

Stefan MOREL

Sławomir MOREL

ZWIĘKSZENIE DOPALANIA PALIW GAZOWYCH ZA POMOCĄ KATALITYCZNYCH POWŁOK

Streszczenie. Scharakteryzowano zjawisko katalitycznego dopalania podstawowych składników paliw gazowych i wytypowano mieszaniny materiałów powłokowych, z których natryskano plazmowo powłoki odznaczające się: właściwościami katalitycznymi i wystarczającą odpornością na erozję.

Opisano stanowiska pomiarowe, metodykę badań oraz dokonano analizy oddziaływania rodzaju powłok natryskanych na powierzchnie ograniczające przestrzeń spalania na temperaturę i koncentrację CO i CO₂ w: modelowym piecu rurowym, ceramicznym kanale z ustawionym rekuperatorem przeznaczonym do nagrzewania powietrza oraz w piecyku gazowym PG - 11, stosowanym do nagrzewania wody przepływowej.

Pośród badanych rodzajów powłok największą przydatność wykazała powłoka natryskana z mieszaniny o składzie: 43% CeO₂ + 57% Al₂O₃.

INCREASE OF COMBUSTION OF GAS FUELS

BY MEANS OF CATALYTIC COATINGS

Summary. Phenomenon of catalytic combustion of main components of gas fuels has been described in the work. Mixture of coating materials giving the catalytic property and good erosion resistance after plasma spraying were also found.

Description of the measurement stands, experimental methods and analysis of effect of type of coatings sprayed on the surface of chambers in which combustion proceeds on the temperature and CO and CO₂ contents in model tube furnace were made in the work.

In the next stage investigations of the same type, of coatings describing the combustion process were realized in ceramic recuperator sprayed above mentioned coatings.

Finally investigation were carried out in gas furnace type PG-11 for heating water in flats and houses. The effect type, of coatings for increase of temperature of heated water was determined in that stage of research.

Above mentioned three stages of research allowed for the choice of the best plasma sprayed which obtained from mixture 43% CeO₂ + 57% Al₂O₃.

ПОБЫШЕНИЕ ДОЖЕДА ГАЗОВОГО ТОПЛИВА КАТАЛИТИЧЕСКИМИ ПОКРЫТИЯМИ

Резюме. Дана характеристика явления каталитического дожега главных составляющих газового топлива и предложены смеси материалов, которыми напыливались плазменно покрытия отличающиеся: каталитической способностью и желаемой эрозионной стойкостью.

Приведены измерительные стенды, методика исследований и анализ воздействия разного рода покрытий, напыливаемых на поверхности ограничивающие пространство сжигания, на температуру и концентрацию CO и CO_2 в: модели трубчатой печи, керамическом канале с поставленным в него рекуператором для подогрева воздуха а также в газовой печи ПГ11 применяемой для нагрева воды.

Из опробованных родов покрытий самую высокую пригодность показало покрытие напыливаемое из смеси составом: $43\% \text{CeO}_2 + 57\% \text{Al}_2\text{O}_3$.

WPROWADZENIE

Powłoki natryskane plazmowo z trudno topliwych, o wysokiej twardości materiałów na ściany pieców, palenisk, wymienników ciepła i innych urządzeń przemysłowych nadają im pożądane właściwości katalityczne, cieplne, optyczne i mechaniczne. Natryskuje się je na metalowe, ceramiczne bądź na wykonane z innych tworzyw ściany ograniczające robocze przestrzenie urządzeń. Powłoki te mogą być wytwarzane na nowych bądź też najczęściej i to wielokrotnie na eksploatowanych i częściowo zużytych elementach bez potrzeby ich demontażu z miejsca eksploatacji. Duża szorstkość powłok (porowatość otwarta) umożliwia osiągnięcie stosunku rozwiniętej powierzchni powłoki do jej rzutu w granicach pięciu razy.

Stwarza to korzystne warunki do absorpcji promieniowania ciepłego (wzrostu temperatury) na opromieniowanych powierzchniach, a w przypadku powłok będących jednocześnie powłokami katalicznymi do intensyfikacji procesów spalania.

