

Analysis of chemical mechanisms of the formation of environmentally harmful gas combustion products from waste pyrolysis

Analiza mechanizmów chemicznych powstawania uciążliwych dla środowiska produktów spalania gazu z pirolizy odpadów

DOI: 10.15199/62.2024.9.5

Computer simulations of the combustion process of pyrolytic gases from RDF pyrolysis and a mixture of polypropylene with pine chips as well as natural gas were carried out. The effect of temp. and residence time on the compn. of combustion products was examined. Calcns. were carried out using the ANSYS Chemkin PRO program, and the input data for the calcns. were taken from exptl. studies carried out at the test stand. Computer simulations showed that the chem. compn. of gases from the combustion of pyrolytic gases, as a function of variable combustion process parameters, such as temp. and residence time of the reagents in the highest temp. zone, is qual. similar to the compn. of exhaust gases from the combustion of natural gas.

Keywords: metallurgical industry, waste pyrolysis, thermal conversion products

Przedstawiono wyniki symulacji komputerowych wpływu wybranych parametrów procesu termicznej konwersji, takich jak temperatura i czas przebywania, na mechanizm powstawania uciążliwych dla środowiska gazowych produktów. Analizie poddano gazy pochodzące z pirolizy RDF (*refuse derived fuel*) oraz mieszaniny zrębków sosnowych z polipropylenem. Uzyskane wyniki obliczeń dla wybranych związków porównano z danymi dla gazu ziemnego. Mogą one znaleźć praktyczne zastosowanie w przemyśle hutniczym, jako podstawa do rozważań nad energetycznym wykorzystaniem gazowych produktów pirolizy do opalania pieców grzewczych jako substytutu gazu ziemnego.

Słowa kluczowe: przemysł hutniczy, piroliza odpadów, produkty termicznej konwersji

Problematyka powstawania uciążliwych dla środowiska gazowych produktów wpisuje się w aktualne wyzwania środowiskowe, przed którymi stoją najbardziej energochłonne gałęzie przemysłu, takie jak przemysł żelaza i stali. Szansą na poprawę efektywności energetycznej zmierzającej do obniżenia zużycia paliwa, a tym samym zmniejszenia emisji zanieczyszczeń, zwłaszcza CO₂, jest wykorzystanie potencjału gazów pochodzących z termicznej konwersji odpadów, a w szczególności gazu pirolitycznego¹⁾. Jak wskazują liczne źródła literaturowe zagospodarowanie uciążliwych dla środowiska gazowych produktów termicz-

nej konwersji cieszy się zainteresowaniem nie tylko przedsiębiorców branży odpadowej, ale również metalurgicznej²⁾.

Zasadniczym problemem ograniczającym energetyczne wykorzystanie gazu pirolitycznego na szeroką skalę jest złożony mechanizm chemiczny jego spalania i niezbadane szczegółowo konsekwencje środowiskowe. Dodatkowo analizę procesu utrudniają zarówno warunki spalania, jak i rodzaj spalanej paliwa, a w szczególności zróżnicowany skład chemiczny gazów pochodzących z termicznej konwersji odpadów^{3, 4)}. Dogłębne rozpoznanie mechanizmów chemicznych opisujących proces spalania lub współspala-



Mgr inż. Magdalena SKRZYNIARZ (ORCID 0000-0002-8577-021X) w roku 2017 ukończyła studia na Wydziale Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów Politechniki Częstochowskiej i jednocześnie rozpoczęła doktorat na tym samym wydziale. Zajmuje się zagadnieniem dotyczącym spalania paliw i odpadów oraz ich racjonalnym gospodarowaniem, z uwzględnieniem ochrony środowiska.



Dr inż. Jakub RZAŃKI (ORCID 0000-0002-4354-525X) w roku 2009 ukończył studia na Wydziale Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej Politechniki Częstochowskiej. W 2013 r. uzyskał stopień doktora nauk fizycznych na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Łódzkiego. Jest adiunktem w Katedrze Fizyki Politechniki Częstochowskiej. Specjalność – fizyka ciała stałego.

