

ŚRODOWISKO

CZASOPISMO TECHNICZNE  
TECHNICAL TRANSACTIONS  
ENVIRONMENTAL ENGINEERING

WYDAWNICTWO

POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

1-Ś/2012

ZESZYT 4

ROK 109

ISSUE 4

YEAR 108

BEATA KOWARSKA\*, JERZY BARON\*\*, STANISŁAW KANDEFER\*,  
WITOLD ŻUKOWSKI\*\*OCZYSZCZANIE ZUŻYTEGO SORBENTU  
BENTONITOWEGO W PROCESIE SPALANIASPENT BENTONITE SORBENT CLEANING  
IN COMBUSTION PROCESS

## Streszczenie

Przedstawiono wyniki badań termicznej regeneracji sorbentu bentonitowego, w którym do obniżenia emisji  $\text{NO}_x$  wykorzystano metodę reburningu. Wykazano, że w strefie nad złożem fluidalnym można uzyskać znaczny stopień redukcji stężenia  $\text{NO}_x$  w spalinach, odniesiony do stałych warunków umownych. W strefie nadłożowej oprócz procesu reburningu zachodzi także proces rozdziału surowca od regeneratu oraz transportu pneumatycznego rozdrobnionego ciała stałego uzyskanego po regeneracji. Wykazano, że te procesy nie pogarszają warunków redukcji  $\text{NO}_x$ , a ciepło, które wydziela się nad złożem, jest częściowo przekazywane do warstwy fluidalnej, co ułatwia uzyskanie równowagi termicznej w złożu.

*Słowa kluczowe: sorbent bentonitowy, regeneracja ziemi bielącej, reaktor ze złożem fluidalnym, reburning*

## Abstract

Thermal regeneration of bentonite sorbent with application of the reburning, as a method of reduction of  $\text{NO}_x$  emission, has been presented. It has been proved that in the freeboard above fluidised bed, it can be achieved significant decrease of  $\text{NO}_x$  concentration in the flue gases, related to contractual conditions. In the freeboard of the reactor besides reburning it has been conducted separation of the raw material from regenerated material and pneumatic transport of solid material achieved from regeneration. It has been revealed that transport processes have no negative influence on  $\text{NO}_x$  reduction conditions. Heat evolved above the fluidised bed is partly transferred to the fluidised bed and that facilitates obtaining the thermal equilibrium in the bed.

*Keywords: bentonite sorbent, regeneration of bleaching earth, fluidised bed reactor, reburning*

\* Beata Kowarska, prof. dr hab. inż. Stanisław Kandefer, Instytut Inżynierii Ciepłej i Ochrony Powietrza, Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Krakowska.

\*\* Dr inż. Jerzy Baron, dr hab. inż. Witold Żukowski, prof. PK, Instytut Chemii Nieorganicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

## 1. Wstęp

Największym producentem odpadu, jakim jest zaolejony sorbent bentonitowy (ziemia bieląca), jest w Polsce przemysł tłuszczowy, który w procesach bielenia wytwarza go w przybliżeniu 40 000 ton rocznie [1]. Inne źródła, z których pochodzi ten materiał, to procesy rafinacji parafin surowych i gaczy parafinowych, w których zużywa się około 3000 ton rocznie ziemi bielącej. Zużyty bentonit nie nadaje się do ponownego zastosowania. Musi być transportowany i utylizowany w wyspecjalizowanych instalacjach, co jest procesem kosztownym, deponowany na wysypiskach lub w glebie, co jest postępowaniem ekologicznie nie do przyjęcia. Zgodnie z zasadami polityki zrównoważonego rozwoju dla tego typu odpadów powinno się szukać rozwiązań umożliwiających regenerację materiału i jego ponowne użycie w procesie bielenia. Rozwiązania stosowane do tej pory są nastawione głównie na odzysk zaadsorbowanego na ziemiach bielących materiału, takiego jak parafiny czy oleje [2, 3]. Pozostałość po takim procesie jest nieużyteczna. Istotą prezentowanej w artykule technologii regeneracji odpadu bentonitowego jest odzysk adsorbentu. Substancje zaadsorbowane (adsorbat) są tutaj wykorzystane jako uzupełniające źródło energii termicznej zużywanej podczas procesu recyklingu. Wdrożenie skutecznego procesu regeneracji tak powstałego odpadu i jego częściowego powtórnego użycia może zmniejszyć o ok. 30–50% zapotrzebowanie na wydobywany bentonit, używany później w procesach bielenia.

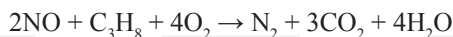
Zregenerowany adsorbent bentonitowy może być – tak jak świeży materiał – stosowany do bielenia parafin, olejów jadalnych i tłuszczów. Regenerat, który nie posiada wszystkich właściwości wymaganych do zastosowania w procesach bielenia, może służyć jako surowiec do produkcji sorbentów mineralno-węglowych [4–6], lepiszczy syntetycznych, rdzeniowych mas formierskich itp.

Obecność węglowodorów i ich pochodnych w odpadowych ziemiach bielących sprawia, że wykazują one wartość opałową 18–19 MJ/kg, co powoduje, że mogą być one użyte w procesie utleniania w podwyższonej temperaturze jako samodzielne paliwo [7] w reaktorze fluidyzacyjnym z inertnym złożem fluidalnym [8, 9]. Procesy spalania paliw gazowych prowadzone w reaktorze tego typu są już dość dobrze poznane [10–14]. Obecne badania dążą w kierunku coraz lepszego poznania procesów, w których jako paliwa używa się odpadów stałych [15–23]. Przeprowadzenie termicznej regeneracji zużytego sorbentu bentonitowego daje dwojakie korzyści. Pierwsza to niemal całkowita likwidacja odpadu stałego powstającego w procesie bielenia, druga to odzysk energii z procesu utleniania tego odpadu. Opisane wcześniej [20] próby utylizacji odpadowych ziem bielących w procesie spalania miały charakter koncepcyjny i służyły wstępnym testom zmierzającym do określenia podstawowych parametrów procesu oraz określenia składu spalin powstających podczas spalania zaadsorbowanych części organicznych w odpadzie.

