



Experimental study of SO₂ and NO_x emission during the combustion process of hard coal and biomass briquettes

Aleksandra GÓRECKA-ZBRŃSKA¹, Agnieszka KLIJO-KLECZKOWSKA²

¹ Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki, Instytut Maszyn Ciepłych, Zakład Kotłów i Termodynamiki, Al. Armii Krajowej 21, 42-201 Częstochowa, tel.: 34 325 05 86, fax.: 34 325 05 55, e-mail: gorecka@imc.pcz.czest.pl

² Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki, Instytut Maszyn Ciepłych, Zakład Kotłów i Termodynamiki, Al. Armii Krajowej 21, 42-201 Częstochowa, tel.: 34 325 05 08, fax.: 34 325 05 55, e-mail: kijo@imc.pcz.czest.pl

Abstract

The experimental results of hard coal and biomass co-combustion are presented in the paper. The aim of research was to explain the influence of biomass and carbon participation in fuel-mixture (in briquette form) on NO_x and SO₂ emission during fuels co-combustion in air. The “rotal” and “uniformall” schedule PS/DS-P:λ (λ) was used in the research. The analysis of results showed that it is the optimal participation of different types biomass in fuel-mixture (biomass and hard coal) on the values of NO_x and SO₂ emission during co-combustion of hard coal and biomass.

Keywords: fuels co-combustion, hard coal, biomass, NO_x and SO₂ emission

Streszczenie

Badania eksperymentalne zmian emisyjności NO_x i SO₂ w procesie spalania brykietów z węgla kamiennego i biomasy

W pracy zaprezentowano wyniki badań eksperymentalnych procesu spalania węgla kamiennego z różnymi rodzajami biomasy, w postaci kulistych brykietów, stanowiących mieszanek paliwową. Celem badań było ustalenie oddziaływania udziału biomasy w paliwie i jego uwęglenia na emisję spalin, powstałych podczas procesu współspalania paliw w strumieniu powietrza. Do przeprowadzenia badań wykorzystano rotalno–uniformalny plan badań PS/DS-P:λ (λ), który dzięki równoczesnej odpowiedniej zmianie przyjętych wejściowych parametrów procesu umożliwił uchwycenie interakcji między nimi. Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że istnieje możliwość wyznaczenia udziału danego rodzaju biomasy w mieszance paliwowej z węglem kamiennym, wpływającego na optymalną wartość emisji NO_x i SO₂ w procesie współspalania.

Słowa kluczowe: współspalanie paliw, węgiel kamienny, biomasa, emisja NO_x i SO₂.

1. Wstęp

Racjonalne wykorzystanie paliw kopalnych oraz odnawialnych zasobów energii jest jednym z bardzo istotnych elementów zrównoważonego rozwoju kraju. Stopień ich wykorzystania uzależniony jest od wielkości zasobów oraz technologii przetwarzania. Zobowiązania Polski wobec uwarunkowań międzynarodowych i prawnych, związane z corocznym wzrostem, a docelowo osiągnięciem w 2020 roku poziomu 20%-go zużycia energii elektrycznej wyprodukowanej ze źródeł odnawialnych, przyczyniły się do szukania różnego rodzaju rozwiązań mających na celu osiągnięcie wymaganych założeń. Powyższe względy ekologiczne i ekonomiczne stały się podstawą podejmowania działań na rzecz zastępowania paliw kopalnych odnawialnymi źródłami energii, co spowodowało, że obecnie w polskiej energetyce wykorzystywane są różnego typu paliwa, w tym odpadowe: muły węglowe, koks petrochemiczny, biomasa, odpady oraz osady ściekowe. Wymienione paliwa są paliwami organicznymi, ale mimo wspólnego pochodzenia, różnice w ich właściwościach powodują, że wymagają one odmiennych się od siebie technologii spalania. Niezwykle ważnym aspektem w polskiej energetyce jest

racjonalna gospodarka nie tylko paliwami konwencjonalnymi, ale również odpadowymi. Tematykę tę podjęto m.in. w pracach [1,2]

Obecnie najbardziej popularnym i głównym źródłem energii odnawialnej w energetyce zawodowej naszego kraju stało się spalanie biomasy z węglem w procesie współspalania. Poprzez zmianę struktury surowcowej produkcji energii w kierunku ograniczania paliw kopalnych (węgla) i częściowego zastępowania go odnawialnymi nośnikami energii (biomasą), przewiduje się uzyskanie w skali globalnej znaczących efektów ekologicznych, szczególnie z uwagi na zamknięty obieg węgla pierwiastkowego w przyrodzie (zerowa emisja CO₂).

Współspalanie węgla z biomasą jako sposób zwiększania produkcji energii elektrycznej z paliw odnawialnych było i jest przedmiotem badań i analiz prowadzonych w elektrowniach, elektrociepłowniach oraz wielu ośrodkach naukowo-badawczych [3,4,5,6]. Na podstawie prowadzonych dotychczas eksperymentalnych badań [7] stwierdzono, że dodatek biomasy do węgla zdecydowanie zmienia kinetykę i mechanizm spalania.