*** Adres do korespondencji:**

Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, Politechnika Częstochowska, al. Armii Krajowej 19, 42-201 Częstochowa, tel.: (34) 325-07-70, e-mail: magdalena.skrzyniarz@pcc.pl

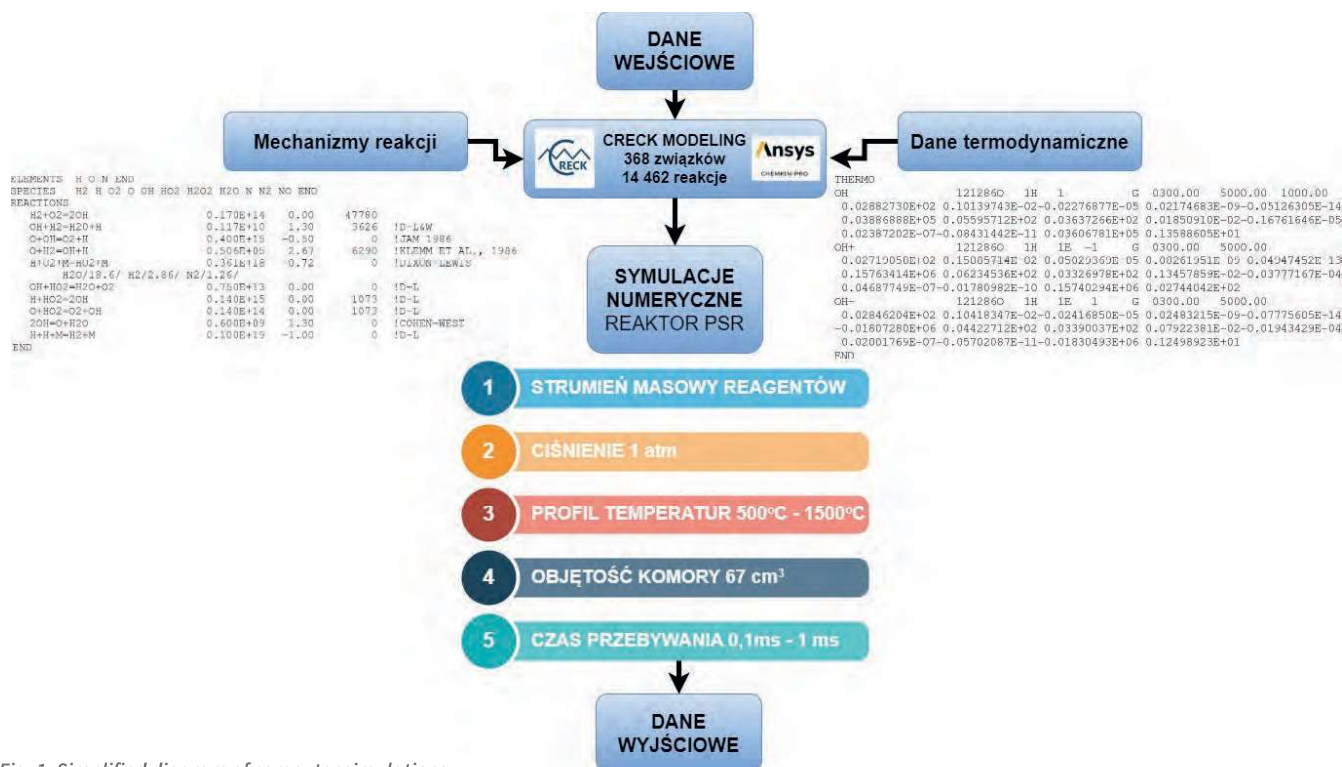


Fig. 1. Simplified diagram of computer simulations

Rys. 1. Uproszczony schemat prowadzonych symulacji komputerowych

nia omawianych gazów procesowych i ich mieszanin nie tylko uzupełni lukę literaturową w zakresie identyfikacji składu chemicznego spalin, ale również umożliwi podjęcie stosownych działań zmierzających do minimalizacji powstawania szkodliwych substancji zanieczyszczających⁵⁻⁷. Szczególnej uwagi wymagają sytuacje, w których w urządzeniach dochodzi do obniżenia sprawności spalania paliwa, niewłaściwego wymieszania reagentów lub nadmiernego schłodzenia płomienia przed zakończeniem spalania, co prowadzi do niedoboru tlenu. Konsekwencją spalania w warunkach niedoboru tlenu jest emisja niedopalonych węglowodorów oraz sadzy, które mogą stanowić zagrożenie związane z wybuchem w przewodach spaliniowych⁸.

Celem pracy była analiza mechanizmów chemicznych w funkcji zmiennej temperatury i czasu przebywania, tworzenia i rozkładu wybranych zanieczyszczeń gazowych powstających podczas spalania gazów pochodzących z pirolizy odpadów. Badania były wstępem do analizy mechanizmów chemicznych powstawania i rozkładu wybranych produktów spalania gazu pirolitycznego w wysokotemperaturowej komorze grzewczej.

