MODELIRANJE UTICAJA TEMPERATURSKIH USLOVA SAGOREVANJA NA EMISIJU ŠTETNIH PRODUKATA SAGOREVANJA BIOMASE

MODELLING OF THE COMBUSTION TEMPERATURE CONDITION INFLUENCE ON BIOMASS COMBUSTION POLLUTANT PRODUCTS EMISSIONS

BRANISLAV S. REPIĆ, STEVAN Đ. NEMODA, ANA D. RADOJEVIĆ i ANDRIJANA D. STOJANOVIĆ,
INSTITUT ZA NUKLEARNE NAUKE „VINČA“, LABORATORIJA ZA TERMOTEHNIKU I ENERGETIKU, BEOGRAD

Sagorevanje biomase kao i drugih goriva praćeno je emisijom štetnih produkata sagorevanja. Radi pronalaženja najpogodnijeg načina vođenja procesa sagorevanja neophodno je poznavati uticaj temperature na formiranje produkata sagorevanja. Analiza ovog uticaja može se ostvariti proračunom hemijsko--termodinamičke ravnoteže sistema koji se formira iz elemenata i jedinjenja sadržanih u gorivu i vazduhu za sagorevanje. Proračun daje ravnotežni sastav produkata sagorevanja u zavisnosti od temperature, na osnovu čega je moguće analizirati uticaj temperature na stvaranje brojnih štetnih gasova kao i mogućnost smanjenja nekih emisija odgovarajućim vođenjem procesa sagorevanja u ložištu. U radu je prikazan matematički model baziran na jednačinama formulisanim korišćenjem zakona dejstva masa, tzv. metod konstanti ravnoteže. Za rešavanje sistema jednačina korišćen je direktni iterativni metod. Rezultati proračuna dobijeni su za temperaturski interval od 800 K do 1700 K, pri pritisku od 1 bar, višku vazduha α = 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 i 3,0, sadržaju vlage W = 10%, 20%, 30%, 40% i 50%, a za više vrsta biomasa.

Ključne reči: *biomasa; emisija; hemijsko-termodinamička ravnoteža; sagorevanje*

Biomass and other fuel combustion is associated with the emission of many harmful pollutants. In order to find a suitable method for organizing the combustion process, it is necessary to analyze the influence of temperature on combustion product emission. Such an analysis is being performed by computation of the chemical thermodynamic equilibrium composition of the system, which is formed from elements and components in fuel and in combusted air. The computation yields the equilibrium composition of the flue gases with respect to the combustion temperature and enables to reduce some products emission by adequate organization of combustion processes in furnaces. The developed mathematical model is presented in the paper, the model which is based on the equations formulated by using the mass action low i.e. equilibrium constant method. The results are obtained at temperatures from 800-1700K, pressure 1 bar, excess air α = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 and 3.0, moisture content W = 10, 20, 30, 40 and 50%, and for several different types of biomass.

Key words: *biomass; emission; chemical thermodynamic equilibrium; combustion*

1. UVOD

Jedan od potencijalno najvećih obnovljivih izvora energije u Srbiji je biomasa, sa toplotnim potencijalom od oko 110000 TJ/godišnje [1,2]. Za njeno uspešno korišćenje potrebni su kotlovi i ložišta širokog dijapazona snaga koji mogu sagorevati različite vrste biomase (šimska biomasa, biomasa iz poljoprivredne proizvodnje). Posebno je značajan razvoj kotlova za sagorevanje ostataka poljoprivredne biomase (slama) u obliku bala čiji potencijal je ubedljivo najveći na ovim prostorima. Ova postrojenja moraju biti opremljena sa potpunom kontrolom procesa sagorevanja i moraju obezbediti minimalno zagađenje okoline štetnim produktima sagorevanja. Ovi uređaji bi se prvenstveno koristili u manjim mestima, seoskim sredinama, u objektima male privrede (plastenici, staklenici, živinarske farme i sl.), za zagrevanje škola, blokova zgrada i drugo. Jedan od povoljnih načina sagorevanja balirane biomase je princip cigaretnog sagorevanja koji se može primeniti na pomenutim uređajima.