Zgodnie z teorią procesu katalizy tzw. aktywnego kompleksu (zwaną teorią stanu przejściowego), która głosi, że wzajemne zderzenie aktywnych cząstek szczególnie łatwo zachodzi na ścianach ograniczających przestrzeń spalania i dalej, iż łańcuchy reakcyjne są tym krótsze, im większy jest stosunek pola

powierzchni ograniczonej ścianami do objętości przestrzeni reakcyjnej - rozwinięcie powierzchni sprzyja intensyfikacji procesów.

Problem sprowadza się do doboru rodzaju powłok, parametrów ich natryskiwania i nadania im odporności na zużycie.

Materiały katalizujące utlenianie wodoru, tlenku węgla i węglowodorów

Katalityczne oddziaływanie na procesy utleniania wodoru wykazują platyna i pallad oraz nikiel stosowany w ogniwach paliwowych typu $O_2 - H_2$. Właściwości katalityczne posiadają również tlenki pierwiastków IV okresu, w szczególności: kobaltu, miedzi i niklu.

Energia aktywacji utleniania H_2 w obecności tych tlenków wynosi od 45 do 100 kJ/mol, a rząd reakcji od 0,5 (Cr_2O_3) do 1 (Co_3O_4) [1].

Oczywiście, najbardziej aktywne są tlenki, w obecności których przebiega reakcja 1 rzędu. W procesie utleniania tlenku węgla dużą aktywność wykazują również platyna i pallad. W obecności tych metali już przy temperaturze 470 K następuje 100% spalanie CO w atmosferze tlenu.

Wymienione wcześniej tlenki (tlenki typu p) również katalizują utlenianie CO, jednakże wymagana jest wyższa temperatura procesu, a jego przebieg odbywa się z mniejszą prędkością. Katalityczne spalanie CO prowadzono również w obecności tlenku niklu.

Ustalono, że tlen absorbuje się na powierzchni katalizatora tworząc jon O^- , który następnie reaguje z zaabsorbowanym CO.

Z rysunku 38 zamieszczonego w pracy [1], na którym, przedstawiono zależność logarytmu stałej szybkości reakcji $H_2 + O_2$ i $CO + O_2$ oraz aktywności tlenków 4 okresu na przebieg tych reakcji wynika, iż największą aktywność wykazują tlenki: kobaltu, miedzi, manganu i niklu.

Natomiast tlenki: cynku, tytanu, wanadu i żelaza, posiadające budowę typu n, cechuje niska aktywność katalityczna.

Zastosowanie techniczne znalazły tlenki: CuO , NiO oraz MnO_2 , posiadające budowę typu n, co stanowi anomalię. Dla tych tlenków energia aktywacji utleniania CO (w temperaturze normalnej) wynosi od 12,5 do 25 kJ/mol oraz 62 - 110 kJ/mol w temperaturze 470 - 670 K.

Również tlenki lantanowców zmniejszają energię aktywacji procesu utleniania CO, przy czym uszeregowanie ich w kierunku malejącej aktywności przedstawia się jak niżej: CeO_2 , La_2O_3 , Nd_2O_3 i Dy_2O_3 .

W technice stosowany jest CeO_2 w postaci mieszaniny z Al_2O_3 w stosunku 3:4, który katalizuje utlenianie CO już w temperaturze 475 K [1].

Nadmienia się, iż prowadzenie spalania przy umiarkowanych temperaturach wpływa istotnie na ograniczenie zawartości NO_x w spalinach.

Na utlenienie węglowodorów silny wpływ wywierają tlenki typu p.

Z racji symetrycznej budowy CH_4 jego utlenianie jest procesem trudnym. Największą zdolność katalityczną wykazały: Co_3O_4 , NiO , CuO oraz MnO_2 . Dużą aktywność utleniania propanu i propylenu wykazują tlenki ceru i terbu [1].

Powłoki katalizujące spalanie gazu koksowniczego

W pierwszej części badań przeprowadzono pomiary rozkładu temperatury i zawartości CO i CO_2 wzdłuż długości modelowego pieca rurowego zmontowanego z dwóch połówek ceramicznych rur. W przestrzeni pieca rurowego spalano gaz koksowniczy za pomocą palnika kinetycznego (rys.1.).