Wykorzystanie wszelkiego rodzaju biomasy do celów energetycznych często wymaga większego nakładu pracy niż w przypadku węgla. Biomasę najpierw trzeba pozyskać poprzez ścinanie, zbieranie czy zakup, następnie rozdrobnić i posegregować. Początki „wprowadzania w życie” procesu współspalania w krajowych jednostkach energetycznych wiązały się ze znaczącymi utrudnieniami związanymi z zapewnieniem odpowiedniej ilości biomasy do kotła, jej magazynowaniem, tj.: składowaniem w pomieszczeniach lub pod zadaszeniem w celu podsuszenia paliwa do zawartości wilgoci poniżej 25%, jak również problemem związanym z samym procesem spalania dwóch różniących się od siebie pod kątem pewnych własności fizyko-chemicznych i składu pierwiastkowego paliw [8]. Biomasą jako paliwo energetyczne obecnie jest spalana w różnej formie, a mianowicie w postaci: krótkich i długich kawałków (zrębki, gałęzie), wiązek (chrust), odpadów (ścinki), trocin, granulek, brykietów i kory. Jednak najwygodniejszą do spalania formą biomasy w kotłach energetycznych są zrębki oraz rozdrobniona biomasą (trociny lub wióry) najlepiej scalone w postaci peletów lub brykietów. Ze względu na organizację procesu spalania biomasą można spalać w następujących typach palenisk tj.: rusztowe, pyłowe, fluidalne i cyklonowe [9]. Każde wymienione palenisko uwzględnia specyfikę procesu spalania biomasy oraz m.in. konieczność suszenia paliwa. Do chwili obecnej wykonano wiele badań współspalania biomasy z węglem w kotłach energetycznych, które pokazały zalety i wady tego sposobu jej wykorzystania. Stwierdzono, że najlepiej do współspalania biomasy z węglem nadają się kotły z paleniskami fluidalnymi, które mogą być całkowicie opalane biomasą. Do najważniejszych zalet tych palenisk przy spalaniu biomasy należą: duża pojemność złoża zapewniająca stabilne spalanie, możliwość spalania zawilgoconego paliwa (do 60% wody), mała emisja NO_x (90÷119 g/GJ), znaczne obciążenie cieplne paleniska fluidalnego [10,11].

Emisja gazowych i stałych produktów spalania paliw kopalnych, wykorzystywanych powszechnie w produkcji energii elektrycznej i ciepła stanowi nieustanne zagrożenie dla środowiska naturalnego. W znacznej mierze wynika to z ograniczonej zdolności przyjmowania przez środowisko naturalne powstałych w trakcie procesu spalania zanieczyszczeń m.in.: tlenków siarki, azotu i węgla oraz pyłów, popiołów i żużli [10,11].

Zanieczyszczenia emitowane do powietrza atmosferycznego podczas spalania biomasy to cząstki stałe (w tym zaabsorbowane na nich WWA) i zanieczyszczenia gazowe (NO_x, CO, węglowodory). Wielką zaletą biomasy jako paliwa jest praktycznie brak emisji SO₂ podczas spalania, co wynika ze znikomej zawartości siarki w składzie chemicznym biomasy. Jednak emisja cząstek stałych do powietrza to istotny problem spalania biomasy. Oprócz popiołu lotnego emitowane są cząstki karbonizatu. Analiza rozmiarów i składu emitowanych cząstek wskazała, że w zależności od rodzaju biomasy ich wielkość mieści się w zakresie 0,7÷1,4 mm i zawiera 70÷90% części palnych [12]. Najważniejszą przyczyną znacznej emisji cząstek karbonizatu są niewłaściwe warunki spalania biomasy, a przede wszystkim zbyt krótki czas przebywania w palenisku, wynikający z niekorzystnej kombinacji rozmiarów paleniska i prędkości przepływu spalin (wynoszenie cząstek). Emisję cząstek stałych można jednak zmniejszyć odpowiednią organizacją dopływu powietrza w palenisku zapobiegającą wywiewaniu tych cząstek.

Podczas spalania biomasy, z palenisk emitowany jest tlenek węgla, typowo w zakresie 15÷1700 g/GJ, ale w niekorzystnych warunkach spalania jego udział w spalinach może przewyższyć ten zakres [13]. Wysoka emisja CO spowodowana jest zwykle niekompletnym spalaniem i wynika z jego złej organizacji. Ponadto zbyt szybki zapłon paliwa za pośrednictwem części lotnych często powoduje duży wzrost emisji kancerogennych WWA [14]. W celu odpowiedniego wypalenia paliwa powinno dobierać się właściwy współczynnik nadmiaru powietrza dla poszczególnych palenisk. Emitowane podczas spalania biomasy tlenki azotu to w 90% NO i tylko 10% NO₂ [12]. Procesowi spalania biomasy zawierającej stosunkowo niewiele związanego azotu N_F (azotu paliwowego, ang. *fuel*) przy temperaturze spalania rzadko przekraczającej 1600°C powinna towarzyszyć