Sagorevanje biomase kao i raznih drugih goriva (ugalj, nafta, gas, razna otpadna goriva) praćeno je emisijom štetnih produkata sagorevanja kao što su: NO, NO_2, CO, CO_2 i u malim vrednostima SO i SO_2 komponentama. Smanjenje emisije pomenutih produkata moguće je postići na dva načina: prečišćavanjem dimnih gasova i odgovarajućim vođenjem procesa sagorevanja. Ovaj drugi način kontrole je jeftiniji i zbog toga je znatno češće u upotrebi. Da bi se pronašao najpogodniji način vođenja procesa sagorevanja neophodno je poznavanje uticaja temperaturskih uslova sagorevanja na formiranje produkata sagorevanja. Vrlo uspešna analiza ovog uticaja može se ostvariti proračunom hemijskotermodinamičke ravnoteže sistema koja daje ravnotežni sastav produkata sagorevanja u zavisnosti od željene temperature sagorevanja.

Proračun hemijskotermodinamičke ravnoteže sistema koji formiraju elementi i jedinjenja sadržani u gorivu i vazduhu za sagorevanje daje ravnotežni sastav produkata sagorevanja u zavisnosti od temperature sagorevanja. Na taj način moguće je analizirati uticaj temperature na formiranje azotnih, sumpornih i drugih štetnih oksida i analizirati mogućnost smanjenja emisije različitih oksida odgovarajućim vođenjem procesa sagorevanja u ložištu kotla. Termodinamički proračuni omogućuju da se suzi oblast eksperimentalnih istraživanja i proceni verovatnoća odvijanja pojedinih reakcija.

2. MODELIRANJE HEMIJSKOTERMODINAMIČKE RAVNOTEŽE

Sistem jednačina koji se koristi za modeliranje hemijskotermodinamičke ravnoteže može se formulisati korišćenjem dva pristupa. Prvi se zasniva na prvom varijacionom principu hemijske termodinamike, koji se u osnovnom sastoji u tome, da pri ravnotežnim koncentracijama sastojaka sistema, termodinamički potencijali dobijaju ekstremne vrednosti. Drugi se zasniva na zakonu dejstva masa (tzv. metod konstanti ravnoteže). Oba pristupa su ekvivalentna [3] zato što se konstante ravnoteže hemijskih reakcija određuju (pri konstantnom totalnom pritisku) iz slobodnih entalpija (tzv. Gibsove slobodne energije) reaktanata i produkata sagorevanja.

Prvi korak pri ovom modeliranju je izbor broja gasovitih i kondenzovanih (čvrstih i tečnih) hemijskih supstanci koje će se razmatrati. Ako je taj broj **m**, broj kondenzovanih supstanci **f**, a broj atomskih vrsta **q**, tada je **m-q** jednačina zakona dejstva mase koje određuju ravnotežni sastav sistema. Drugim rečima, u sistemu je **m-q** ravnotežnih konstanti koje su nezavisne. Ravnotežne konstante se obično specificiraju za reakcije dekompozicije na sastavne atome, tako da su sve jednačine dobijene na taj način nezavisne i računaju se kao:

$$K_j = \prod_{i=1}^{q} p_i^{a_{ij}} / p_j \qquad (j = 1,2,3,\ldots\ldots,m-q)$$

(1)

gde su $\mathbf{p}_i$ parcijalni pritisci atomskih vrsta, $\mathbf{p}_j$ parcijalni pritisci molekulskih vrsta, $\mathbf{a}_{ij}$ su steheometrijski koeficijenti u reakcijama dekompozicije i $\mathbf{K}_j$ konstante reakcija dekompozicije na atome.