Wewnętrzną powierzchnię rur (rozciętych wzdłuż długości) natryskano powłokami wytworzonymi z mieszanin tlenków: cerowego, miedzanego i manganowego z Al_2O_3 . Jednej z rur nie natryskano powłoką otrzymując w ten sposób bazę do dalszych pomiarów.

Spalanie prowadzono ze zróżnicowanymi wartościami stosunku nadmiaru powietrza.

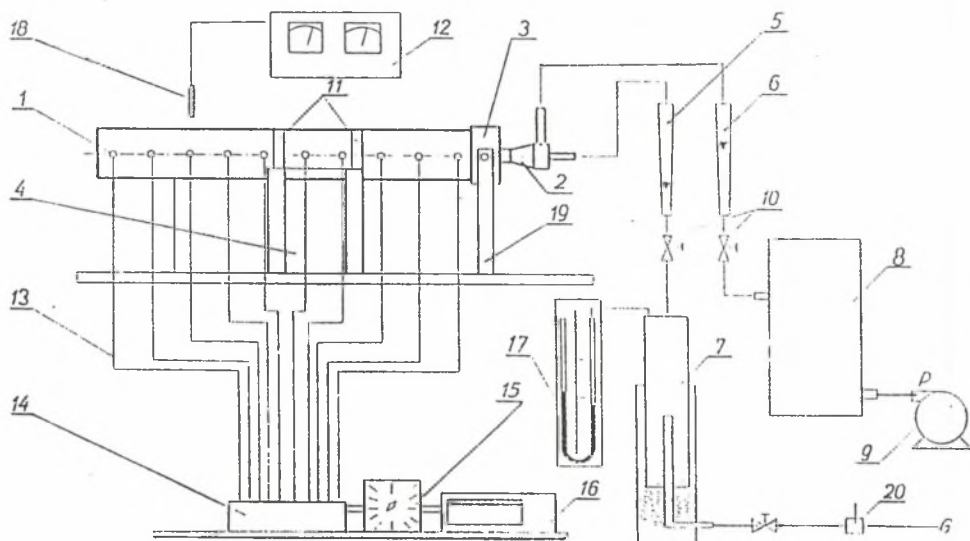
Wpływ rodzaju powłok na wartości badanych parametrów okazał się zróżnicowany. Ustalono, iż największy, pożądany wzrost parametrów spalania uzyskano w obecności powłoki natryskanej z CeO_2 [2] (rys.2).

Przy stosunku nadmiaru powietrza wynoszącym $\alpha = 1,0$, w przypalnikowej strefie pieca uzyskano wzrost temperatury spalin o 154 K i spadek zawartości CO o 0,8% w porównaniu do wartości uzyskanych w tej samej strefie rury (modelowego pieca) bez powłoki. W końcowej części pieca uzyskano wzrost temperatury o 40 K, a koncentracja CO w spalinach zmniejszyła się z 0,6% (w piecu bez powłoki) do 0,1% w piecu z powłoką wytworzoną z CeO_2 .

W przypadkach spalania gazu w piecach, których wewnętrzne powierzchnie natryskano pozostałymi rodzajami powłok, uzyskano mniejsze wartości zmian temperatury i koncentracji CO i CO_2 .