niewielka emisja NO_x . Tymczasem dane pomiarowe, pochodzące z różnych źródeł wykazują duże zróżnicowanie udziału NO_x w spalinach ($170\text{--}920 \text{ mg/m}^3$), zależnie od rodzaju biomasy i zastosowanego paleniska [15]. „Prawdopodobnym wytłumaczeniem tak dużej emisji NO_x , jest wysoki stopień konwersji związków azotowych w biomase N_F (azot paliwowy) do NO_x spowodowany mniejszym uwęgleniem biomasy i małym udziałem CaO , które odgrywają ważną rolę w redukcji NO do N_2 . Skuteczną techniką ograniczenia emisji NO_x wytwarzanych podczas spalania biomasy jest odpowiednie stopniowanie powietrza w palenisku, które pozwala zredukować emisję NO_x do 50g/GJ , a także umożliwia ograniczenie CO [12,13].

Ważną zaletą współspalania biomasy z węglem jest zmniejszenie emisji typowych dla spalania węgla zanieczyszczeń tj.: SO_2 , NO_x oraz CO_2 . Badania potwierdzają, że udziały SO_2 i NO_x w spalinach maleją proporcjonalnie do udziału biomasy w strumieniu podawanego do kotła paliwa. Jednocześnie zaobserwowano większą emisję zanieczyszczeń cząstkami pozostałości koksowej, WWA i CO [16]. Spalanie biomasy z węglem może zwiększyć lub zmniejszyć zawartość części palnych w popiele lotnym, zależnie od rodzaju biomasy, jej rozdrobnienia i warunków spalania [17].

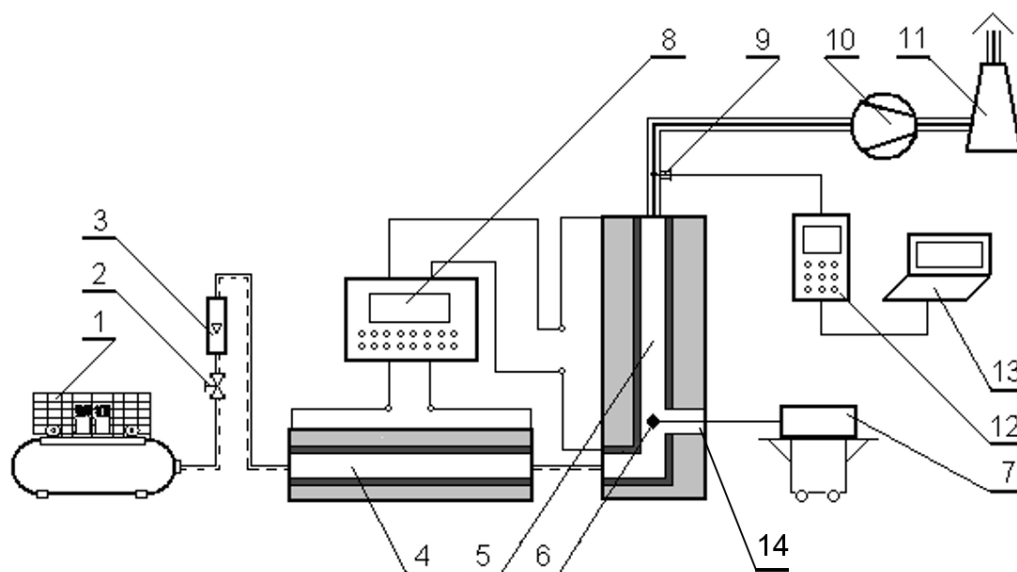
Współczesne krajowe kotły energetyczne z paleniskami pyłowymi lub fluidalnymi zużywają od 200 do 600 ton węgla na godzinę. Całkowite zastąpienie węgla biomasą w tego typu paleniskach nie jest więc możliwe z uwagi na trudności z dostawą biomasy oraz jej magazynowaniem, jednakże spalanie biomasy z węglem powoduje, że nawet niewielki udział biomasy w wytwarzaniu energii elektrycznej oznacza wykorzystanie jej energetycznego potencjału [9].

2. Badania eksperymentalne i metodyka pomiarów

2.1. Stanowisko badawcze

Stanowisko badawcze (rys. 1), umożliwiło spalanie zbrykietowanego paliwa (sporządzonego z mieszaniny pyłów węgla i biomasy) w strumieniu powietrza, w temperaturze 850°C . Zbudowane ono zostało z dwóch bloków (4) i (5) wykonanych z materiału ceramicznego. Powietrze ze sprężarki (1) przepływając poprzez zawór regulacyjny (2), przepływomierz pływakowy (3) oraz nagrzewnicę (4) trafiało do komory spalania. Nagrzewnicę stanowi element grzejny, który tworzą trzy spirale. Komora spalania to rura kwarcowa umieszczona pionowo w bloku (5), w którym wykonano wejście pomiarowe (14) dla próbki paliwa (6) oraz wziernik, umożliwiający bezpośrednią wizualną obserwację procesu spalania paliwa. Bloki ceramiczne zostały osłonięte blachą ze stali nierdzewnej. Do regulacji temperatury wewnątrz komory spalania zastosowano mikroprocesorowy regulator temperatury (8), który sterował pracą trójfazowego sterownika mocy zasilającego główne elementy grzejne. Jako czujnik temperatury w miejscu dokonywania procesu spalania paliwa zamontowano termoelement NiCr-NiAl . Pomiar emisji gazów tj. NO_x i SO_2 powstających w trakcie spalania paliw mierzono sondą analizatora spalin (9). Spaliny poprzez wentylator wyciągowy (10) trafiały do komina (11).