U slučaju kondenzovanih supstanci koje ne formiraju čvrste rastvore, primena zakona dejstva masa, (zato što je parcijalni pritisak zasićenja iznad kondenzovane faze konstantan pri konstantnoj temperaturi), daje još **f** jednačina u obliku:

$$K_k^o = p_k \qquad (k = 1,2,....., f) \tag{2}$$

gde **k** može da označava bilo atomsku bilo molekularnu hemijsku vrstu.

Za idealnu gasnu smešu u sistem jednačina termodinamičke ravnoteže uključuje se i Daltonov zakon:

$$\sum_{i=1}^{m} p_i = p \tag{3}$$

Da bi se sistem jednačina zatvorio, uvodi se još **q -1** jednačina bilansa mase:

$$\frac{\sum_{i=1}^{m} a_{gi} p_i + \sum_{k=1}^{f} a_{gk} p \nu_k}{\sum_{i=1}^{m} a_{di} p_i + \sum_{k=1}^{f} a_{dk} p \nu_k} = \frac{G}{D} \tag{4}$$

gde su $\mathbf{a}_{gi}$ i $\mathbf{a}_{gk}$ broj atoma vrste **g** u gasnoj komponenti **i**, odnosno kondenzovanoj fazi **k**; $\mathbf{a}_{di}$ i $\mathbf{a}_{dk}$ je broj atoma vrste **d** u gasnoj komponenti **i**, odnosno kondenzovanoj fazi **k**; $\boldsymbol{\nu}_k$ je odnos broja molova supstance **k** u kondenzovanoj fazi prema ukupnom broju molova u gasnoj fazi; a sa **G** i **D** je označen ukupan broj atoma vrste **g** odnosno **d**, u sistemu. Jednačina bilansa mase (4) odražava činjenicu da jedan mol svake supstance, bilo u gasnoj ili kondenzovanoj fazi, sadrži Avogadrov broj molekula (odnosno atoma).

Set jednačina od (1) do (4) ima samo jedno realno pozitivno rešenje za specificirani set parametara [4]. To je nelinearni sistem algebarskih jednačina koji se obično rešava iterativno, polazeći od izabranog seta početnih vrednosti za glavne sastojke, ili korišćenjem Sajdel-ovog, Newton-Raphson-ovog ili nekog drugog metoda. Ovde se razmatra samo gasovita faza. U slučajevima u kojima se uzimaju u obzir i kondenzovane faze, u sistem jednačina uključuju se još i konstante napona para iznad kondenzovanih faza date hemijske vrste pri razmatranoj temperaturi, i jednačine bilansa onih atoma u sistemu koji se javljaju u kondenzovanoj fazi.

Za rešavanje problema korišćen je metod direktnih iteracija. Na početku rešavanja, specificiran je set početnih vrednosti parcijalnih pritisaka samo za glavne sastojke. Rešavanje je započeto od temperature 800 K pri kojoj se nekoliko supstanci nalaze u kondenzovanoj fazi i njihovi parcijalni pritisci na toj temperaturi su jednaki njihovim pritiscima zasićenja. U prvoj iteraciji pri najnižoj temperaturi, parcijalni pritisak supstance za koju se očekuje najviša vrednost (u ovom slučaju to je molekulski azot) je usvojen, a u narednim koracima se određuje iz jednačine (3). Set vrednosti parcijalnih pritisaka glavnih sastojaka dobijenih pri prethodnoj vrednosti temperature, predstavlja ulaz za prvu iteraciju na sledećoj višoj temperaturi.

2.1. Postupak proračuna

Na bazi izloženih jednačina napravljen je odgovarajući program [4]. On je korišćen za proračun sastava produkata sagorevanja ili produkata gasifikacije u stanju hemijsko-termodinamičke ravnoteže, i za određivanje termodinamičkih veličina stanja komponenata i produkata sagorevanja: H_2, S_2, O_2, N_2, SO, SO_2, NO, H_2O, CO, CO_2, OH, CH_4, C_2H_2, H_2S i NO_2. Termodinamičke veličine stanja su: Gibsova funkcija, entropija, entalpija i specifična toplota komponenata, Gibsova funkcija, molarna masa, gasna konstanta, gustina, entalpija i entropija produkata, specifična toplota nereagujuće smeše. Ulazni podaci za proračun su: molske i atomske mase (u kg/mol) određene iz [5], podaci za toplotu formiranja i molarne mase komponenata [5,6], podaci za izračunavanje konstanti ravnoteže [6], podaci o gorivu (biomasa), oksidansu (kg vazd./kg gor.) i vodenoj pari (kg H_2O/kg gor.) [1,2].