Zużyty adsorbent bentonitowy oprócz składników mineralnych zawiera wilgoć oraz adsorbaty, których skład zależy od rodzaju oczyszczanych półproduktów. Zużyte ziemie bielące mogą zawierać m.in. węglowodory alifatyczne, aromatyczne, organiczne związki siarki oraz azotu (aminy, amidy, pochodne pirydyny i pirolu) [24, 25]. Zmienna zawartość tych ostatnich w materiale powoduje znaczące zróżnicowanie ilości  $\text{NO}_x$  w gazach odlotowych powstających podczas termicznej regeneracji ziem bielących. Jednym z celów, który należy bezwzględnie osiągnąć, prowadząc proces recyklingu takiego materiału, jest zgodność

wielkości emisji z regulacjami prawnymi dotyczącymi standardów emisji tlenków azotu do atmosfery. Ze względu na znaczną zawartość azotu związanego w składzie materiału odpadowego istnieje możliwość przekroczenia standardów emisji  $\text{NO}_x$ . Zatem instalacje, w których prowadzi się procesy termicznej utylizacji ziem bielących, powinny być wyposażane w system redukcji tlenków azotu.

Jedną z metod redukcji zawartości  $\text{NO}_x$  w gazach spalinowych jest metoda opracowana przez Wendta oraz jego współpracowników [26], nazwana przez nich reburningiem. Polega na wprowadzeniu dodatkowego paliwa w strefę gazów spalinowych i – co za tym idzie – utworzenie drugiej strefy spalania. Przemiany, które zachodzą w czasie trwania takiego procesu, mają złożony charakter, zależny od stosowanego paliwa reburningowego, jednak można je opisać przykładowym sumarycznym równaniem reakcji:



Istotny jest fakt, że stopień redukcji stężenia tlenków azotu, który został osiągnięty przez wynalazców metody, był równy 50%. Znanych jest dzisiaj wiele przykładów zastosowania reburningu w urządzeniach energetycznych dużej i małej skali [27–30]. Stosując różne paliwa reburningowe, zarówno gazowe, węgiel, jak i paliwa z odpadów, udaje się zredukować stężenie  $\text{NO}_x$  o 60 do 80% w stosunku do wartości, jaką stwierdza się w spalinach, kiedy nie prowadzi się procesu reburningu.

W przeprowadzonych z udziałem autorów badaniach efektywności procesu reburningu w redukcji tlenku azotu(II) uzyskano zadowalające rezultaty [31–33] w instalacji skali laboratoryjnej. Jednak w tych badaniach spalanie paliwa zawierającego azot symulowano, dodając  $\text{NO}$  lub  $\text{N}_2\text{O}$  do gazowej mieszanki palnej. W eksperymentach, których wyniki omówiono poniżej, badano możliwości zastosowania procesu reburningu podczas prowadzenia recyklingu zużytej ziemi bielącej w reaktorze z pęcherzowym złożem fluidalnym.

## 2. Część eksperymentalna

### 2.1. Charakterystyka zużytej ziemi bielącej i sposób jej przygotowania do badań

W eksperymentach wykorzystano użytą ziemię bielącą pochodzącą z oczyszczania gaczy parafinowych w przemyśle rafineryjnym. Została ona poddana serii badań, w wyniku których oznaczono: wilgotność, zawartość substancji mineralnych, zawartość węgla, wodoru, azotu oraz ciepło spalania. Wilgotność materiału oznaczono metodą wagową [34]. Zawartość części mineralnych wyznaczono, spopielając próbkę, a następnie prażąc ją w temperaturze  $815^\circ\text{C}$  do stałej masy w piecu komorowym [35]. Do oznaczenia zawartości pierwiastków: C, H i N próbki analizowano, wykorzystując opierający się na metodzie Pregl-Dumasa analizator PerkinElmer 2400 Series II CHNS/O Elementar Analyzer. Ciepło spalania wyznaczono [36] metodą kalorymetryczną. Wyniki tych badań przedstawiono w tabeli 1.

W celu przeprowadzenia ciągłego procesu regeneracji ziemi bielącej w reaktorze ze złożem fluidalnym należy stabilnie podawać regenerowany materiał do reaktora, co związane jest z odpowiednim przygotowaniem tego reagenta. Ziemia bieląca w formie pierwotnej miała postać proszku o średnicy ziaren nie większej niż 0,2 mm. Aby istniała możliwość właściwego jej dozowania, zmieszano ją ze stopioną parafiną w ilości równej 12%<sub>mas.</sub> użytej zie-

mi bielącej. Uzyskano plastyczny materiał, z którego po zgranulowaniu wydzielono frakcję o uziarnieniu poniżej 6 mm. Ważnym warunkiem prowadzenia procesu regeneracji był taki dobór wielkości cząstek dostarczanych do strefy reakcji, aby materiał nie był wywiany ze złoża aż do momentu jego całkowitej termicznej degradacji. Skład chemiczny oraz niektóre właściwości zużytych ziem bielących oraz użytych parafin zostały zamieszczone w tabeli 1.

Tabela 1

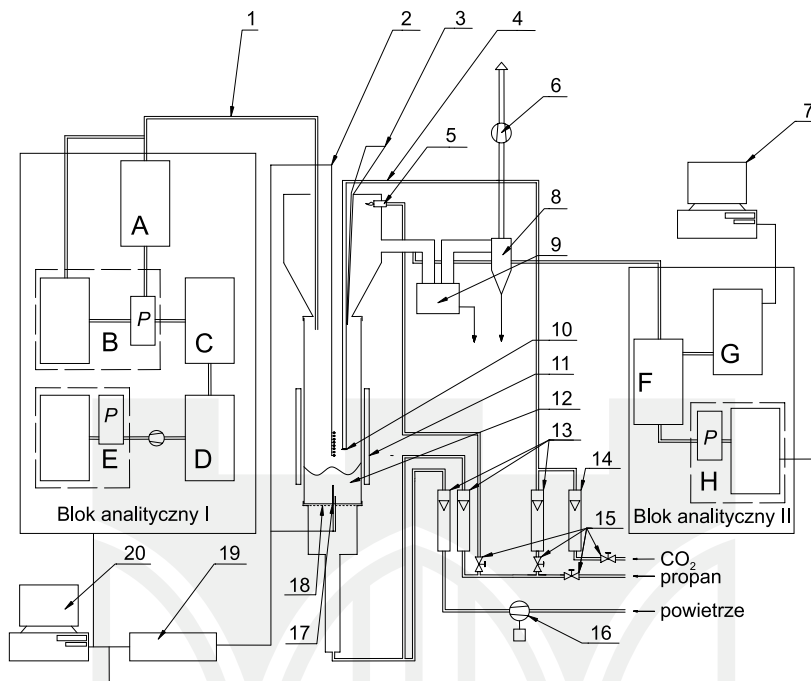
**Skład elementarny oraz właściwości paliwowe zużytych ziem bielących oraz parafin**

	Zużyta ziemia bieląca	Parafiny [37, 38]
Wilgotność [%]	5,20	0,00
Części mineralne [%]	63,30	0,03
C [%]	26,49	14,77
H [%]	4,85	85,23
N [%]	0,16	0,00
Wartość opałowa zużytej ziemi bielącej [MJ/kg]	12,6	40,0