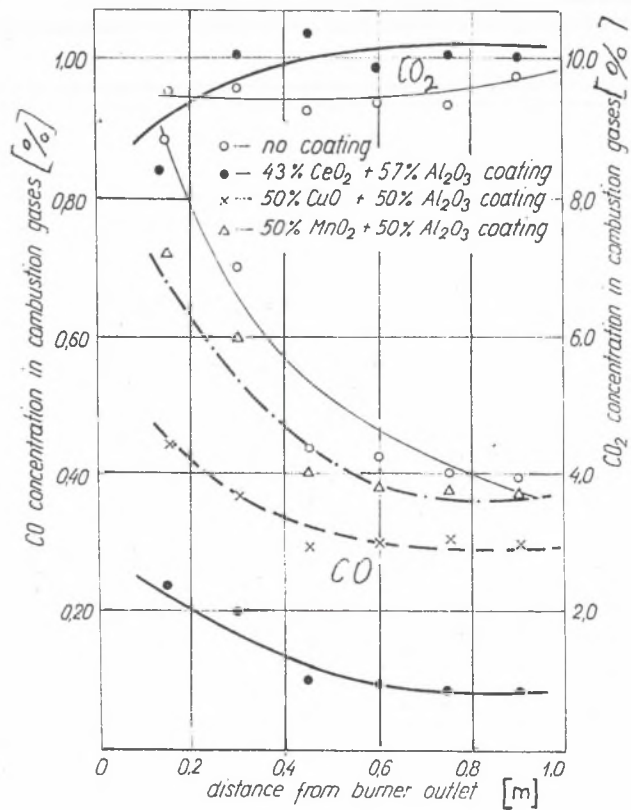
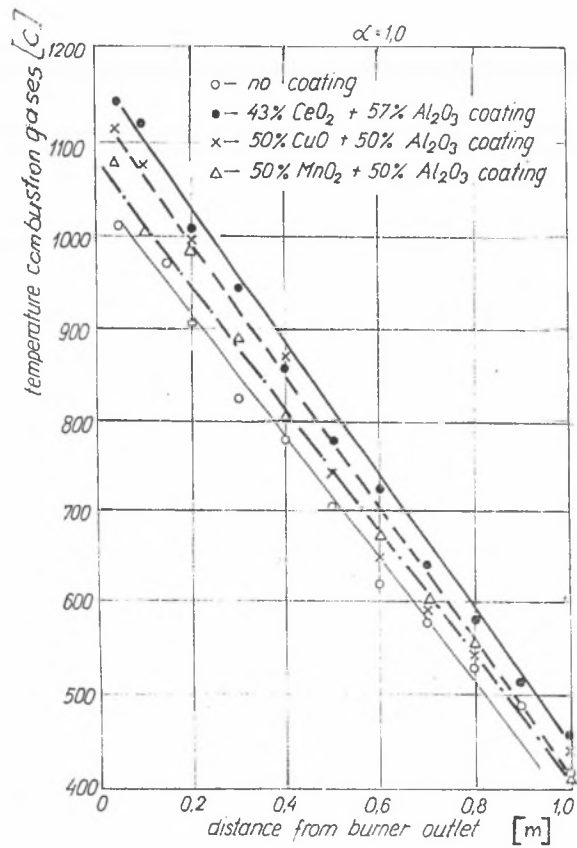
Najmniej korzystne zmiany wystąpiły w obecności powłoki natryskanej z tlenku miedziowego - rys.2.

W drugiej części badań przeprowadzono badania rozkładu temperatury spalin i koncentracji CO i CO_2 wzdłuż długości rekuperatorów stosowanych do nagrzewania powietrza. Rekuperator wykonano z rur stalowych o średnicy 20 mm i długości 2100 mm, które wstawiano do dolnej i górnej skrzyni powietrznej. Na zewnętrzną powierzchnię tych rur natryskano powłoki z tych samych materiałów katalitycznych, które użyto w pierwszej części badań.