Badania polegały na wyznaczeniu oddziaływania udziału i rodzaju biomasy w zbrykietowanej mieszance paliwowej na emisję NO_x oraz SO_2 . Emisję spalin powstałych w trakcie procesu spalania próbki zbrykietowanego paliwa rejestrowano przy pomocy analizatora spalin Ecoline 4000 (12) [18,19]. Analizator spalin Ecoline 4000 firmy EUROTRON jest wielogazowym i wielofunkcyjnym przyrządem, opartym na mikroprocesorze, zawierającym monitor emisji oraz wskaźnik parametrów otoczenia. Dwa wewnętrzne czujniki elektrochemiczne pozwalają na prowadzenie ciągłej rejestracji zmian stężenia gazów, tj. O_2 i CO . Dwa kolejne wewnętrzne czujniki elektrochemiczne umożliwiają pomiar emisji zanieczyszczeń, tj. NO oraz SO_2 . W analizatorze Ecoline 4000 przeliczane jest stężenie NO na stężenie NO_x . Pomiarów parametrów otoczenia dokonywane są na podstawie czujników: wilgotności względnej, temperatury oraz CO [20]. W celu podglądu rejestracji zmian emisji rozpatrywanych zanieczyszczeń, a także zapisu i analizy wyników pomiarów, niezbędne było podłączenie analizatora spalin do komputera (13).



Rys. 2.1. Schemat stanowiska badawczego: 1 – sprężarka, 2 – zawór regulacyjny, 3 – przepływomierz pływakowy, 4 – blok ceramiczny z nagrzewnicą powietrza, 5 – blok ceramiczny z komorą spalania, 6 – próbka paliwa, 7 – układ regulacji położenia próbki, 8 – mikroprocesorowy regulator temperatury, 9 – miejsce wprowadzenia sondy analizatora, 10 – wentylator spalin, 11 – komin, 12 – analizator spalin, 13 – komputer, 14 – wejście pomiarowe.

2.2. Metodyka badań

Do badań wykorzystano zbrykietowane próbki o masie 1 g, utworzone z mieszaniny pyłu węgla kamiennego typu 32.1, pochodzącego z KWK „Staszic” oraz odpowiednio: śruty zbożowej, słomy, wierzby energetycznej, sosny i brzozy, w przyjętych proporcjach. W celu przygotowania paliwa niezbędne było jego wcześniejsze zmielenie i przesianie przez sito o rozmiarze oczek 100 μm . Brykiety przygotowano z wykorzystaniem specjalnie przygotowanych pod kątem badań matryc oraz brykietarki. Wyniki analizy technicznej i elementarnej zastosowanych do badań paliw (w stanie analitycznym) przedstawiono w tabelicy 2.1. Do badań wykorzystano rotacyjno-uniformalny plan badań PS/DS-P: λ (λ) [21]. Plan ten umożliwia uchwycenie oddziaływania przyjętych wielkości wejściowych na wartość wielkości wyjściowej (emisja NO_x i SO_2). Jako wielkości wejściowe przyjęto: udział biomasy oraz całkowitą zawartość pierwiastka węgla w zbrykietowanej mieszance paliwowej. Przyjętym w planie badań parametrem różnicującym biomasy była zatem zawartość w nich pierwiastka węgla. Oczywiście należy pamiętać, że istnieje szereg innych parametrów różnicujących biomasy, m.in. zawartość wilgoci, czy popiołu. Wartości wielkości wejściowych przedstawiono w tabelicy 2.2., a program badań w tabelicy 2.3. Każdy pomiar emisji powstałych w trakcie spalania paliwa spalin w poszczególnych układach planu powtórzono trzykrotnie.

Tablica 2.1. Analiza techniczna i elementarna paliw (stan analityczny)*

		Paliwo					
		Węgiel kamienny typ 32.1	Śruta zbożowa	Słoma	Wierzba	Sosna	Brzoza
Analiza techniczna							
Zawartość wilgoci, %	W ^a	2,64	8,45	6,71	7,42	7,34	4,80
Zawartość części lotnych, %	V ^a	30,88	70,53	70,38	69,65	74,60	80,83
Zawartość popiołu, %	A ^a	2,34	4,55	4,20	2,23	2,64	0,67
Wartość opałowa, kJ/kg	Q ^a	31198	15825	16684	16828	16925	17859
Analiza elementarna							
Zawartość siarki całkowitej, %	S ^a	0,31	0,18	0,10	0,06	0,44	0,39
Zawartość pierwiastka węgla, %	C ^a	79,39	40,90	42,54	44,65	47,78	49,63
Zawartość pierwiastka wodoru, %	H ^a	4,33	6,07	6,89	6,12	4,80	5,42
Zawartość pierwiastka azotu, %	N ^a	1,26	2,73	0,53	0,69	0,05	0,80
Zawartość pierwiastka tlenu, %	O ^a	9,73	37,12	39,03	39,01	36,95	38,29