Część badawcza

Metody obliczeniowe

Obliczenia wykonano z wykorzystaniem oprogramowania komputerowego ANSYS Chemkin PRO (ver. 2021R1), w ramach licencji usługi chmurowej w sieci Pionier. Mechanizm chemiczny został zaczerpnięty z bazy danych Creck Modeling i obejmował 368 związków oraz

14 462 reakcje⁹. Obliczenia przeprowadzono dla reaktora o stałej objętości z idealnym wymieszaniem reagentów PSR (*perfectly stirred reactor*). Dane wejściowe do obliczeń zaczerpnięto z badań eksperymentalnych przeprowadzonych na stanowisku badawczym opisanym w pracy⁸, dla stałej wartości stosunku nadmiaru powietrza $\lambda = 1,05$. Uproszczony schemat prowadzonych obliczeń przedstawiono na rys. 1.

Analizie poddano dwa gazy pirolityczne uzyskane z procesu pirolizy paliwa alternatywnego RDF oraz mieszaniny zrębków sosnowych z polipropylenem (ZS+PP, mieszanina 70% sosna, 30% PP) oraz dla porównania gaz ziemny. Składy gazów zostały zamieszczone w tabeli.

Table. Chemical composition of analyzed gases

Tabela. Skład chemiczny analizowanych gazów

Składnik	Rodzaj gazu		
	Gaz ziemny, % ⁸⁾	Gaz pirolityczny z RDF, % ¹⁰⁾	Gaz pirolityczny z ZS+PP, % ¹¹⁾
H ₂	-	12,37	7,94
CO	-	29,69	26,43
CH ₄	96,65	17,83	23,15
CO ₂	0,32	11,89	29,44
N ₂	1,20	-	-
C ₂ H ₄	-	13,84	1,47
C ₂ H ₆	1,84	4,03	2,88
C ₃ H ₈	-	0,43	1,08
C ₃ H ₆	-	7,34	5,56
LHV, MJ/m ³	34,40	29,94	24,20