3. REZULTATI DOBIJENI KORIŠĆENJEM MODELA

Korišćenjem modela urađen je proračun za više tipova biomase čije su elementarne i tehničke analize date u Tabeli 1. Koeficijent viška vazduha je izračunat u odnosu na stehiometrijski potrebnu količinu vazduha za sagorevanje ugljenika, sagorljivog sumpora i vodonika u CO_2, SO_2 i H_2O. Ulazni podaci za proračun dati su u Tabeli 2. Za sve tipove biomase vrednosti za y (kg vazduha/kg goriva) su preračunate na sadržaj vlage u gorivu od 10% kako bi se rezultati proračuna, za različite vrste biomase, mogli bolje upoređivati međusobno.

Tabela 1. Tehnička i elementarna analiza različitih tipova biomase

N°	Biomasa	Vlaga	Pepeo	C	H	N	O	S
-	-	Dostavno stanje		Bez vlage i pepela				
		%	%	%	%	%	%	%
1	Sojina slama	15,00	4.71	50.00	6.28	0.54	43.08	0.11
2	Pšenična slama	8.50	6.00	43.58	7.31	0.66	48.36	0.09
3	Kukuruzovina	20,00	2.08	44.62	6.31	0.71	48.24	0.11
4	Oklasak kukuruza	27.80	2.55	46.49	5.95	0.74	46.80	0.02
5	Drvo	20.00	1.50	50.06	5.98	0.51	43.45	0.00

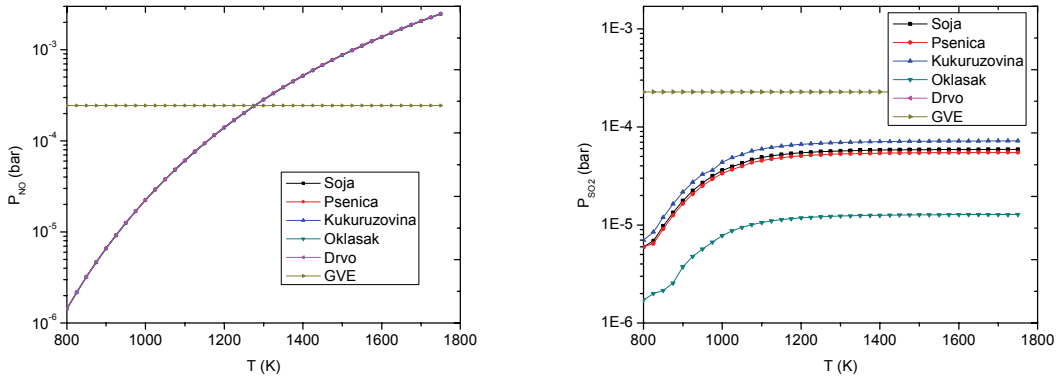
Table 2. Ulazni podaci za proračune

N°	Biomasa	y	z	α
-	-	kg vazduha / kg goriva	kg vlage / kg goriva	-
1	Sojina slama	6.0450	0.1176280	1.0
2	Pšenična slama	5.4313	0.1180777	1.0
3	Kukuruzovina	5.2163	0.1140770	1.0
4	Oklasak kukuruza	5.3637	0.1140890	1.0
5	Sojina slama	5.9305	0.1132400	1.0

