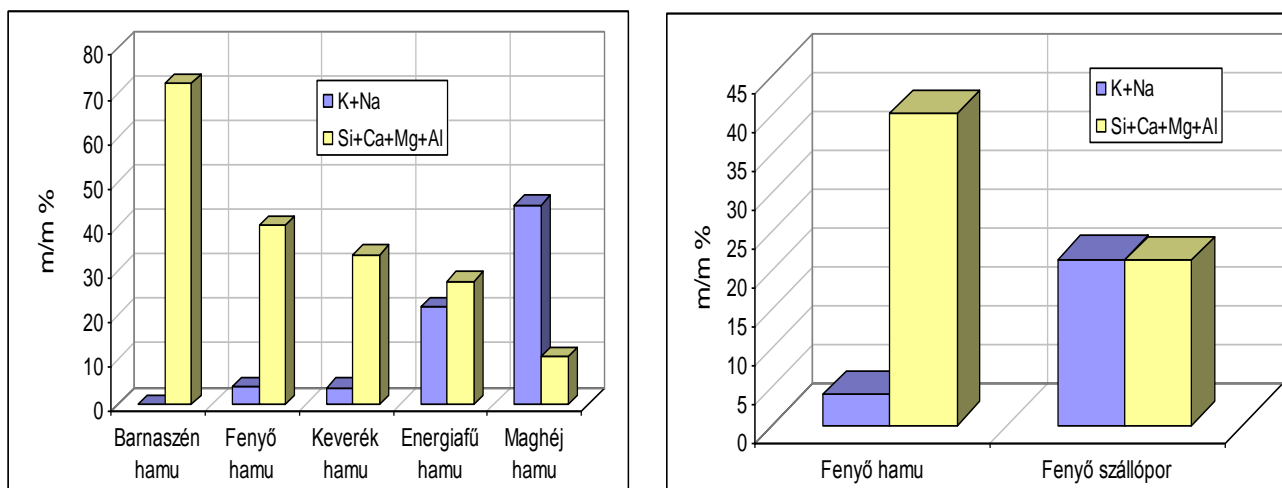
6. ábra. Az energiafű hamu kálium + nátriumtartalmának függése a klórtartalmától

Megállapíthatjuk, hogy az energiafű hamujában a Na és a K főleg kloridként van jelen.

Az élelmiszeripar melléktermékei, hulladékai között a napraforgó maghéj egyre nagyobb tömegben jelenik meg az erőművek tüzelőanyagában, amelynek alkalmazásakor komoly hatásfokcsökkenést és termeléskiesést tapasztaltak. Emiatt fontos kérdés a felmerülő nehézségek okainak felderítése.

A scanning elektronmikroszkópos vizsgálatok eredményeiből a különböző biomasszák, (pl. napraforgó maghéj) és az energiafű-barnaszén keverékek eltüzelésekor keletkező égési maradékokra a következő megállapítások tehetők:

- a lágyszárú tüzelőanyagok salakosodásáért felelőssé tehető kálium mind az energiafű (15,53 m/m %), mind a napraforgó maghéj (44,09 m/m %) hamujában nagy mennyiségben van jelen a többi tüzelőanyaghoz viszonyítva;
- az energiafű esetében súlyosbítja a helyzetet a kálium mellett jelen lévő nagy mennyiségű Cl (15,46 m/m %);
- az energiafű és a napraforgó maghéj esetén a kazán gyors elsalakosodására lehet számítani.