LHV (*lower heating value*) – dolna wartość opałowa

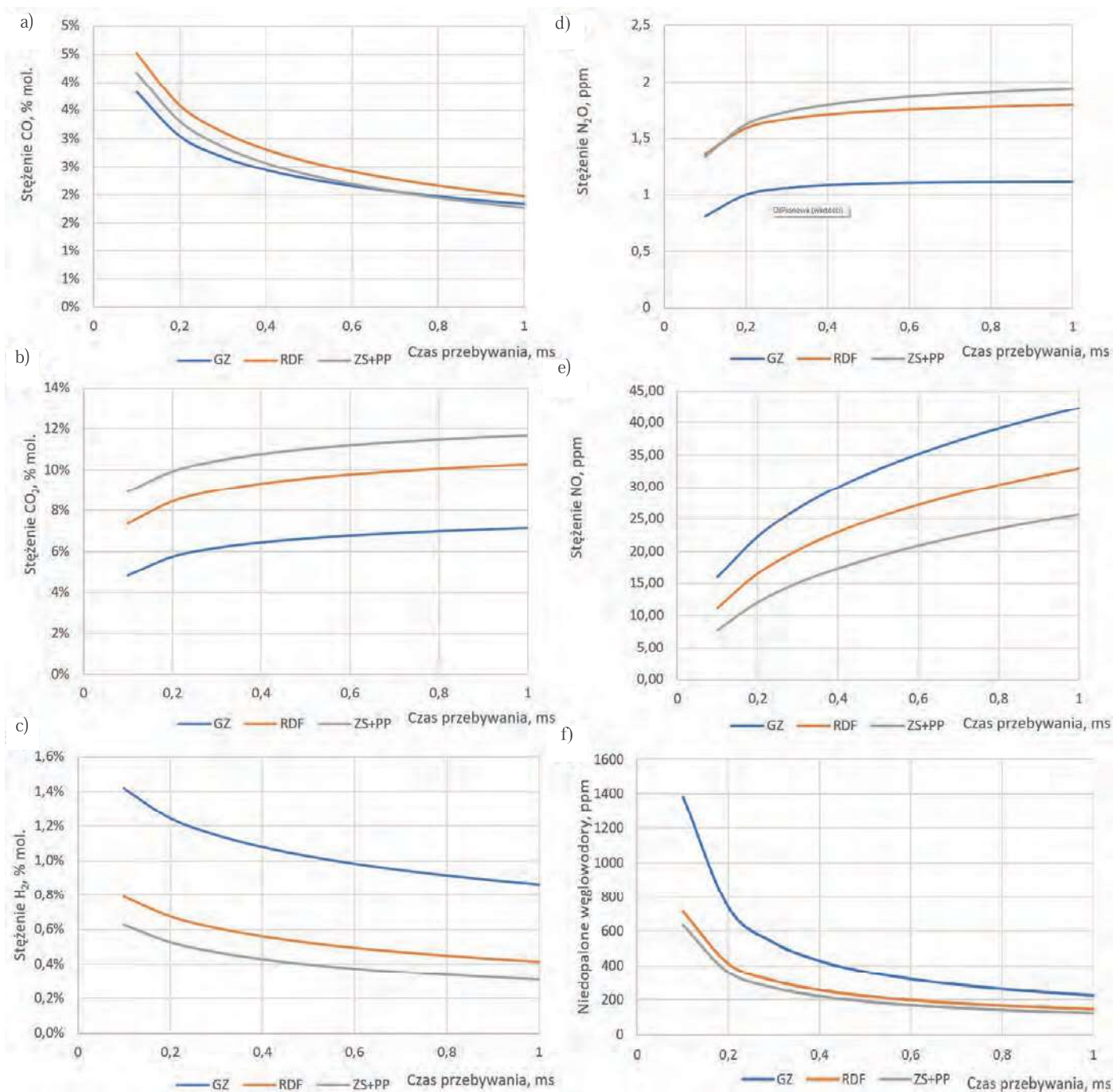


Fig. 2. Molar concentration as a function of residence time of: a) CO, b) CO₂, c) H₂, d) N₂O, e) NO, and f) unburned hydrocarbon

Rys. 2. Stężenie molowe w funkcji czasu przebywania: a) CO, b) CO₂, c) H₂, d) N₂O, e) NO i f) niedopalonych węglowodorów