## 2.2. Opis stanowiska badawczego i sposobu prowadzenia eksperymentu

Proces regeneracji zużytych ziem bielących przeprowadzono w reaktorze fluidyzacyjnym o mocy 5 kW. Jego poboczną jest kwarcowa rura o średnicy 96 mm i o wysokości 500 mm, ustawiona na perforowanej płycie stalowej o grubości 1 mm, stanowiącej dystrybutor mieszanki powietrze–paliwo pierwotne (rys. 1). System regulacji temperatury w reaktorze składał się z ruchomej osłony termicznej ograniczającej straty ciepła do otoczenia oraz dmuchawy zimnego powietrza. Do pomiaru temperatury w złożu fluidalnym użyto dwóch termopar płaszczowych, których złącza termoparowe znajdowały się na wysokości 20 i 50 mm nad dystrybutorem. Temperaturę w drugiej strefie spalania (w strefie nadłożowej) mierzono za pomocą 8 termopar, umieszczonych w centralnej części strugi gazów, jedna nad drugą, w odległości od 135 mm do 200 mm nad dystrybutorem. W celu przeprowadzenia reburningu, podczas procesu regeneracji zużytych ziem bielących, niezbędne było wyposażenie reaktora w układ dozowania paliwa reburningowego. System ten składał się z przewodu doprowadzającego paliwo, umieszczonego w osi reaktora, zakończonego ośmioma dyszami dozującymi umieszczonymi 150 mm nad dystrybutorem. Ochronę dysz przed wydzielaniem się koksiku pochodzącego z pirolizy paliwa zapewniał ciągle przepływający przez nie  $\text{CO}_2$ . Złoże fluidalne zbudowane było z inertnego chemicznie piasku szklarskiego o masie 450 g i uziarnieniu 0,385–0,430 mm.

Oceny przebiegu procesu dokonano przez analizę porównawczą składu spalin uzyskanych w trakcie prowadzenia procesu reburningu z wynikami analiz, gdy do drugiej strefy spalania nie dostarczano dodatkowego paliwa. Urządzenia analityczne podzielono na dwa bloki. Blok oznaczony jako I składał się z analizatorów: JUM Model 3-200 (analizator lotnych związków organicznych – LZO), ECOM SG Plus, Horiba VA3000 oraz Horiba PG250. Gazy odlotowe kierowane były na niego ogrzewaną sondą, której wlot znajdował się ok. 400 mm od dna sitowego, za strefą reburningu. Blok analityczny II składał się z analizatorów: Gasmet DX-4000 oraz MRU Vario Plus. Kierowano na niego spaliny częściowo odpylone w komorze osadcej.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego – reaktora ze złożem fluidalnym  
 Fig. 1. Schematic representation of the fluidized bed reactor

#### Oznaczenia:

1 – podgrzewana sonda do poboru spalin, 2 – zestaw ośmiu termopar, 3 – dozownik talerzowy, 4 – przewód doprowadzający paliwo reburningowe, 5 – zapalnik pilotowy, 6 – wentylator, 7 – komputer gromadzący dane z analizatora Gasetm DX-4000, 8 – cyklon, 9 – komora osadczą, 10 – zespół dysz paliwa reburningowego, 11 – ruchoma osłona termiczna, 12 – złożo fluidalne, 13 – rotametry (od lewej: powietrza, paliwa pierwotnego i paliwa reburningowego), 14 – rotametr CO<sub>2</sub>, 15 – zawory (od lewej: paliwa palnika pilotowego, paliwa reburningowego, główny, CO<sub>2</sub>), 16 – dmuchawa powietrza fluidyzującego złożo, 17 – dwie termopary płaszczyznowe, 18 – dno sitowe-dystrybutor, 19 – A/D konwerter sygnałów z termopar; 20 – komputer gromadzący chwilowe wyniki analiz chemicznych i temperatury.

Blok analityczny I: A – analizator zawartości lotnych związków organicznych (JUM Model 3-200), B – analizator O<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> (ECOM SG Plus), C – analizator CO<sub>2</sub> (Madur), D – analizator N<sub>2</sub>O (Horiba VA3000), E – analizator O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, (Horiba PG250), P – wymrażarka Peltiera.

Blok analityczny II: F – przenośny system kondycjonowania gazów analizatora Gasetm DX-4000, G – analizator FTIR (Gasetm DX-4000), H – analizator O<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> (MRU Vario Plus).

#### Denotations:

1 – heated probe for sampling the flue gases, 2 – set of 8 thin thermocouples, 3 – batcher, 4 – reburning fuel's supply system, 5 – pilot flame, 6 – exhaust fan, 7 – computer storing data from Gasetm DX-4000 analyser, 8 – cyclone, 9 – ash trap for coarser particles, 10 – outlet of reburning

fuel, 11 – movable radiation shield, 12 – bubbling fluidised bed, 13 – rotameters (from left: air and primary and secondary fuel), 14 – rotameter of CO<sub>2</sub>, 15 – fuel supply valves (from left: fuel supplying the pilot flame, reburning fuel, total fuel, CO<sub>2</sub>), 16 – blower, for fluidising air, 17 – two thermocouples, 18 – flat, perforated metal plate distributor, 19 – A/D convertor for thermocouple signals, 20 – computer storing chemical analyses quantities and temperature.

Analytical block I: A – total organic compounds analyser (JUM 3-200), B – O<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> analyser (ECOM SG Plus), C – CO<sub>2</sub> analyser (Madur), D – N<sub>2</sub>O analyser (Horiba VA3000), E – O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O analyser (Horiba PG250), P – Peltier's cooler.

Analytical block II: F – mobile conditioning system of analyser Gasmeter DX-4000, G – FTIR analyser (Gasmeter DX-4000), H – O<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> analyser (MRU Vario Plus).

W tak przygotowanym reaktorze fluidyzacyjnym przeprowadzono proces dwustrefowego spalania ziemi bielącej. Materiał regenerowany wprowadzano do reaktora za pomocą dozownika talerzowego z wydatkiem wynoszącym w przybliżeniu 13 g/min, tak aby uzyskać możliwie stałą poziom emisji NO<sub>x</sub> o wielkości 230 mg<sub>NO<sub>2</sub></sub>/m<sup>3</sup>.