Na Slici 1a prikazani su rezultati proračuna parcijalnog pritiska za NO za sisteme N°1-5 i višak vazduha $\alpha = 2.50$. Iz dijagrama je vidljivo da je emisija NO vrlo osetljiva na temperaturu sagorevanja biomase i da se povećava sa porastom iste. Rezultati proračuna pokazuju da se vrednosti za emisiju NO za sve tipove biomase kreće u vrlo uskom opsegu promene, tj. da praktično nije puno zavisna od vrste biomase. Na istoj slici označene su granične vrednosti emisije (GVE) za Nox za ložišta koja sagorevaju biomasu, a prema domaćim propisima [7]. Označena je maksimalna dozvoljena vrednost parcijalnih pritisaka Nox za kotlove na biomasu (243,5 ppm, što odgovara vrednosti od 500 $mgNO_2/Nm^3$, odn. parcijalnom pritisku od $2.435*10^{-4}$ bar). Sa ovog dijagrama jasno je da Nox emisija pri temperaturi od 1290 K prevazilazi dozvoljenu vrednost GVE za kotlove na biomasu

Na Slici 1b prikazani su rezultati proračuna parcijalnog pritiska za SO_2 za sisteme N°1-5 i višak vazduha $\alpha = 2.50$. Iz ovog dijagrama se uočava da emisija SO_2 ne zavisi značajno od temperature sagorevanja i praktično je konstantna iznad 1100 K, a zavisi najviše od sadržaja sagorljivog sumpora u gorivu. S obzirom na veliku razliku u sadržaju sumpora u biomasi i rezultati proračuna variraju vrlo značajno zavisno od vrste biomase.

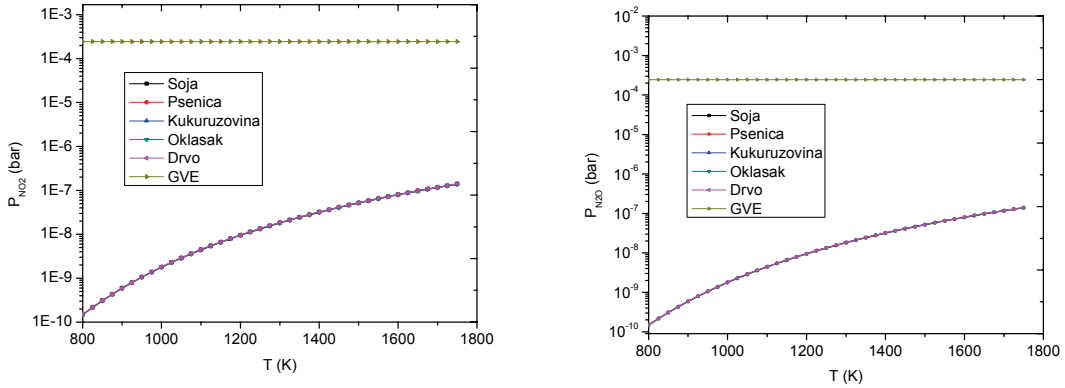
Za ložišta i kotlove koji sagorevaju biomasu nisu definisane granične vrednosti emisije za sumporne okside prema domaćim propisima [7]. Linija za GVE prikazana na Slici 1b odnosi se na dozvoljene vrednosti emisije SO_2 za kotlove koji sagorevaju ugalj 650 mg/Nm^3 (odnosi se na parcijalni pritisak od $2.275*10^{-4}$ bar). Jasno je da su vrednosti emisije SO_2 za sve tipove biomase znatno ispod GVE za kotlove na ugalj.



a) b)