Wyniki symulacji

Wyniki symulacji wpływu czasu przebywania na powstawanie CO, CO₂, H₂, N₂O, NO i niedopalonych węglowodorów przedstawiono na rys. 2, a wpływ temperatury na rys. 3. Z symulacji komputerowych wynika, że skład spalin powstałych ze spalania gazów pirolitycznych był pod względem jakościowym zbliżony do składu spalin z gazu ziemnego. W funkcji czasu przebywania i stałej temp. 1500°C obserwowano wzrost stężenia NO, N₂O i CO₂ dla wszystkich analizowanych gazów. Największe stężenie NO było w gazach ze spalania gazu ziemnego i dla czasu przebywania 1 ms wyniosło 42 ppm, a najmniejsze w gazach

ze spalania gazu z pirolizy ZS+PP i wyniosło 25 ppm. Dwukrotnie większe stężenie należy tłumaczyć m.in. obecnością azotu cząsteczkowego w składzie gazu ziemnego. Odwrotną sytuację obserwowano dla N₂O, którego stężenie w gazach ze spalania gazu ziemnego było mniejsze niż w gazach ze spalania gazów pirolitycznych, co może mieć związek z mechanizmem chemicznym powstawania i rozkładu tlenków azotu. Najmniejsze różnice w wartościach stężeń obserwowano dla CO, a największe dla H₂. W przypadku takich związków, jak CO₂, N₂O i NO ich stężenie molowe rosło wraz ze wzrostem czasu przebywania. Zmniejszenie stężenia molowego zaobserwowane