Tabela 2

### Sposób prowadzenia eksperymentu

Seria	Ilość paliwa reburningowego dodawanego w strefę nadzłożową	Średni współczynnik nadmiaru powietrza w strefie reburningu – $\lambda_R$
1	0,0%	1,510
2	26,9%	1,133
3	26,3%	1,143
4	0,0%	1,601
5	34,9%	1,009
6	0,0%	1,542
7	33,8%	1,026

Eksperyment składał się z następujących etapów: rozpalenie i rozgrzanie złoża do temperatury przekraczającej 800 °C – przez spalanie w nim mieszanki propanu (0,056 ± ± 0,001 dm<sup>3</sup>/s) z powietrzem (1,66 ± 0,08 dm<sup>3</sup>/s), rozpoczęcie dozowania ziemi bielącej do reaktora, zamknięcie dopływu propanu do pierwszej strefy spalania – spalanie autotermiczne odpadu, włączenie dopływu gazu reburningowego – propanu i rozpoczęcie procesu reburningu, skokowe zwiększanie i zmniejszanie ilości dozowanego gazu reburningowego w zakresie 0,0149–0,0246 cm<sup>3</sup>/s.

### 3. Omówienie wyników

Prowadząc recykling odpadowego sorbentu bentonitowego, monitorowano chwilowe stężenia poszczególnych związków chemicznych w gazach odlotowych pobieranych za strefą reburningu, oraz temperaturę zarówno w tej strefie, jak i złożu fluidalnym. Eksperyment został podzielony na siedem serii pomiarowych (tabela 2). W seriach 1, 4 i 6 proces reburningu nie był prowadzony. W trakcie każdej serii, w której proces spalania dwustrefowe-

go był prowadzony, strumień paliwa reburningowego dozowanego w obszar nadzłożowy utrzymywano na stałym poziomie.

Uzyskane wartości chwilowych stężeń poszczególnych związków w gazach opuszczających strefę reburningu zostały uśrednione w obrębie utworzonych serii. Na podstawie danych analitycznych obliczono również średnie współczynniki nadmiaru powietrza w II strefie spalania (tabela 2), korzystając z zależności wyprowadzonej i przedstawionej we wcześniejszej publikacji [31].

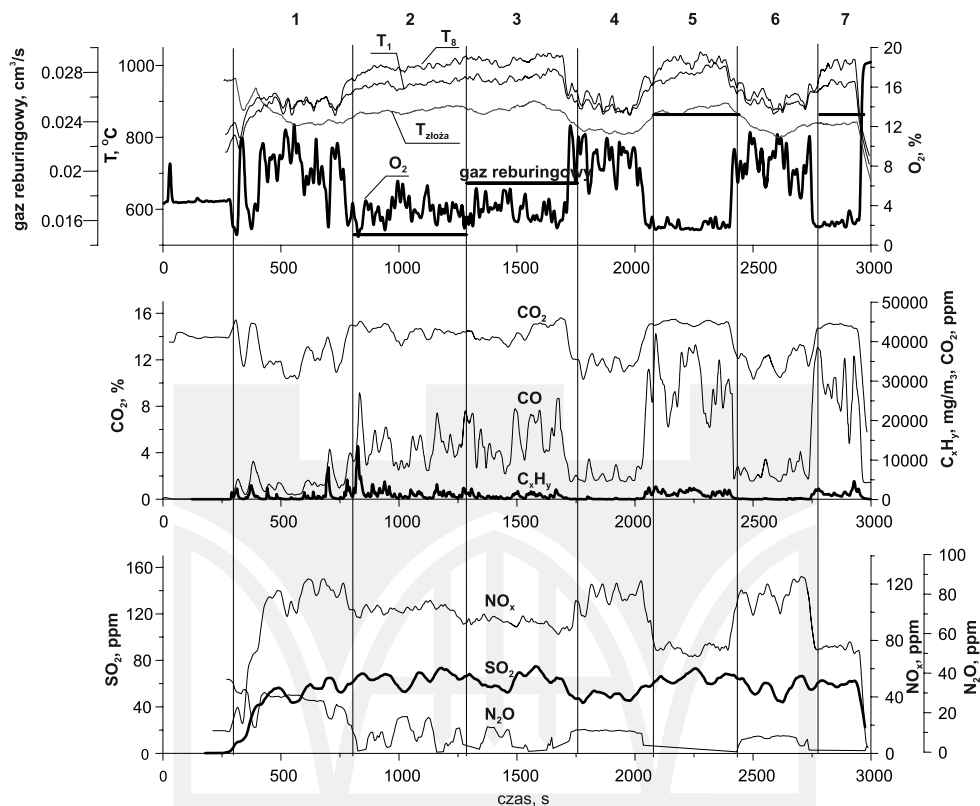
Analizując przebiegi temperatury w strefie reburningu, widać, że rozpoczęcie dozowania dodatkowego paliwa skutkowało wyraźnym wzrostem temperatury z około 900 °C do ponad 1000 °C (rys. 2). Jest to związane z utworzeniem II strefy spalania. Ten dodatkowy proces utleniania zachodzący w reaktorze fluidyzacyjnym miał również wpływ na temperaturę w złożu fluidalnym. Rosła ona od około 800 °C, gdy spalanie było przeprowadzane jednostrefowo do ponad 850 °C podczas reburningu (rys. 2). Jest to związane z transportem ciepła, który zachodzi w kierunku przeciwnym do kierunku przepływu gazów przez reaktor. Przepływ ciepła ze strefy nadzłożowej do złoża fluidalnego zachodzi zatem wskutek występowania tzw. strefy rzadkiej nad warstwą fluidalną. Jest to strefa granicząca z powierzchnią złoża pęcherzowego, do której wyrzucane są cząstki ciała stałego tworzącego warstwę fluidalną. Gdy nad złożem zachodzi dodatkowy proces spalania, to wyrzucone ciało stałe może tam się ogrzać, a następnie spada z powrotem do złoża fluidalnego.

Wskutek tego zjawiska wzrasta temperatura złoża fluidalnego, co można uznać za efekt korzystny, pozwalający utrzymać właściwą temperaturę warstwy fluidyzującej, w której ma zachodzić termiczna dekompozycja palnych składników zawartych w zużytych ziemiach bielących.

Uzyskanie w drugiej strefie spalania warunków umożliwiających zredukowanie części  $\text{NO}_x$  wymaga obniżenia stężenia tlenu do wartości bliskich zeru lub nawet na przejściowym wytworzeniu w reaktorze strefy redukcyjnej, w której występuje nadmiar paliwa w stosunku do ilości dostępnego utleniacza. Zwiększenie ilości propanu do 34% udziału w całości spalanego paliwa spowodowało obniżenie stężenia tlenu z około 8–10% do ok. 2%. Zwiększenie ilości dozowanego paliwa do strefy nadzłożowej reaktora fluidyzacyjnego wiąże się ze z tym, że stopniowemu podwyższeniu ulega ilość  $\text{CO}_2$  w spalinach z około 11% do 15% (rys. 2).