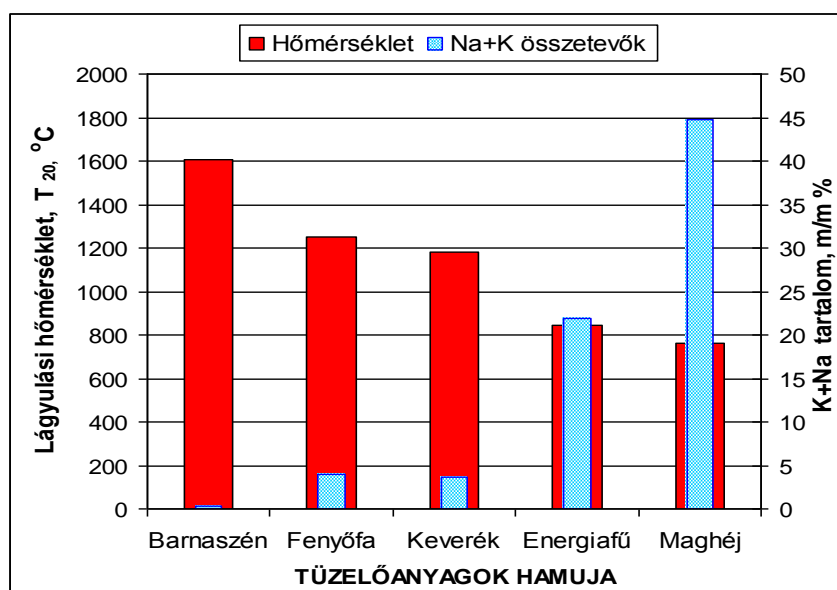
7. ábra. A (K+Na) és a (Si+Ca+Mg+Al) mennyisége a vizsgált tüzelőanyagok hamujában

A röntgendiffrakciós mérések eredményeiből a következők derültek ki:

- az energiafű hamujában a kálium teljes egészében KCl (36,7 m/m%) alakjában van jelen;
- a fenyőfa hamujában a káliumot is tartalmazó fázis ($K_2Al_2Si_3O_{10}$) 10,1 m/m %, a klór pedig $Ca_2SiO_3Cl_2$ fázisban fordul elő;
- a barnaszén hamujában a kálium kicsi mennyiségben fordul elő.

A **8. ábra** a különböző tüzelőanyagok hamuja lágyulási (a próbák 20 %-os alakváltozáshoz tartozó) hőmérsékletének és a K+Na tartalmának kapcsolatát mutatja, amelynek alapján megállapíthatjuk:

- a vizsgált biomasszák hamujának lágyulási hőmérséklete jelentősen kisebb a barnaszénétől;
- az energiafű hamujának nagy alkáli tartalma a lágyulását ~ 800 °C körüli hőmérsékletre csökkenti, ami a barnaszén értékének csupán a fele.



8. ábra. Összefüggés a tüzelőanyagok hamujának lágyulási hőmérséklete és (K+Na) tartalma között.

Az alkáli tartalom növekedése a lágyulási hőmérséklet intenzív csökkenését okozza.

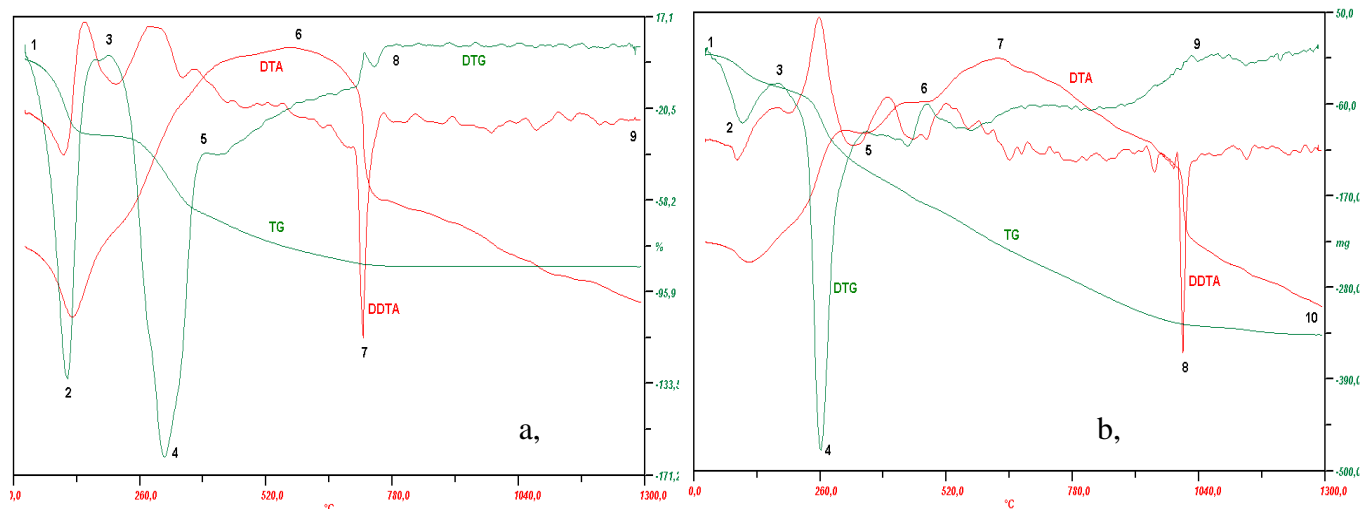
4. Faapríték és szennyvíziszap együttes vizsgálatok lejárásának vizsgálata