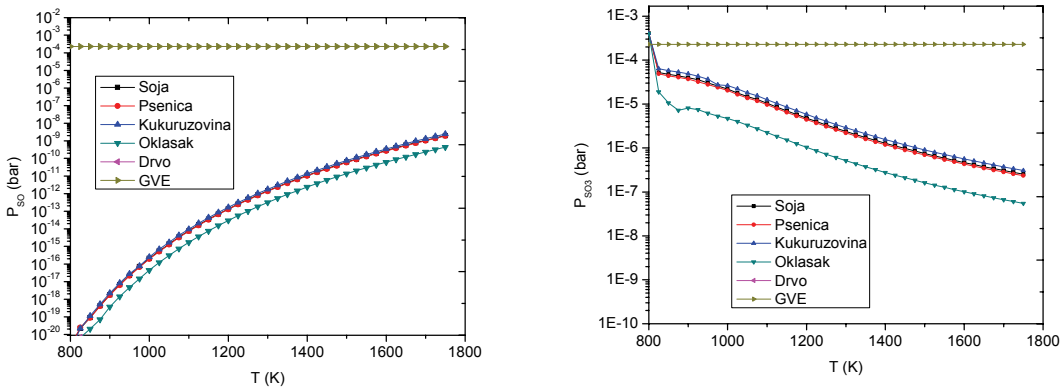
Slika 1. Parcijalni pritisak NO i SO_2 za sisteme No.1-5 (Tabela 1) i $\alpha = 2.50$

Na Slikama 2 i 3 prikazani su rezultati proračuna parcijalnog pritiska komponenti NO_2, N_2O, SO i SO_3 u stanju termodinamičke ravnoteže za sisteme N°1-5 (Tabela 1) i višak vazduha $\alpha = 2.50$. Sa prikazanih dijagrama evidentno je da NOx i SOx emisija ne prevazilazi GVE propisane za kotlove na biomasu za sve analizirane vrste biomase.



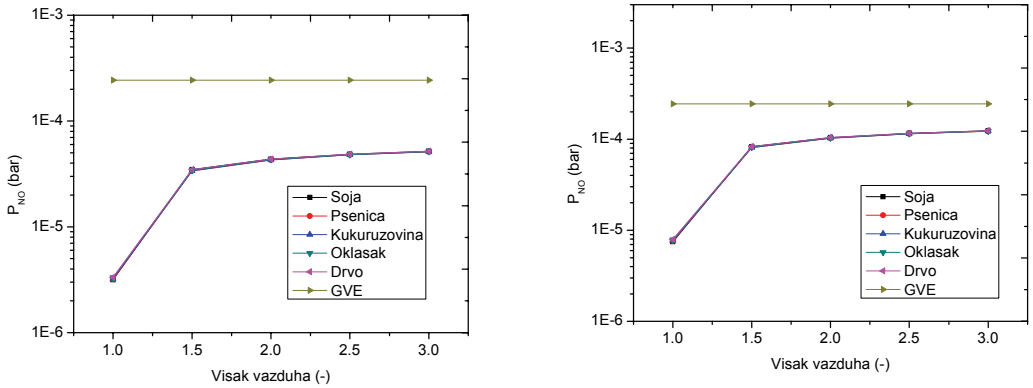
a) b)

Slika 2. Parcijalni pritisak NO_2 i N_2O za sisteme No.1-5 (Tabela 1) i $\alpha = 2.50$



Slika 3. Parcijalni pritisak SO i SO_3 za sisteme No.1-5 (Tabela 1) i $\alpha = 2.50$

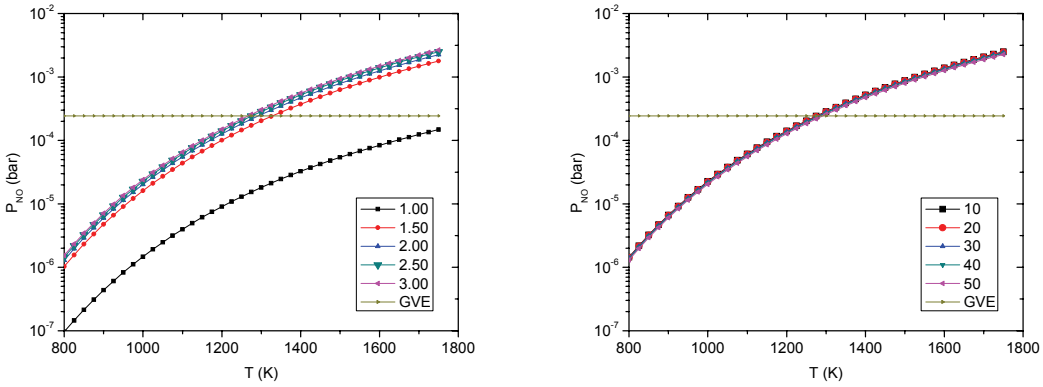
Na Slici 4 prikazani su rezultati proračuna parcijalnog pritiska NO za sisteme No.1-5 (Tabela 1) za različite vrednosti viška vazduha i temperaturu sagorevanja od 1075 K (Sl. 4a) i 1175 K (Sl. 4b). Rezulati proračuna pokazuju promenu NO u vrlo uskom opsegu za različite vrste biomase. Za ove dve temperature emisija NO je ispod zakonski dozvoljenih vrednosti emisije [7].