Powyższa zmiana stosunku ilości paliwa do utleniacza skutkuje również tym, że wzrasta stężenie CO (rys. 2). Przy współczynniku nadmiaru powietrza 1,009 (seria numer 5) jego średnia wartość wynosi nawet około 30 000 ppm (rys. 3). Gdy paliwo reburningowe jest dozowane w ilości 0,0149 i 0,0190  $\text{cm}^3/\text{s}$  (2 i 3 seria), stężenie CO oscyluje w pobliżu wartości 14 000 ppm (rys. 2). Wyższe stężenie CO nie stanowi jednak problemu technologicznego, bowiem w instalacji o większej skali łatwo jest wprowadzić moduł, w którym na drodze katalitycznej lub termicznej CO zostanie utlenione do termodynamicznie trwałego  $\text{CO}_2$ .

W seriach reburningowych i kontrolnych widoczne są również różnice stężeń związków organicznych (rys. 2 i 3). Ich ilość w gazach odlotowych opuszczających II strefę spalania wzrasta do wartości przekraczających 2000  $\text{mg}/\text{m}^3$  (rys. 2), gdy paliwo było dodawane do strefy reburningowej na poziomie 0,0245  $\text{cm}^3/\text{s}$ . Jest to związane ze zbyt małą ilością utleniacza w tej strefie, co powoduje, że LZO znajdujące się w obszarze reburningu nie ulegają dopaleniu.



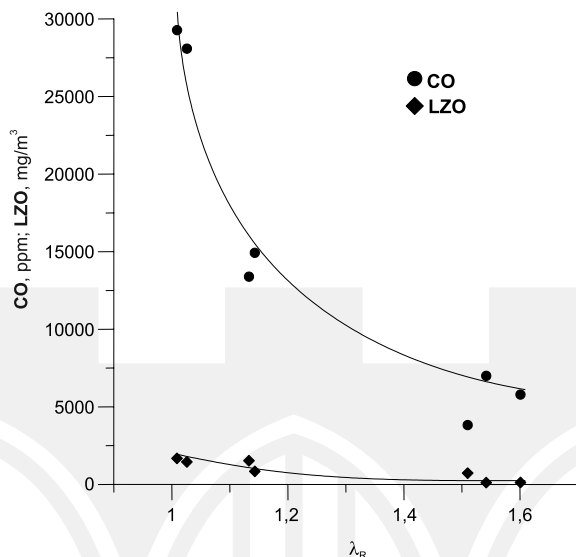
Rys. 2. Przebiegi zmian temperatury oraz składu spalin

Fig. 2. Temperature and emissions of combustion gases – time series

Pomiary z użyciem analizatora FTIR pozwoliły na określenie rodzajów związków organicznych wchodzących w skład gazów odlotowych. Chwilowe stężenia poszczególnych związków organicznych, tj.  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCHO}$  oraz  $\text{HCOOH}$ , zmieniają się podobnie (rys. 4). W seriach, w których prowadzony był proces reburningu – serie: 2, 3, 5 i 7 – zaobserwowano w spalinach wzrost stężenia wszystkich wybranych związków organicznych. Jest charakterystyczne, że w stosunkowo dużej ilości występują w nich nienasycone związki zawierające dwa atomy węgla. Najwyższe stężenie LZO stwierdzono w przypadku etynu (do 1000 ppm) w 5 serii, kiedy paliwo reburningowe stanowiło około 35% całości dozowanego paliwa oraz w serii 7 (rys. 4). W znacznej ilości w spalinach występuje również metan. Jego stężenie chwilowe oscyluje wokół wartości 500 ppm w 5 i 7 serii, przy najbardziej rozwiniętym reburningu (rys. 4). Niewiele niższe są stężenia etenu. Zmiany średniego stężenia tych składników w poszczególnych seriach przedstawiono na rys. 5. Widać, że ze spadkiem wartości  $\lambda_R$  następuje szybki wzrost stężenia metanu, etynu oraz etenu w gazach odlotowych opuszczających II strefę spalania. Występujące w gazach odlotowych znacznie niższe stężenia propanu niż etynu czy metanu (rys. 4 i 5) może świadczyć

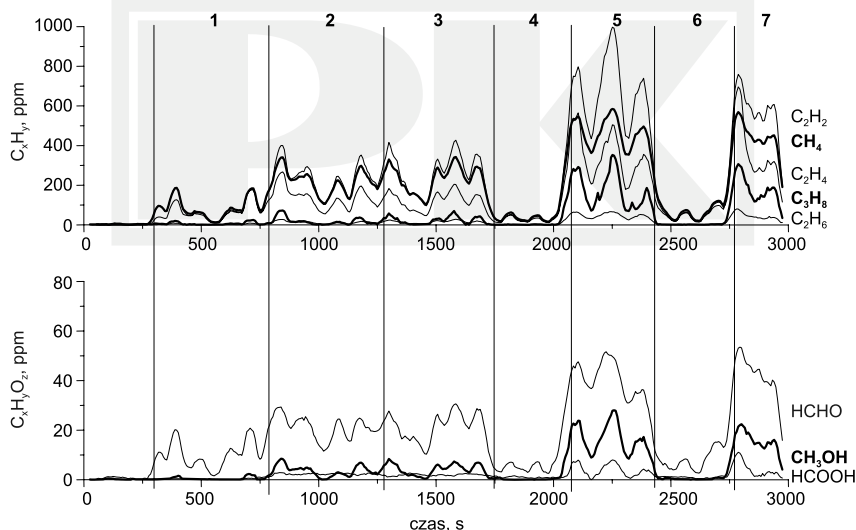


o obecności w strefie reakcyjnej dużej ilości rodników  $\text{CH}_3$ , koniecznych dla procesu redukcji tlenków azotu. Etan jest obecny w gazach odlotowych w niewielkich ilościach, sięgających 70 ppm.