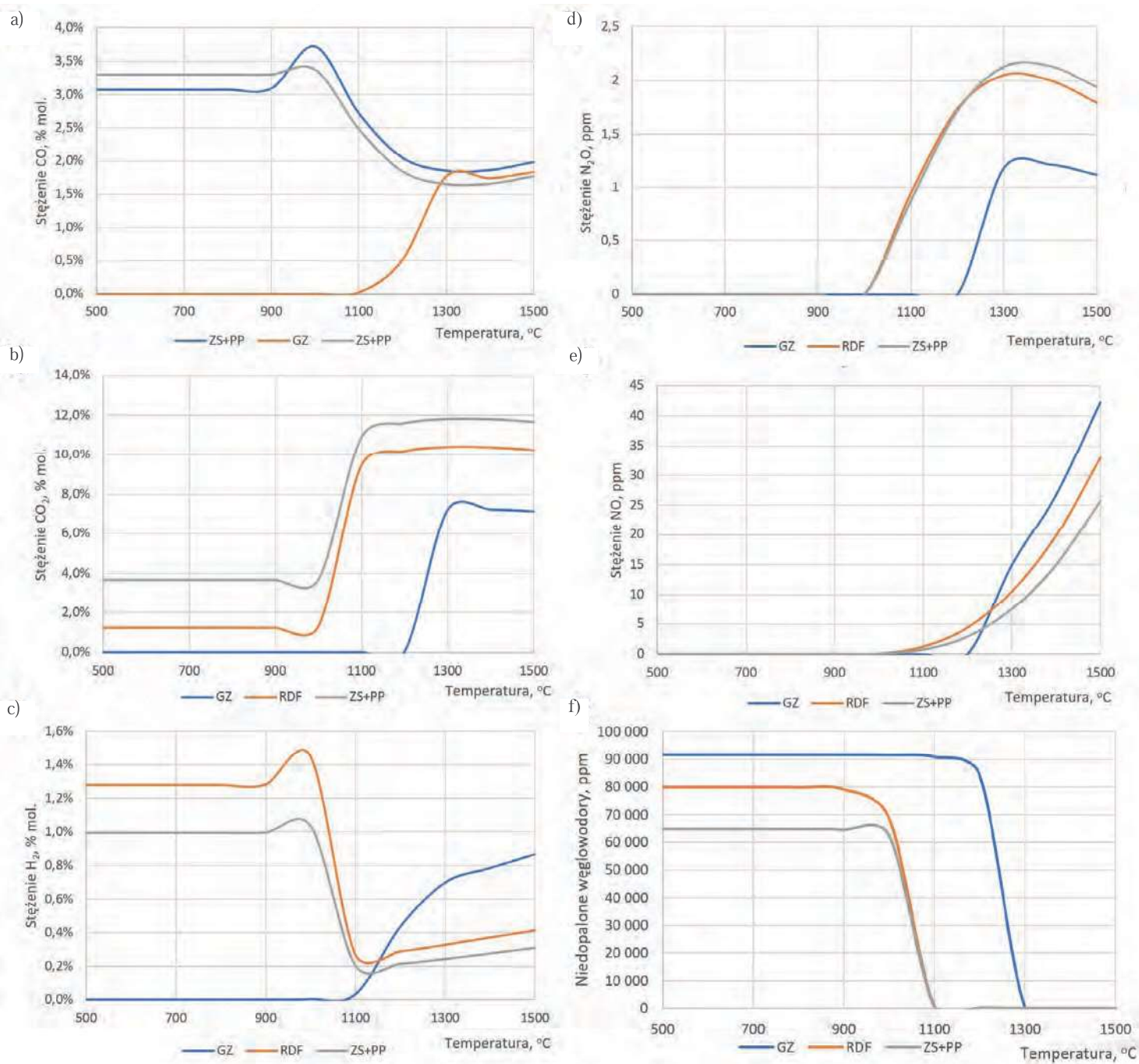


Fig. 3. Molar concentration as a function of temperature of: a) CO, b) CO₂, c) H₂, d) N₂O, e) NO, and f) unburned hydrocarbon

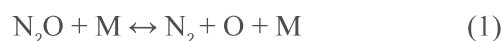
Rys. 3. Stężenie molowe w funkcji temperatury: a) CO, b) CO₂, c) H₂, d) N₂O, e) NO i f) niedopalaných węglowodorów

w przypadku CO i H₂ było związane z ich dopalaniem występującym wraz ze wzrostem czasu przebywania.

Dla wszystkich analizowanych gazów obserwowano wzrost stężeń CO₂, N₂O i NO w funkcji temperatury i stałego czasu przebywania 1 ms. Wraz ze wzrostem temperatury spalania powyżej 1100°C obserwowano gwałtowny wzrost stężeń NO dla wszystkich trzech gazów, będący skutkiem mechanizmu Zeldowicza, który odpowiada za formowanie NO w wysokich temperaturach (powyżej 1250°C)¹².

Odmianą sytuację obserwowano dla stężenia N₂O, które w gazach ze spalania gazu ziemnego było najmniejsze w porównaniu z dwoma gazami pirolitycznymi. Gwałtowny

wzrost stężenia tlenku diazotu powyżej 1000°C, a następnie spadek powyżej 1300°C można wytłumaczyć reakcjami rozkładu i tworzenia azotu (1) i (2)¹²:



Ditlenek azotu powstaje wskutek odwrotnej reakcji (1), a reakcja (2) jest źródłem powstawania NO. Najmniejsze różnice w wartościach stężeń zaobserwowano dla NO, największe zaś dla H₂.

W przypadku takich związków, jak CO₂, N₂O i NO ich stężenie molowe w gazie rosło wraz ze wzrostem tempe-

ratury. Spadek stężenia molowego obserwowano w przypadku CO i H₂ (tylko dla gazów pirolitycznych), co było związane z wysoką zawartością wodoru i węglowodorów w składzie paliw, a następnie ich stopniowym dopalaniem w miarę wzrostu temperatury.

Dla niedopalonych węglowodorów (rys. 2f i 3f) symulacje wykazały, że wraz ze wzrostem temperatury i wydłużeniem czasu przebywania ich stężenie dla wszystkich analizowanych gazów malało. Na uwagę zasługuje spostrzeżenie, że podczas spalania gazu ziemnego w niższych temperaturach (ok. 1200°C) w składzie atmosfery gazowej pozostawało więcej niedopalonych węglowodorów w porównaniu z gazami pirolitycznymi. W przypadku potwierdzenia takiego zachowania w warunkach procesowych może to stanowić istotny argument przy podejmowaniu decyzji o energetycznym wykorzystaniu gazów pirolitycznych.

Podsumowanie

Zróznicowany skład chemiczny gazów pochodzących z termicznej konwersji odpadów oraz złożony mechanizm chemiczny procesu spalania ograniczają ich energetyczne wykorzystanie na szeroką skalę.