Slika 4. Parcijalni pritisak NO za sisteme No.1-5 i temperaturu 1075 K (a) i 1175 K (b)

Na NOx i SOx emisiju značajan uticaj ima višak vazduha u kotlu. Analiza ovog uticaja urađena je za sojinu slamu (Sistem No.1, Tabela 1 i 2). Rezultati proračuna parcijalnog pritiska NO za različit višak vazduha α = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 i 3.0 prikazani su na Slici 5a. Rezultati proračunu pokazuju da je uticaj viška vazduha evidentan i vrlo izražen, naročito pri višim temperaturama, tako da pri temperaturama iznad 1300 K emisija NO prevazilazi zakonski dozvoljene vrednosti GVE, osim za stehiometrijsko sagorevanje tj. za α = 1.0.

Analiza uticaja sadržaja vlage u gorivu na emisiju produkata sagorevanja prikazana je Slici 5b. Proračun je urađen za sojinu slamu (sistem No.1, Tabela 1 i 2) i sadržaj vlage u gorivu W = 10, 20, 30, 40 i 50%. Rezultati proračuna pokazuju da je uticaj vlage minimalan i da se manifestuje tek na temperaturama sagorevanja iznad 1300 K, za sve vrednosti sadržaja vlage u gorivu.

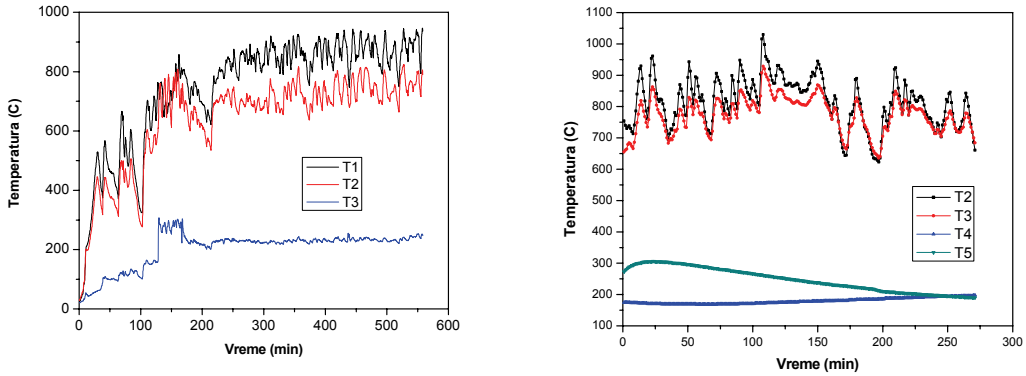


a) b)

Slika 5. Parcijalni pritisak NO za sistem N^{o}1 (Tabela 1), višak vazduha 1.0 do 3.0 (a) i sadržaj vlage u gorivu 10 do 50% (b)

Na Slici 6a prikazane su temperature gasa merene u ložištu kotla toplotne snage 70 kW koji sagoreva male bale poljoprivredne biomase težine 10-12 kg po principu cigaretnog sagorevanja. Vidi se da su temperature u ložištu (T1) reda 950^{o}C, u zoni dogorevanja (T2) 800^{o}C, a na izlazu iz kotla (T3) 220^{o}C mereno za jedan radni režim kotla. Rezultati merenja temperatura gasova na kotlu toplotne snage 1,5 MW na kojem se sagorevaju velike bale poljoprivredne biomase težine 200-250 kg takođe po principu cigaretnog sagorevanja prikazani su na Slici 6b. Vidi se da su temperature gasa za jedan radni režim u ložištu kotla (T2) oko 900^{o}C, u zoni dogorevanja (T3) su nešto niže, a na izlazu iz kotla (T4) oko 200^{o}C.