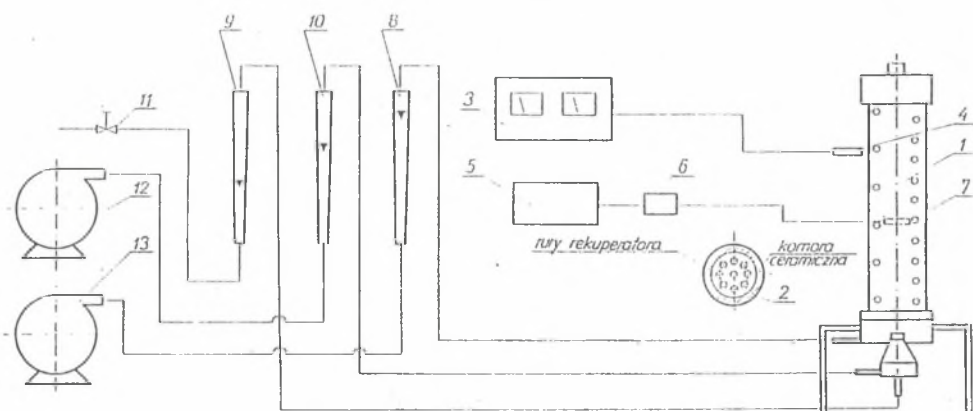


Rys.1. Schemat stanowiska do badania parametrów procesu spalania 1 - komora spalania, 2 - palnik, 3 - obręcz palnika, 4 - konstrukcja nośna, 5 - rotametr gazu, 6 - rotametr powietrza, 7 - zbiornik regulator gazu, 8 - zbiornik powietrza, 9 - odkurzacz, 10 - zawory rotametrów, 11 - ściągacz, 12 - analizator spalin, 13 - termopara, 14 - termostat, 15 - przełącznik termopar, 16 - rejestrator, 17 - U-rurka, 18 - sonda do pobierania gazu, 19 - statyw palnika, 20 - zawór gazowy, G - gaz, P - powietrze

Fig.1. Scheme of stand for investigation of combustion process parameters 1 - combustion chamber, 2 - burner, 3 - of burner, 4 - base of construction, 5 - flowmeter of gas, 6 - flowmeter of air, 7 - regulator tank of gas, 8 - regulator tanks of air, 9 - vacuum cleaner, 10 - valver of flowmeter, 11 - pressure device, 12 - combustion gases analyzer, 13 - thermocouple, 14 - thermostate, 15 - switch of hermocouple, 16 - registation unit, 17 - U-pipe, 18 - tube for gas transport, 19 - base of burner, 20 - valver of gas, G - gas, P - air



Rys. 2. Rozkład temperatury oraz koncentracja CO i CO₂ w spalinach
 Fig. 2. Temperature distribution and CO and CO₂ contents in combustion gases



Rys.3. Schemat stanowiska do badania parametrów procesu spalania 1- komora spalania, 2 - rekuperator, 3 - analizator spalin, 4 - sonda kwarcowa, 5 - miliwoltomierz, 6 - termostat, 7 - termoelement, 8 - rotametr do pomiaru strumienia powietrza rekuperacji, 9 - rotametr do pomiaru strumienia gazu, 10 - rotametr do pomiaru strumienia powietrza spalania, 11 - zawór gazowy, 12 - wentylator powietrza spalania, 13 - wentylator powietrza rekuperacji.