Poznanie i odpowiednia kontrola mechanizmów chemicznych formowania i rozkładu uciążliwych dla środowiska związków może przyczynić się do efektywnego zagospodarowania gazowych produktów z pirolizy odpadów, z uwzględnieniem konsekwencji środowiskowych.

Przeprowadzone symulacje komputerowe wykazały, że skład chemiczny gazów powstałych ze spalania gazów pirolitycznych w funkcji zmiennych parametrów procesu spalania, takich jak temperatura i czas przebywania reagentów w strefie najwyższych temperatur, jest pod względem jakościowym zbliżony do składu spalin ze spalania gazu ziemnego.

Wraz ze wzrostem temperatury i czasu przebywania obserwowano wzrost stężeń CO₂, N₂O i NO dla wszystkich analizowanych gazów. Największe stężenie NO obserwowano podczas spalania gazu ziemnego, które dla czasu przebywania 1 ms wynosiło 42 ppm, a najmniejsze (25 ppm) było ze spalania gazu z pirolizy ZS+PP.

Dłuższy czas przebywania i wyższa temperatura spalania wpływają na zmniejszenie stężenia niedopalonych węglowodorów w spalinach dla wszystkich analizowanych gazów.

Przedstawione wyniki mogą znaleźć zainteresowanie zakładów hutniczych w zakresie energetycznego wykorzystania gazowych produktów pirolizy do opalania pieców grzewczych jako substytutu gazu ziemnego.

Otrzymano: 09-07-2024

LITERATURA

- [1] M. Zajemska, M. Sajdak, J. Iwaszko, M. Skrzyniarz, A. Biniek-Poskart, A. Skibiński, A. Maroszek, *Resour. Conserv. Recycl.* 2023, **191**, 106899.
- [2] S. Szwaia, M. Zajemska, M. Szwaia, A. Maroszek, *Clean. Technol. Environ. Policy* 2023, **25**, 577.
- [3] J.-B. Michel, M. McCormick, *Mat. Konf. 10th European Conference on Industrial Furnaces and Boilers, Gaia (Portugalia), 7–10 kwietnia 2015 r.*
- [4] P. McNamee, P.W.R. Adams, M.C. McManus, B. Dooley, L.I. Darvell, A. Williams, J.M. Jones, *Energy Convers. Manag.* 2016, **113**, 177.
- [5] N.A. Samiran, J.H. Ng, M.N. Mohd Jaafar, A. Valera-Medina, C.T. Chong, *Int. J. Hydrogen Energy* 2016, **41**, 19243.
- [6] A. Colorado, V. McDonnell, S. Samuelson, *Int. J. Hydrogen Energy* 2017, **42**, 711.
- [7] L. Lukáč, M. Rimár, M. Variny, J. Kizek, P. Lukáč, G. Jablonský, J. Janošovský, M. Fedák, *Processes* 2020, **8**, 940.
- [8] M. Zajemska, A. Poskart, *Przem. Chem.* 2013, **92**, nr 3, 357.
- [9] <https://creckmodeling.chem.polimi.it/menu-kinetics/menu-kinetics-detailed-mechanisms/>, dostęp 04.04.2024 r.
- [10] P. Rajca, A. Poskart, M. Chrubasiak, M. Sajdak, M. Zajemska, A. Skibińska, A. Korombel, *Renew. Energy* 2020, **161**, 482.
- [11] M. Sajdak, R. Muzyka, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2024, **107**, 267.
- [12] B. Gradoń, *Zesz. Nauk. Politech. Śląskiej Hutnictwo* 2003, **67**, 7.

KONFERENCJA
**przemysł
chemiczny**

WARSZAWA
03-05.12.2024

KONKURS
INŻYNIER PRZEMYSŁU
CHEMICZNEGO

www.konferencja-przemyslchemiczny.pl

zapisz się już dziś

Prof. Ignacy Młocicki

Inżynier Przemysłu Chemicznego 2024