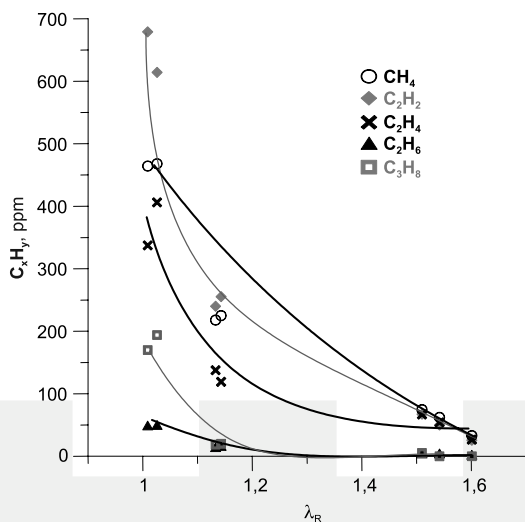
Rys. 3. Średnie stężenia tlenku węgla i lotnych związków organicznych w zależności od średnich współczynników nadmiaru powietrza w strefie reburningu

Fig. 3. Average concentrations of carbon monoxide and total organic compounds as a function of average air excess coefficient in reburning area



Rys. 4. Zmiany stężenia związków organicznych zarejestrowanych w gazach odlotowych

Fig. 4. Emissions of organic compounds indicated in flue gases – time series



Rys. 5. Średnie stężenia związków organicznych typu  $C_xH_y$  w zależności od średniego współczynnika nadmiaru powietrza w strefie reburningu

Fig. 5. Average concentrations of organic compounds  $C_xH_y$  type as a function of average air excess coefficient in reburning area

Związki organiczne zawierające tlen pojawiają się w trakcie spalania węglowodorów w większych ilościach wtedy, gdy proces spalania przebiega w warunkach bliskich warunkom stechiometrycznym lub przy niedomiarze tlenu. W seriach 2, 3, 5 i 7 współczynnik nadmiaru powietrza  $\lambda_R$  był najniższy, a stężenia związków zawierających tlen znacznie wyższe niż w seriach, w których nie prowadzono procesu reburningu – 1, 4 i 6 (rys. 4). W tej grupie związków w największej ilości występuje w spalinach formaldehyd (rys. 4). Jest go dwa razy więcej (około 50 ppm, gdy prowadzony jest proces reburningu) niż alkoholu metyloвого (około 20–30 ppm). Kwas octowy występuje w ilościach nieprzekraczających 11 ppm. Zmiany średnich stężeń omawianych związków pokazano na rysunku 6. Widać, że wraz z obniżeniem  $\lambda_R$  z 1,542 do 1,026 stężenie  $CH_3OH$  wzrasta gwałtownie od wartości średniej 0,15 do 17,13 ppm. Stężenie  $HCHO$  zmienia się natomiast od 7,75 do 45,83 ppm.

Stężenie  $SO_2$  przez cały czas trwania regeneracji oscyluje w granicach 40–80 ppm, a charakter zmian tego stężenia jest podobny do zmian stężenia  $CO_2$ . Oznacza to, że źródłem siarki jest zużyta ziemia bieląca (rys. 2).

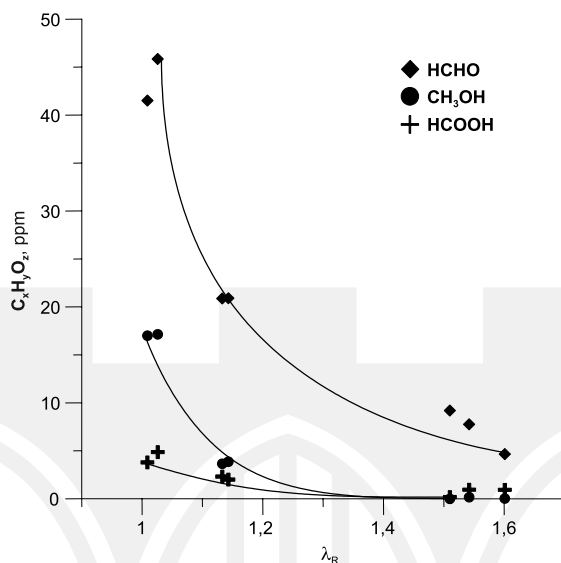
W gazach odlotowych opuszczających strefę reburningową zidentyfikowano również  $N_2O$ , którego stężenia w spalinach nie przekracza 33 ppm (rys. 2).

Analiza przebiegu stężenia  $NO_x$  pokazuje, że kiedy prowadzono proces reburningu, wartość jego stężenia w gazach odlotowych z drugiej strefy spalania ulegała znaczącemu obniżeniu (rys. 2). Oceny efektywności procesu reburningu można dokonać, definiując stopień redukcji stężenia  $NO_x$  jako:

$$k = \frac{C_0 - C_{reb}}{C_0} \cdot 100\%$$

gdzie:

- $C_0$  – stężenie (unorm.)  $\text{NO}_x$  w spalinach, gdy nie jest prowadzony proces reburningu,  
 $C_{\text{reb}}$  – stężenie (unorm.)  $\text{NO}_x$  w spalinach, gdy jest prowadzony proces reburningu.

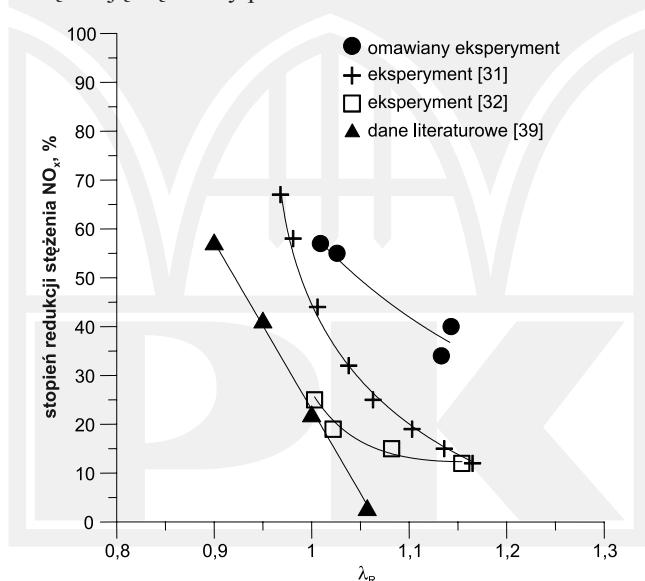


Rys. 6. Średnie stężenie związków organicznych typu  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$  w gazach odlotowych w zależności od współczynnika nadmiaru powietrza w strefie reburningu

Fig. 6. Average concentrations of organic compounds  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$  type as a function of air excess coefficient in reburning area