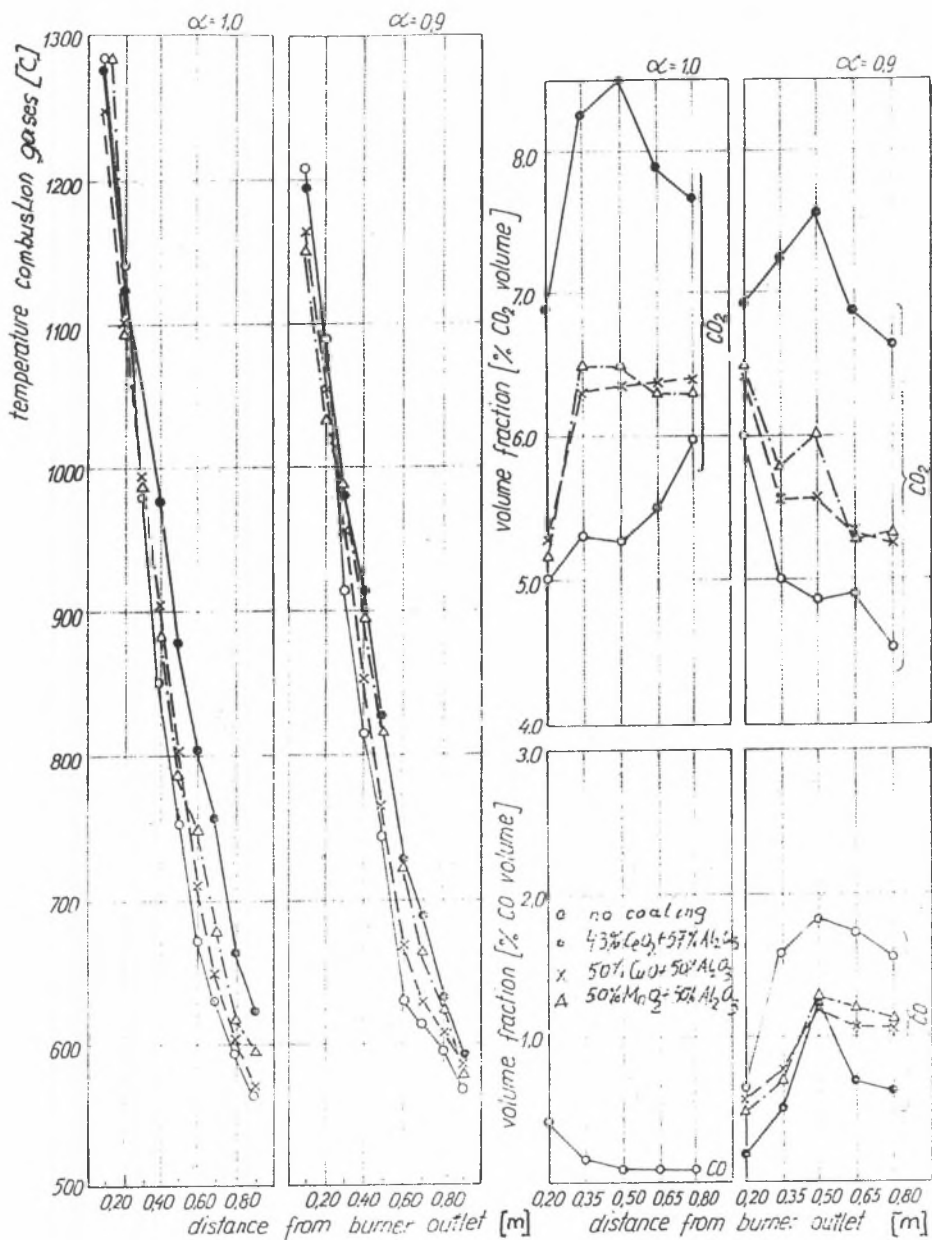
Fig.3. Scheme of stand for investigation of combustion process parameters 1 - combustion chamber, 2 - recuperator, 3 - combustion gases analyzer, 4 - quartz tube, 5 - voltagemeter, 6 - thermostat, 7 - thermocouple, 8 - flowmeter of air, 9 - flowmeter of gas, 10 - flowmeter of combustion air, 11 - gas valve, 12 - exhauster of combustion air, 13 - exhauster of recuperation air

Rekuperatory umieszczono w ceramicznej rurze o wewnętrznej średnicy 700 mm (rys.3).

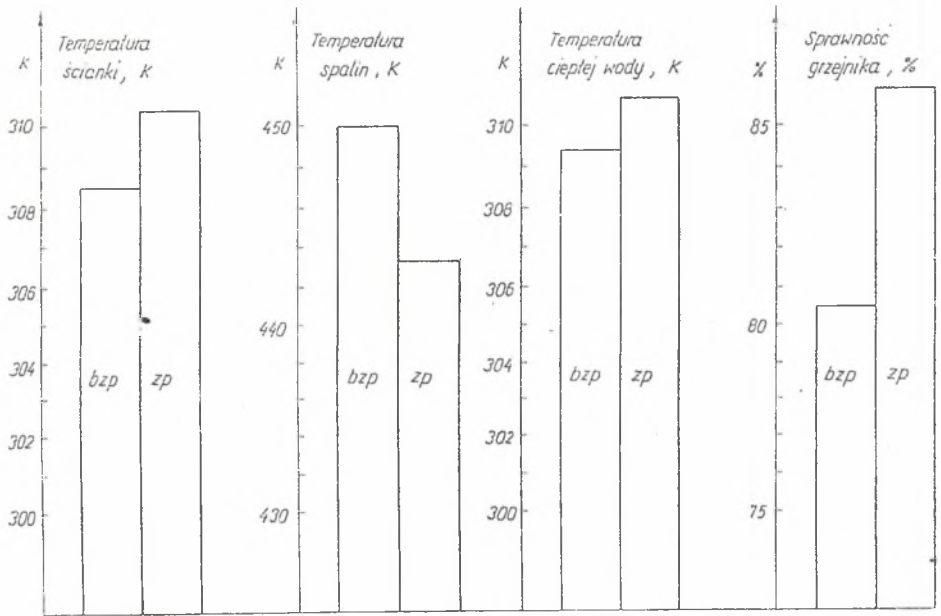
W dolnej części zestawu pomiarowego spalano gaz koksowniczy stosując zmienne wartości stosunku nadmiaru powietrza (jak w części I).