Az üzemi méréseket 2008. júliusában 80 t/h gőztermelésű, fluidizációs kazánon végeztük. A kísérletek előtt a faaprítékhoz üzemszerűen ~ 10 % m/m barnaszén adagoltak. A kísérletek során a barnaszén helyett szárított ipari szennyvíz iszapot keverték a faaprítékhoz.

A szennyvíziszap laboratóriumi mérési eredményeiből a következőket emeljük ki:

- hamutartalma (33,36 %) a faapríték hamutartalmának (1,00 %) több mint harmincszorosa. Ennek a füstgázok portartalmára van különösen erős hatása.

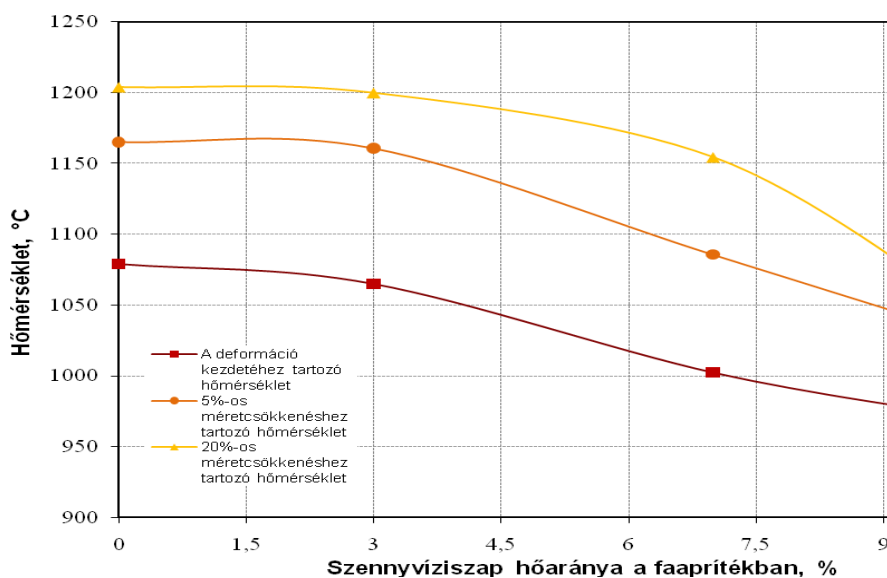
- a szennyvíziszap nitrogéntartalma (1,54 %) a faapríték nitrogéntartalmának (0,41 %) közel négyszerese, ami a NO_x emisszió szempontjából előnytelen;
- a szennyvíziszap fűtőértéke közelítőleg megegyezik a faapríték fűtőértékével;
- a szennyvíziszap 41 % részarányban tartalmaz Fe₂O₃ –at, a faaprítékban Fe alig mutatható ki.