* Pomiar przeprowadzone zgodnie ze zleceniem firmie zewnętrznej

Tablica 2.2. Wartości wielkości wejściowych

x_k	$x_{k \min} \div x_{k \max}$	\hat{x}_k				
		$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
x_1	0,5 ÷ 25	0,5	4	12,5	21	25
x_2	70,7 ÷ 79,4	70,7	72,8	75,1	77,9	79,4

przy czym:

 x_1 – udział biomasy w paliwie, %, x_2 – zawartość pierwiastka węgla w paliwie, %, α – wartość unormowana, zależna od ilości wielkości wejściowych i w planie badań (dla $i=2$, $\alpha=1,4$ [21])

$$\hat{x}_k = \frac{2 \cdot \alpha \cdot (x_k - \bar{x}_k)}{x_{kmax} - x_{kmin}} \quad (2.1)$$

Tablica 2.3. Rotalno-uniformalny program badań spalania zbrzykietowanego paliwa (utworzonego z pyłu węgla kamiennego oraz danego rodzaju biomasy)

u	x _k	
	x ₁	x ₂
1	4	77,9
2	21	71,7
3	4	78,1
4	21	72,8
5	0	79,4
6	25	70,7
7	12,5	74,6
8	12,5	75,7
9	12,5	75,1
10	12,5	75,1
11	12,5	75,1
12	12,5	75,1
13	12,5	75,1

u – kolejność pomiarów

3. Wyniki badań eksperymentalnych

Istotnym elementem pracy badawczej było określenie oddziaływania udziału biomasy oraz zawartości pierwiastka węgla w zbrzykietowanej mieszance paliwowej na średnią wartość emisji NO_x i SO₂.

Analizę statystyczną uzyskanych wyników pomiarów przeprowadzono zgodnie z planem rotalno-uniformalnym [21]. Biorąc pod uwagę różne postaci funkcji regresji, niedokładność pomiarów, istotność wyznaczonych współczynników aproksymacyjnych oraz adekwatność funkcji regresji do uzyskanych wyników pomiarów stwierdzono, iż najbardziej reprezentatywną funkcją aproksymującą uzyskane wyniki badań jest wielomian drugiego stopnia z interakcjami pierwszego rzędu (3.1):

$$\bar{z} = b_{00} + b_{01} \cdot \hat{x}_1 + b_{02} \cdot \hat{x}_2 + b_{11} \cdot \hat{x}_1^2 + b_{22} \cdot \hat{x}_2^2 + b_{12} \cdot \hat{x}_1 \cdot \hat{x}_2 \quad (3.1)$$

gdzie:

\bar{z} - aproksymowana wartość średniej wartości emisji NO_x i SO₂, obliczona z funkcji obiektu badań dla danego pomiaru,

b - wartości współczynników wielomianu aproksymującego (tablica 3.1.).

Z równania regresji (3.1.), z wykorzystaniem obliczonych współczynników (tablica 3.1.) można wyznaczyć średnie wartości emisji NO_x oraz SO₂ powstałe podczas procesu spalania zbrzykietowanych mieszanek paliwowych, w przyjętych warunkach eksperymentu (rys. 3.1, 3.2).

Tablica 3.1. Wartości współczynników regresji

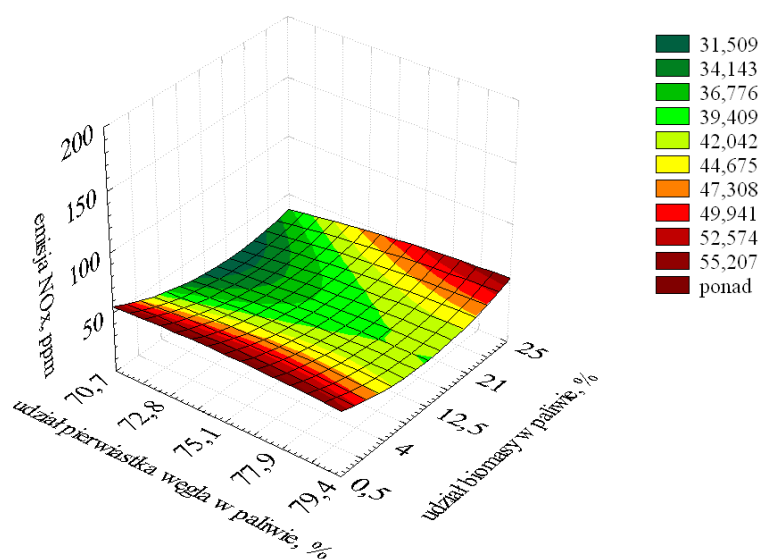
Współczynnik	Wartości współczynników regresji	
	w przypadku emisji NO _x	w przypadku emisji SO ₂
b ₀₀	37,76	15,95
b ₀₁	-2,38	0,18
b ₀₂	-2,23	1,25
b ₁₁	3,83	-0,56
b ₁₂	-1,22	-1,42
b ₂₂	-0,73	-0,87