Najkorzystniejsze zmiany wartości badanych parametrów uzyskano w obecności powłoki natryskanej (na zewnętrzne powierzchnie rur rekuperatora) z tlenku cerowego. W obecności tej powłoki uzyskano blisko 3-krotny spadek zawartości CO w spalinach (w porównaniu do wartości uzyskanych, gdy na rurach rekuperatora nie było powłoki) oraz ponad 10% wzrost temperatury spalin wzdłuż całej wysokości komory, w której ustawiony był rekuperator (rys.4).

Uzyskano wzrost temperatury nagrzewanego w rekuperatorze powietrza nawet o 70 K.

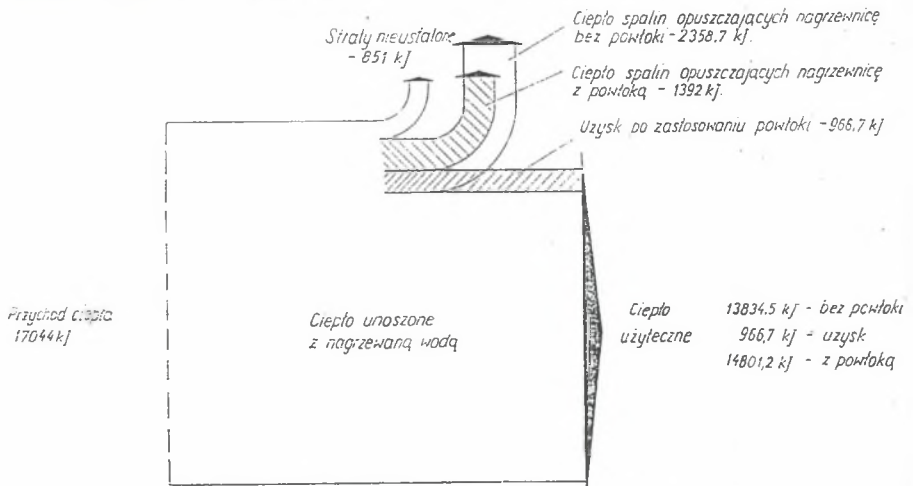


Rys. 4. Rozkład temperatury oraz koncentracji CO i CO₂ w spalinach
 Fig. 4. Temperature distribution and CO and CO₂ concentration in combustion gases.



Rys.5. Histogramy przedstawiające efekty uzyskane w eksperymentach eksploatacji piecyka PG-11. bzip - nagrzewnica bez powłoki, zpz - nagrzewnica z powłoką

Fig.5. Histograms showing effects obtained in exploitation research of gas furnace type PG-11 bzip - heater without coating, zpz - heater with coating



Rys.6. Bilans energetyczny piecyka PG-11 po zastosowaniu powłoki o działaniu katalitycznym

Fig.6. H-Thermal balance of gas furnace PG-11 with catalytic coating

Ustalono, iż najkorzystniejsze wartości zmian badanych parametrów wystąpiły w przypadkach stosowania stosunku nadmiaru powietrza w granicach 1,0.

W obecności pozostałych rodzajów powłok (tj. CuO i MnO_2) wartości zmian badanych parametrów były mniej korzystne.

W trzeciej części zbadano oddziaływanie powłoki natryskanej plazmowo na wewnętrzną powierzchnię nagrzewnicy wodnej pieca gazowego PG-11. Eksperyment zrealizowano stosując komplet identycznych pieców, przy czym jeden z pieców nie miał natryskanej powłoki na wewnętrznej powierzchni nagrzewnicy, natomiast pozostałe piece miały powłokę natryskaną materiałami zastosowanymi w pierwszej i drugiej części badań. Pomiary polegały na jednoczesnym wykonywaniu bilansów energetycznych obydwu pieców. Wykonano osiem serii pomiarów, których szczegółowe wyniki zamieszczono w pracy [2].