9. ábra. Faapríték (a) és szennyvíziszap (b) minták derivatogramja

A szennyvíziszap derivatogramjából kapható legfontosabb információk:

- | | |
|---|---|
| ▪ a száradás befejeződésének hőmérséklete | $T_{w,} = 173 \text{ } ^\circ\text{C};$ |
| ▪ az illók kiválásának kezdőhőmérséklete | $T_{ill, kezd} = 180 \text{ } ^\circ\text{C};$ |
| ▪ az illók begyulladásának kezdőhőmérséklete | $T_{ill, gyull} = 200 \text{ } ^\circ\text{C};$ |
| ▪ az illók leggyorsabb kiválásának hőmérséklete | $T_{ill, max} = 260 \text{ } ^\circ\text{C};$ |
| ▪ az illók kiválásának véghőmérséklete | $T_{ill, vég} = 480 \text{ } ^\circ\text{C};$ |
| ▪ az intenzív égés hőmérséklet tartománya | $T_{int, ég} = 280\text{-}790 \text{ } ^\circ\text{C};$ |
| ▪ az égés teljes befejeződésének hőmérséklete | $T_{égés, bef} = 1030 \text{ } ^\circ\text{C}.$ |



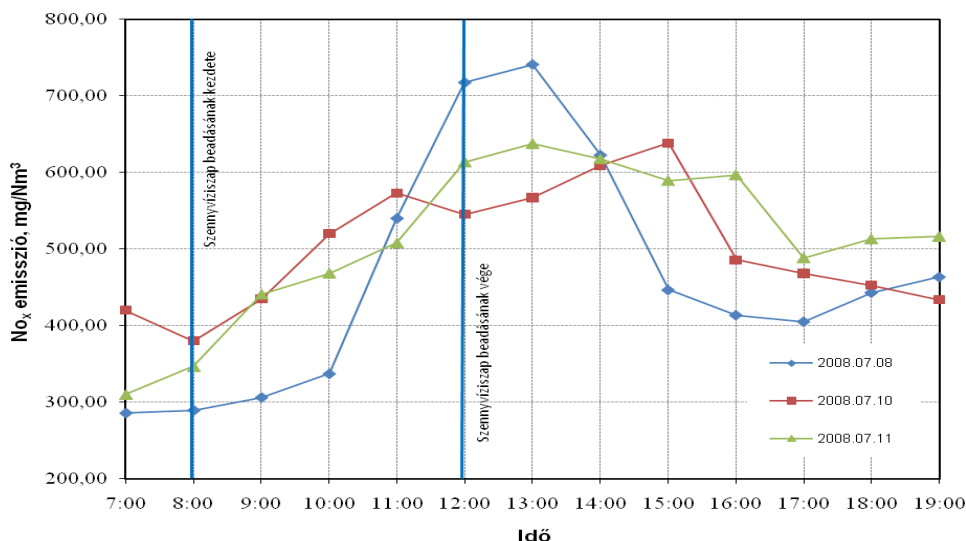
10. ábra. Faapríték-szennyvíziszap keverék hamujának lágyulási hőmérsékletei az iszap hőarányának függvényében.

A szennyvíziszap mért lágyulási jellemzői:

- $T_{kezd,} = 1018 \text{ } ^\circ\text{C};$
- $T_{5 \text{ } \%} = 1033 \text{ } ^\circ\text{C};$
- $T_{20 \text{ } \%} = 1100 \text{ } ^\circ\text{C}.$