Rysunek 3.1. przedstawia oddziaływanie udziału biomasy oraz zawartości pierwiastka węgla w paliwie na średnie wartości emisji NO_x. Stwierdzono, iż w przyjętym zakresie udziału pierwiastka węgla w paliwie, w przedziale 0,5÷12,5% udziału biomasy w paliwie występuje tendencja spadkowa emisji NO_x. Stwierdzono ją również przy niskich zawartościach węgla w paliwie, w miarę wzrostu udziału biomasy w paliwie. Inaczej zachowuje się zbrzykietowana mieszanka paliwowa, w przedziale udziału biomasy w paliwie, od 12,5 do 25%. Wraz ze spadkiem stopnia uwęglenia paliwa zaobserwowano spadek emisji NO_x w przypadku wyższych udziałów biomasy w paliwie (12,5÷25%). Należy podkreślić, iż mechanizm powstawania tlenków azotu podczas spalania paliw jest niezwykle skomplikowany, pod względem chemicznym. Zgodnie z [22] można wyróżnić trzy najważniejsze mechanizmy powstawania NO_x w procesach spalania paliw: termiczny i szybki (płomienny) - w których NO_x powstaje z azotu zawartego w powietrzu, oraz paliwowy - gdy powstawanie NO_x jest wynikiem utleniania związków azotowych zawartych w paliwie (azot paliwowy). Pierwotnie zawsze powstaje NO, a NO₂ jest produktem wtórnym. „Źródłem azotu do powstania NO jest N₂ zawarty w powietrzu oraz związki azotowe zawarte w paliwie. Ze względu na dużą energię dysocjacji cząsteczek N₂ powstawanie rodników N tą drogą w płomieniu jest mało prawdopodobne. Bardziej prawdopodobną drogą powstawania NO z N₂ jest *atak* przez występujące w płomieniu rodniki (O, OH, CH), które mają dostatecznie dużą energię, żeby przerwać silne wiązania w cząsteczce azotu. Inną drogą powstawania NO w płomieniu jest utlenianie związków azotowych w paliwie” [22].

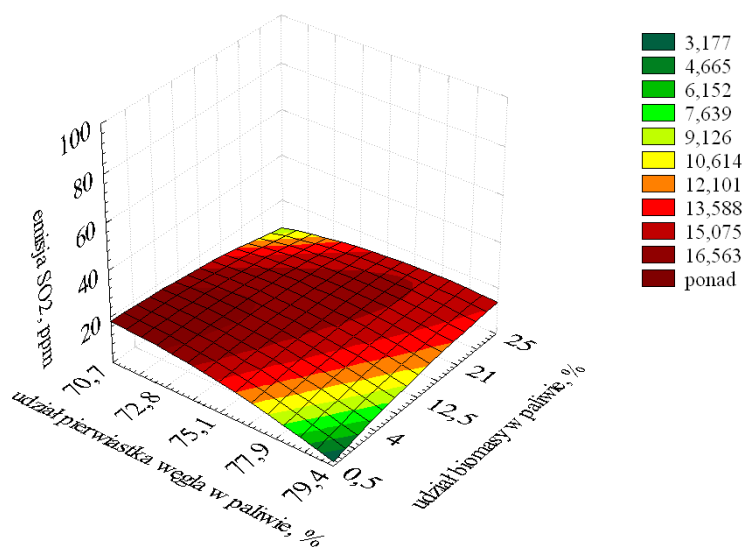
Na podstawie rys. 3.1 można zatem wywnioskować, iż znaczne ograniczanie emisji NO_x do atmosfery ma miejsce wraz z obniżaniem zawartości pierwiastka węgla w paliwie, lecz przy dużym udziale biomasy w mieszance paliwowej (nawet 25%) oraz w miarę zwiększania udziału biomasy w paliwie, lecz przy niskiej zawartości pierwiastka węgla. Można przypuszczać, iż wynika to, m.in. z korelacji pomiędzy zawartością pierwiastków: węgla i azotu w paliwach (węglu kamiennym i biomase). Tablica 2.1 wykazuje tendencję wzrostową udziału azotu paliwowego w miarę obniżania stopnia uwęglenia paliw.

Zgodnie z rys. 3.2. stwierdzono wzrost emisji SO₂ wyłącznie w przypadku niskich zawartości biomasy w paliwie tj. w przedziale od 0,5÷12,5%. Zwiększenie udziału biomasy w paliwie prowadzi do obniżenia emisji SO₂ wyłącznie w odniesieniu do paliw z niską zawartością pierwiastka węgla. Jest to wytłumaczalne w oparciu o analizę techniczną i elementarną paliw, zamieszczoną w tablicy 2.1 zgodnie z którą paliwa biomasowe o mniejszym stopniu uwęglenia (w przyjętym zakresie zawartości pierwiastka C), charakteryzują się niższą zawartością siarki. Zgodnie z [22] zawarta w paliwach siarka podczas spalania jest w ponad 95% utleniana do SO₂. W powietrzu atmosferycznym SO₂ utlenia się głównie z udziałem wolnych rodników OH i H₂O. SO₂ reaguje następnie z parą wodną, natomiast z pyłami zawierającymi często tlenki metali tworzy siarczany. Podczas procesu spalania organiczne i nieorganiczne związki siarki szybko się rozkładają i przechodzą do spalin. Siarka organiczna najłatwiej ulega spalaniu. Podstawowym produktem rozkładu jest H₂S. W drugim etapie następuje utlenianie związków siarkowych głównie do SO₂ oraz w nieznaczącej ilości do SO₃.