Kao što se vidi temperature gasa u ložištu kotla na biomasu su niže nego kod kotlova koji sagorevaju razna fosilna goriva (ugalj, nafta, gas). To je uslovljeno visokim viškom vazduha sa kojim kotlovi na biomasu rade kako bi se ta temperatura održala na nižem nivou i kako bi se izbegao eventualni problem sa niskom temperaturom topljenja pepela biomase.



a) b)

Slika 6. Temperatura gasa u kotlovskom ložištu toplotne snage 70 kW (a) i 1,5 MW (b)

4. ZAKLJUČAK

Rezultati proračuna dobijeni korišćenjem razvijenog matematičkog modela hemijsko-termodinamičke ravnoteže sistema koji se sastoji iz goriva i vazduha za sagorevanje pokazuju uticaj sastava goriva, viška vazduha i sadržaja vlage u gorivu na formiranje različitih produkata emisije i to: H_2, S_2, O_2, N_2, SO, SO_2, SO_3, NO, NO_2, N_2O, H_2O, CO, CO_2, OH, CH_4, C_2H_2 i H_2S. Rezultati dobijeni za više različitih tipova biomase za različite temperature sagorevanja koriste se kao termodinamički indikator koji može poslužiti u cilju planiranja i redukcije nekih emisija štetnih produkata sagorevanja biomase odgovarajućim vođenjem procesa sagorevanja u ložištu. Na taj način mogu se izbeći temperaturske zone u kotlu pri kojima emisija prevazilazi dozvoljene vrednosti. To se može postići adekvatnom organizacijom procesa sagorevanja ili sagorevanjem sa nižim viškom vazduha, a u nekim slučajevima koristeći metod tzv. podstehiometrijskog sagorevanja.

ZAHVALNOST

Rad je realizovan u okviru projekta Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije „Razvoj tehnologije cigaretnog sagorevanja balirane poljoprivredne biomase sa analizom mogućnosti kombinovane proizvodnje toplotne i električne energije”, Evidencioni broj projekta TR-18216A.

LITERATURA

[1] Mladenović, R., Dakić, D., Erić, A., Mladenović, M., Paprika, M., Repić, B., The boiler concept for combustion of large soya straw bales, Enery, 34 (2009), pp. 715-723.
[2] Repić, B.S., Dakić, D.V., Paprika, M.J., Mladenović, R.V., Erić, A.M., Soya straw bales combustion in high efficient boiler, Thermal Science, 12 (2008), 4, pp. 51-60.
[3] White, W.B., Johnson, S.M. and Dantzig, G.B., Chemical Equilibrium in Complex Mixtures, Journal of Chemical Physics, 5 (1958), pp. 751-756.
[4] Kostić, Z., Repić, B., Dakić, D. and Jovanović, Lj., Influence of furnace combustion conditions on NOx emission from lignite flames, Journal of Hazardous Materials, 37 (1994), pp. 225-232.
[5] Kozić, Dj., Vasiljević, B. Bekavac, V., Priručnik za termodinamiku, Mašinski fakultet, Beograd, 1986.
[6] Glushko, V.P. Gurvich, L.V., Thermodinamycheskie Svoistva Individual’nykh Veshchestv, Nauka, Moskva, 1981.
[7] Republika Srbija, Ministarstvo zaštite životne sredine, Pravilnik o graničnim vrednostima emisije, načinu i rokovima merenja i evidentiranja podataka, SG RS br. 30, 1997.