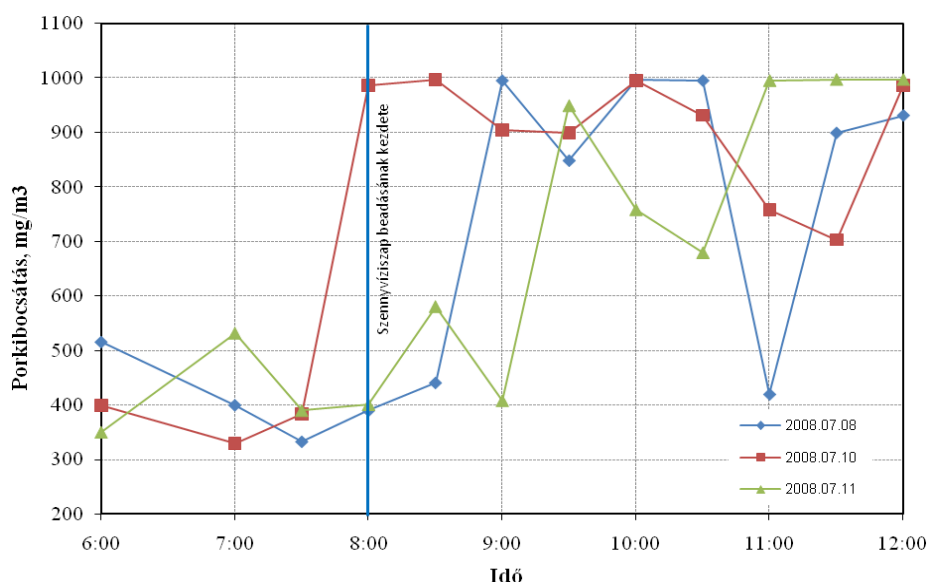
A 0 %-os szennyvíz iszap arányánál a faapríték lágyulási jellemzőit láthatjuk.

Kazánoknál a légköri emissziók értéke az égetés feltételeitől – ezen belül leginkább a tüztéri hőmérséklet, oxigénkoncentráció és sebesség eloszlástól függ. Emiatt a biomasszák égésekor a légszennyezők keletkezési intenzitása laboratóriumi mérésekkel csak tendencia jelleggel mutatható ki, méréséhez üzemi kísérleteket célszerű végezni. Vizsgálataink során a NO_x kibocsátást a kéménybe épített, folyamatos működésű gázanalizátorral mértük. A szilárd légszennyezők koncentrációját pedig az elektrosztatikus porleválasztó előtt határoztuk meg, hogy annak működése ne okozzon zavart.



11. ábra. A szennyvíziszap égetési kísérletek alatt mért NO_x emisszió.

A szennyvíziszap adagolása minden napon 8:00 – 10:00 óra között, 10-12 % hőarányban történt.



12. ábra. A szennyvíziszap égetési kísérletek alatt az elektrosztatikus porleválasztó előtt mért porkoncentráció.

A szennyvíziszap adagolása minden napon 8:00 – 10:00 óra között, 10-12 % hőarányban történt.

A szennyvíz iszap – faapríték keverék kísérleti égetéseiből levont következtetések:

- a NO_x emisszió a szennyvíziszap beadását követően kb. két és fél órán belül megkétszereződött, amit a szennyvíziszap nagy nitrogéntartalma okozott;
- a NO_x kibocsátás a szennyvíziszap beadásának befejezése után hat órával is a kísérlet előtti érték felett volt, ennek egyik oka a fluidágyban felhalmozódott, vas-oxidoknak a NO_x képződését katalizáló hatása;
- a szennyvíziszap beadagolása után a füstgázok portartalma a porleválasztó előtt rövid idő alatt kb. két és félszeresére nőtt, amelyet a szennyvíz iszap nagy (33,36 %) hamutartalma okozott.

5. A kutatás eredményeinek hasznosítási lehetőségei

A kidolgozott komplex vizsgálati módszer a biomasszák legfontosabb tüzelési jellemzőinek az eddiginél gyorsabb, pontosabb, gazdaságosabb meghatározására alkalmas.

A biomasszák tüzelésekor képződő hamu tulajdonságainak feltárása lehetővé teszi a kazánok fűtőfelületeinek elsalakosodása miatt okozott károk csökkentését. A kutatások eredményeit a biomasszát tüzelő hazai hőerőművek közvetlenül hasznosíthatják.

Az alkalmazott vizsgálati módszerek és a biomasszák égetésével kapcsolatban feltárt elméleti összefüggések mind az alap és a mester, mind pedig a doktori képzésben a Miskolci Egyetem Tüzeléstan és Hőenergia Tanszék által jegyzett tantárgyak (Energiahordozók, Energiagazdálkodás Tüzeléstan, Hulladékégetés, Kazánok), oktatásába közvetlenül beépültek.