Podsumowując można stwierdzić, iż wzrost udziału biomasy w mieszance paliwowej (do 25%) prowadzi do ograniczenia emisji NO_x i SO₂, przy mniejszych zawartościach pierwiastka węgla w paliwie.



Rys. 3.1. Oddziaływanie udziału biomasy oraz udziału pierwiastka węgla w paliwie na średnie wartości emisji NO_x podczas procesu spalania

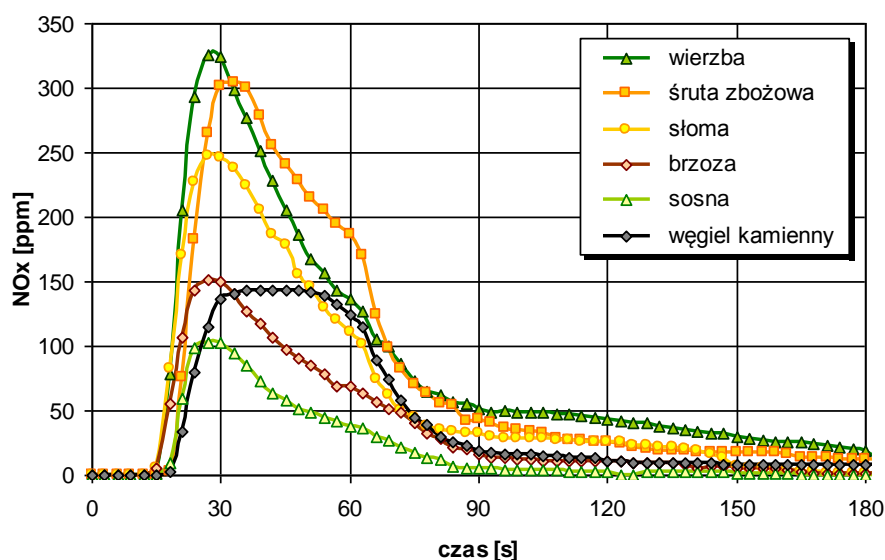


Rys. 3.2. Oddziaływanie udziału biomasy oraz udziału pierwiastka węgla w paliwie na średnie wartości emisji SO₂ podczas procesu spalania

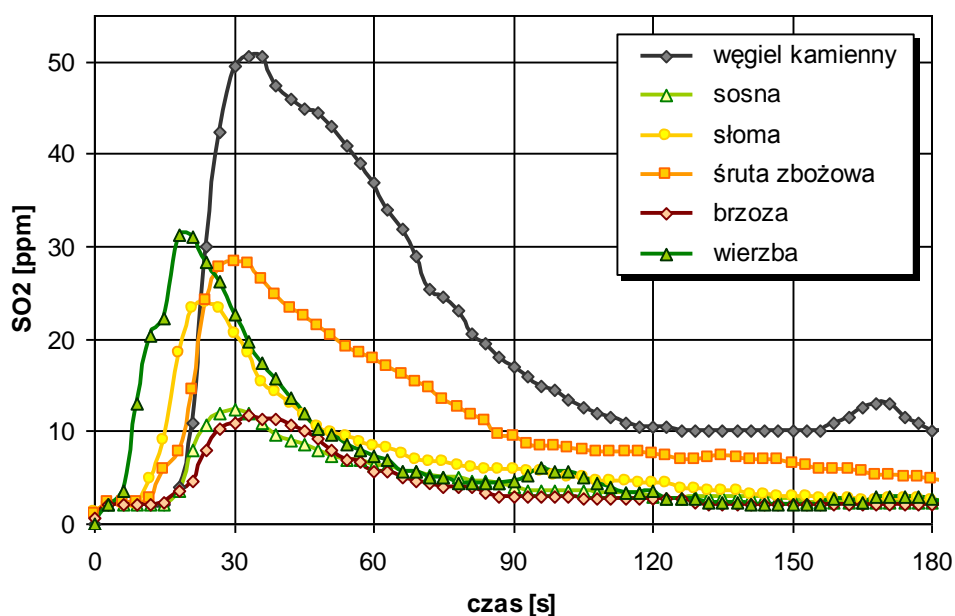
Kolejnym etapem badań było porównanie przebiegu zmian emisji NO_x i SO₂ podczas procesu spalania w temperaturze 850°C brykietów wykonanych wyłącznie z węgla kamiennego oraz każdego z rozpatrywanych rodzajów biomasy (rys. 3.3, 3.4).