Uśrednione wartości badanych parametrów przedstawia rys.5, zaś rysunek 6 przedstawia bilans energetyczny obrazujący wpływ obecności natryskanej powłoki na wartości badanych parametrów. Uzyskano dużą powtarzalność wartości mierzonych parametrów, które pozwalają na ustalenie następujących stwierdzeń dotyczących wpływu powłok na badane parametry:

- 1 - wzrost temperatury nagrzewanej wody wskutek obecności powłoki (dla CeO_2 wzrost temperatury osiągnął wartość 7,3 K),
- 2 - spadek temperatury spalin opuszczających nagrzewnicę piecyka (dla CeO_2 wystąpił spadek temperatury o wartość 7 K),
- 3 - wzrost temperatury powierzchni ścian nagrzewnicy pokrytej powłoką (dla CeO_2 uzyskano wzrost temperatury o wartość 2 K),
- 4 - wzrost sprawności nagrzewania wody (dla CeO_2 o 6%).

PODSUMOWANIE

1. Wyniki pomiarów uzyskane we wszystkich trzech etapach badań wykazały celowość natryskiwania katalitycznych powłok na powierzchnie ograniczające przestrzeń spalania. Umożliwia to:
 - wzrost temperatury w przestrzeni spalania,
 - spadek koncentracji CO w spalinach,
 - wzrost temperatury nagrzewanych mediów (powietrza w rekuperatorze i wody w nagrzewnicy pieca PG-11).

2. Wyniki jakościowe badań wartości parametrów charakteryzujących spalanie paliw gazowych w obecności użytych powłok katalitycznych wykazały największą przydatność powłoki wytworzonej na bazie CeO_2 .

LITERATURA

- [1] Kryłow O.W.: Kataliz niemetali, "Chimia", Leningrad 1967, ss. 31-85.
- [2] Morel S., Machnicki J.: Parametry spalania gazu miejskiego w obecności powłok natryskanych plazmowo z mat. katalitycznych, Gospodarka Paliwami i Energią 3/1988, ss.3-7.
- [3] Morel S.: Wydłużanie żywotności urządzeń przemysłowych przez plazmowe nanoszenie powłok. Sprawozdanie za rok 1985, Politechnika Częstochowska, KEH, z parcy BZ-23-5/81 (M N Sz W i T) - problem R I-2, ss. 80-99.

Recenzent: Doc. dr hab. inż. Zbigniew Rudnicki

Wpłynęło do Redakcji 10.12. 1992r.

Abstract

In the first part of the paper the researches on temperature distribution and CO and CO_2 content in a pipe furnace are presented.

The walls of combustion chamber were sprayed with catalytic coatings produced from cerium, manganese and copper oxides.

The furnace was city gas-fired and combustion was performed at different values of excess air number. It was observed that depending on the type of the sprayed coating the increase of combustion gas temperature ranging from several to over a dozen per cent and distinct decrease of CO content in combustion gases were obtained.

The values of those parameters strongly depend on excess air number which value cannot be lower than 0,9.

The second part of the paper deals with the measurements of temperature distributions and CO and CO_2 concentration in combustion gases flowing through pipe recuperator which surface was covered with coatings produced from the oxides in which city gas was burned at excess air number within the

range 0,8 - 1,1. The coatings, plasma-sprayed on the surfaces of recuperator pipes, resulted in considerable decrease of CO concentration in combustion gases (by several times) and about 10% increase of combustion gas temperature, especially in the central part of recuperator as well as the increase of temperature of air heated in it by several per cent.

Finally investigation were carried out in gas furnace type PG-11 for heating water in flats and houses. The effect type of coatings for increase of temperature of heated water was determined in that stage of research. Above mentioned three stapes of research allowed for the choice of the best plasma sprayed which obtained from mixture 43% CeO_2 + 57% Al_2O_3 .