Na rysunku 7 pokazano zależność stopnia redukcji stężenia tlenków azotu  $k$  od współczynnika nadmiaru powietrza w strefie reburningu. Podane wartości, w celu porównania z innymi danymi, zostały obliczone po uprzednim przeliczeniu stężeń na takie, dla których stężenie tlenu w spalinach byłoby równe 0%. Przy  $\lambda_R = 1,133$  udział paliwa dozowanego do II strefy spalania wyniósł 26,9%. Otrzymany w tych warunkach stopień redukcji stężenia  $\text{NO}_x$  wyniósł 34%. Zwiększenie ilości paliwa reburningowego do około 34% jego udziału w całości stosowanego w procesie paliwa powoduje znaczący spadek stężenia  $\text{NO}_x$  w gazach odlotowych opuszczających II strefę spalania. Osiągnięto tutaj najwyższy stopień redukcji stężenia tlenków azotu równy 56,8% przy współczynniku nadmiaru powietrza równym 1,009. Wynik ten jest porównywalny do wyników wcześniejszych eksperymentów, które przedstawiono w pracach [31, 32]. Jednak w tamtych przypadkach do mieszanki palnej (propan–powietrze) dodawano  $\text{NO}$ , symulując obecność azotu paliwowego w mieszance i w związku z tym uzyskując określone stężenie tlenków azotu w spalinach. W próbach, w których wartości współczynników nadmiaru powietrza w strefie reburningowej wynosiły 1,003 oraz 1,006, uzyskano stopień redukcji stężenia tlenków azotu odpowiednio 52,8% oraz 44,0%. Zatem obecność cząstek regeneratu przepływających przez strefę reburningu nie pogarsza efektywności tego ostatniego procesu. Zestawiając uzyskane dane eksperymentalne z danymi podanymi przez Millera i wsp. [39] dla innego typu kotła laboratoryjnego,

widać, że osiągnięty tam stopień redukcji stężenia dla zastosowanych podobnych wartości współczynników nadmiaru powietrza w strefie reburningowej jest istotnie mniejszy. W warunkach stechiometrycznych uzyskali oni stopień redukcji  $\text{NO}_x$  zaledwie 21,6%, a niewielkie zwiększenie lambda w strefie reburningowej do wartości 1,057 spowodowało obniżenie stopnia redukcji stężenia tlenków azotu do poziomu 2,4%. Redukcję stężenia  $\text{NO}$  i  $\text{NO}_2$  na poziomie osiągniętym w prezentowanych wynikach naszych badań ( $\lambda_R = 1,009$ ;  $k = 56,8\%$ ) Miller i wsp. osiągnęli po zmniejszeniu  $\lambda_R$  do wartości 0,900. W omawianym w pracy eksperymencie przy współczynniku nadmiaru powietrza wyższym nawet niż 1,1 a więc przy znacznie mniejszej ilości paliwa reburningowego dodawanego w strefę nadłożową, stopień redukcji stężenia tlenków azotu wynosił 34%. Ze względów ekologicznych i ekonomicznych bardzo ważne jest, aby współczynnik nadmiaru powietrza w strefie reburningu był utrzymywany powyżej wartości 1. Zejście poniżej tej wartości powoduje bowiem gwałtowny wzrost zawartości CO oraz LZO w gazach odlotowych, które muszą być przekształcone do mniej szkodliwych produktów przed ich wyprowadzeniem do atmosfery. Ponadto obniżanie  $\lambda_R$  poniżej 1 wiąże się z dozowaniem coraz większej ilości paliwa do drugiej strefy spalania, skutkiem czego zwiększają się koszty procesu.



Rys. 7. Średni stopień redukcji stężenia  $\text{NO}_x$  jako funkcja średniego współczynnika nadmiaru powietrza w strefie reburningu odniesiony do porównywalnych warunków, unormowane na  $\text{O}_2 = 0\%$  w spalinach

Fig. 7. Average conversion of  $\text{NO}_x$  concentration as the function of average air excess coefficient in reburning area, related to comparable conditions – concentration of  $\text{O}_2 = 0\%$

Podczas regeneracji, po zakończeniu procesu utleniania części palnych zaadsorbowanych na powierzchni ziemi bielącej, jest ona w sposób ciągły wywiewana ze złoża oraz transportowana z wykorzystaniem procesu transportu pneumatycznego do cyklonu i komory osadcej. Dzięki temu masa złoża fluidalnego nie zwiększa się, a czas przebywania regenerowane-

go materiału w strefie o wysokiej temperaturze jest krótki, wynosi kilka sekund. Pobrany z cyklonu i komory osadcząj regenerat został poddany analizie na zawartość C, H i N z użyciem analizatora PerkinElmer 2400 Series II CHNS/O Elemental Analyzer. Na podstawie danych dotyczących sorbentu bentonitowego przed procesem recyklingu (tab. 1) oraz po procesie (tab. 5) obliczono stopnie oczyszczenia z C, H i N zregenerowanego materiału. Wyniki analiz i obliczeń zebrano w tabeli 5. Oczyszczenie ziemi bielącej z węglowodórów zaadsorbowanych na jej powierzchni przekroczyło w każdym z przypadków 97%. Jest to w pełni zadowalający stopień oczyszczenia.

Tabela 5

#### Parametry zregenerowanej ziemi bielącej

	Ziemia bieląca		Stopień konwersji [%]	
	cyklon	komora osadczą	cyklon	komora osadczą
Wilgotność [%]	0,00	0,00	100,0	100,0
Części mineralne [%]	99,18	99,23	–	–
C [%]	0,71	0,68	97,3	97,4
H [%]	0,11	0,09	97,7	97,8
N [%]	0,00	0,00	100,0	100,0

#### 4. Wnioski

Zastosowanie dwustrefowego spalania w reaktorze fluidyzacyjnym pozwoliło osiągnąć korzystny z punktu widzenia ochrony środowiska, charakteryzujący się niską emisją tlenków azotu przebieg regeneracji sorbentu bentonitowego. W urządzeniach większej skali należy przewidzieć jednak moduł katalitycznego lub termicznego dopalenia CO i związków organicznych pozostających w produktach po reburningu.

Dodatkowa strefa spalania w przestrzeni nadzłożowej ułatwia uzyskanie autotermii w złożu fluidalnym urządzenia regeneracyjnego. Dzieje się tak wskutek transportu ciepła przez fazę rzadką występującą nad złożem pęcherzowym.

Transport pneumatyczny rozdrobnionego materiału stałego uzyskanego w wyniku regeneracji nie utrudnia reburningu zachodzącego nad złożem fluidalnym.

#### Literatura

- [1] Piotrowska-Cyplik A., Cyplik P., Czarnecki Z., *Biodegradacja odpadów z przemysłu tuszowego metodą kompostowania*, Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich, PAN, Oddział w Krakowie, 6, 2009, 171.
- [2] Pat. USA2 706 201 (1955).
- [3] Pat. IT 532, 224.
- [4] Grabas K., Rutkowski M., Perzyński B., *Przem. Chem.*, 67, 1988, 121.
- [5] Grabas K., Steininger M., Zieliński S., *Ochr. Środ.*, 68, 17, 1998.

- [6] Leboda R., Chodorowski S., Skubiszewska-Zięba J., *Przem. Chem.*, 79, 274, 2000.
- [7] Pat. USA 2 506 542 (1950).
- [8] Pat. USA 5 256 613 (1993).
- [9] Zgł. Pat. Pol.P-391 183 (2010).
- [10] Żukowski W., *An acoustic method of studying sequential explosions during gas combustion in bubbling fluidized beds*, *Combust. Flame*, 125, 3, 2001, 1075-1082.
- [11] Żukowski W., *The role of two stage combustion in the development of oscillations during fluidized bed combustion of gases*, *Fuel*, 2000, 1757-1765.
- [12] Baron J., Bulewicz E.M., Żukowski W., Kandeferski S., Pilawska M., *Combustion of hydrocarbon fuels in a bubbling fluidized bed*, *Comb. Flame*, 2002, 410-421.
- [13] Żukowski W., *A simple model for explosive combustion of premixed natural gas with air in a bubbling fluidized bed of inert sand*, *Comb. Flame*, Vol. 134, 2003, 399-409.
- [14] Żukowski W., Baron J., Błaszczuk-Pasteczka A., Kandeferski S., Olek M., *Efekty spalania propanu w inertnym i aktywnym chemicznie złożu reaktora fluidyzacyjnego*, *Przem. Chem.*, 87(2), 2008, 214-218.
- [15] Żukowski W., Baron J., Zabagło J., Kandeferski S., Olek M., *Recovery of aluminum from multi-component packaging using a fluidised bed reactor*, *Pol. J. Chem. Tech.*, 10, 4, 2008.
- [16] Zabagło J., Baron J., Kowarska B., Olek M., Żukowski W., *Recykling surowcowy glinu z opakowań wielomaterialowych*, *Przem. Chem.*, 90(5), 2011, 1080-1082.
- [17] Baron J., Bulewicz E.M., Kandeferski S., Pilawska M., Żukowski W., Hayhurst A.N., *The combustion of polymer pellets in a bubbling fluidised bed*, *Fuel*, 85, 2006, 2494-2508.
- [18] Baron J., Bulewicz E.M., Kandeferski S., Pilawska M., Żukowski W., *Environmentally-friendly use of waste biomass in protected areas*, *Environ. Protect Eng.*, 32(1), 2006, 35-40.
- [19] Jankowski D., Baron J., Zabagło J., Żukowski W., Woynarowska A., *Spalanie odpadów polimerowych tworzyw sztucznych w złożu fluidalnym*, *Przem. Chem.*, 90(7), 2011, 1340-1345.
- [20] Żukowski W., Baron J., Kowarska B., Olek M., Zabagło J., *Termiczna regeneracja ziem bielących w reaktorze fluidyzacyjnym*, *Przem. Chem.*, 90(5), 2011, 1107-1112.
- [21] Woynarowska A., Kandeferski S., Olek M., Żelazny S., Żukowski W., *Termiczna dekompozycja odpadów elektronicznych z wykorzystaniem reaktora fluidyzacyjnego*, *Przem. Chem.*, 90(7), 2011, 1412-1418.
- [22] Jarosiński A., Żelazny S., Żukowski W., Olek M., Baron J., Zabagło J., Fatyga M., *Otrzymywanie prażonki cynkowej w procesie konwersji termicznej w piecu fluidalnym. Część I. Modyfikacja procesu przeróbki koncentratu sfalerytowego*, *Przem. Chem.*, 90(5), 2011, 809-813.
- [23] Olek M., Baron J., Zabagło J., Żukowski W., Jarosiński A., Żelazny S., Fatyga M., *Otrzymywanie prażonki cynkowej w procesie konwersji termicznej w piecu fluidalnym. Część II. Badania kinetyczne w reaktorze fluidyzacyjnym*, *Przem. Chem.*, 90(5), 2011, 965-969.
- [24] Kuck J.C., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 52, 1975, 230.
- [25] García J.L., Ramírez L.F., Vaca H., Murrieta F.R., 18th North American Catalysis Society Meeting, Cancun, Mexico, 1-6 czerwca 2003, 66.
- [26] J.O.L., Sternling C.V., Matovich M.A., *Reduction of sulfur trioxide and nitrogen oxides by secondary fuel injection*, *Proc. Combust. Inst.*, 14, 1978, 897-904.

- [27] Luan T., Wang X., Hao Y., Cheng L., *Control of NO emission during coal reburning*, Appl. Energy, 86, 2009, 1783-1787.
- [28] Su S., Xiang J., Sun L., Hu S., Zhang Z., Zhu J., *Application of gaseous fuel reburning for controlling nitric oxide emission in boilers*, Fuel Process. Technol., 90, 2009, 396-402.
- [29] Casaca C., Costa M., *NOx control through reburning using biomass in a laboratory furnace: Effect of particle size*, Proc. Combust. Inst, 32, 2009, 2641-2648.
- [30] Singh S., Nimmo W., Gibbs B.M., Williams P.T., *Waste tyre rubber as a secondary fuel for power plants*, Fuel, 88, 2009, 2473.
- [31] Baron J., Olek M., Kowarska B., Zabagło J., Żukowski W., *Redukcja tlenku azotu (II) w strefie nadłożowej reaktora fluidyzacyjnego*, Przem. Chem., 89(4), 2010, 290.
- [32] Kowarska B., Baron J., Żukowski W., Zabagło J., Olek M., *Niskoemisyjne spalanie w reaktorze fluidyzacyjnym*, materiały konferencyjne V Krakowskiej Konferencji Młodych Uczonych, 89/4, 2010, 289.
- [33] Baron J., Kowarska B., Żukowski W., Zabagło J., Jankowski D., *Redukcja NO i N2O w dwustrefowym procesie spalania w reaktorze fluidyzacyjnym*, Przem. Chem., 90(7), ss.1290-1291, 2011,
- [34] PN-Z-15008-02:1993.
- [35] PN-Z-15008-03:1993.
- [36] PN-Z-15008-04:1993.
- [37] Indian Oil Corporation Ltd, The BIS specification of Paraffin Wax <http://www.iocl.com/Products/ParaffinWaxSpecifications.pdf> (dostęp: 29 września 2011).
- [38] International Energy Agency, Key World Energy Statistics, 2010, [http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2010/key\\_stats\\_2010.pdf](http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2010/key_stats_2010.pdf) (dostęp: 29 września 2011).
- [39] Miller C.A., Touati A.D., Becker J., Wendt J.O.L., *NOx Abatement by Fuel Lean Reburning: Laboratory Combustor and Pilot Scale Package Boiler Results*, Proc. Combust. Inst., 27, 1998, 3189-3195.