Zgodnie z rys. 3.3, zbrykietowane czyste paliwa z większą zawartością pierwiastka węgla wykazują niższe emisje NO_x podczas spalania w danych warunkach eksperymentu. Tę tendencję wyjaśnia analiza rozpatrywanych w badaniach paliw zamieszczona w tablicy 2.1 z której wynika, że paliwa tj.: śruta zbożowa, słoma i wierzba wykazują się wysoką emisją NO_x, przy niskiej zawartości pierwiastka węgla C (40,9÷44,65%).

Z rysunku 3.4. widać, że spalanie czystego węgla uwalnia najwyższe emisje SO_2 w porównaniu do wszystkich rodzajów biomasy. Związane to jest z wysokim uwęglaniem tego typu paliwa. Porównując rozpatrywane w badaniach biomasy można zauważyć wyższą emisję SO_2 w przypadku paliw tj. wierzba, śruta zbożowa oraz słoma. Zgodnie z tabelicą 2.1 paliwa te wyróżniają się znacznie wyższą zawartością pierwiastka wodoru, który jak wspomniano wcześniej odgrywa istotną rolę w początkowym etapie powstawania SO_2 w procesie spalania.



Rys. 3.3. Przebieg zmian emisji NO_x podczas procesu spalania paliw



Rys. 3.4. Przebieg zmian emisji SO_2 podczas procesu spalania paliw

4. Wnioski

Zawarta w pracy analiza zmian emisji NO_x i SO_2 podczas spalania zbrykietowanych paliw umożliwiła sformułowanie następujących wniosków:

1. W przypadku każdego z rozpatrywanych rodzajów biomasy, w przedziale 0,5÷12,5 % udziału biomasy w paliwie, występuje spadek emisji NO_x .
2. Wraz ze spadkiem stopnia uwęglenia paliwa zaobserwowano spadek emisji NO_x w zakresie większych, ponad 20% udziałów biomasy w paliwie.
3. Zwiększenie udziału biomasy w paliwie prowadzi do wzrostu emisji SO_2 wyłącznie w przypadku paliw z niską zawartością pierwiastka węgla.
4. Spalanie zbrykietowanego czystego węgla uwalnia najwyższe emisje SO_2 w porównaniu do wszystkich rozpatrywanych rodzajów biomasy.
5. W celu analizy zmian emisyjności paliw w procesie spalania niezwykle istotne jest wyznaczenie ich składu (analiza techniczna i elementarna), ponieważ o emisji NO_x oraz SO_2 decydują nie tylko zawartość pierwiastka azotu i siarki w paliwie, ale również pozostałe jego składniki, jak również warunki prowadzonego procesu.

Literatura

1. Środa K., Kijo-Kleczkowska A., Otwinowski H.: Metody utylizacji osadów ściekowych. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, vol. 15, nr 2, s. 33-50, 2013.
2. Kijo-Kleczkowska A., Otwinowski H., Środa K.: Properties and production of sewage sludge in Poland with reference to the methods of neutralizing. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, vol.14, pp.59-78, 2012.
3. Kobyłecki R., Bis Z.: Analiza możliwości współspalania paliw alternatywnych w kotłach fluidalnych. IX Konferencja Kotłowa nt. Aktualne problemy budowy i eksploatacji kotłów, Gliwice 2002, *Prace naukowe Politechniki Śląskiej*, z. 10, t. 2, s. 85-107.
4. Kruczek S., Głąbik R., Mierzyński J.: Technologiczne aspekty zastosowania paliw biomasowych w technice kotłowej. IX Konferencja Kotłowa nt. Aktualne problemy budowy i eksploatacji kotłów, Gliwice 2002, *Prace naukowe Politechniki Śląskiej*, z. 10, t. 2, s. 201-217.
5. Ściążko M. Zuwała J. Pronobis M.(red.): Współspalanie biomasy i paliw alternatywnych w energetyce. Zabrze-Gliwice 2007, Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla & Politechnika Śląska.
6. Wilk R., Sarnowski T.: Współspalanie węgla z biomasą w ujęciu technologii spalania. *Archiwum Spalania*, vol. 9, 2009, nr. 3-4, s. 197-211.
7. Kijo-Kleczkowska A., Gajewski W.: Analysis of Coal-Biomass Mixtures Combustion. *Archiwum Combustionis*, vol. 28, 2008, no. 3-4, s. 215-230.
8. Tyimiński J.: Wykorzystanie odnawialnych źródeł energii w Polsce do 2030 r., IBMiER, Warszawa 1997.
9. Praca zbiorowa pod red. Kordylewskiego W.: Spalanie i paliwa. Wrocław 2005, Oficyna Wydawnicza Pol. Wrocławskiej.
10. Domański R., Leszczyńska-Domańska M.: Źródła i przetwarzanie energii a zagrożenia ekologiczne w XXI wieku. XVIII Zjazd Termodynamików, Warszawa 2002, *Prace naukowe, Oficyna Wyd. Politechniki Warszawskiej*, t. 1, z. 22, t. 1, s. 287-306.
11. Lewandowski W. M.: Proekologiczne odnawialne źródła energii. Warszawa 2008, WNT.
12. Tillman D. A. et al., *Wood Combustion*, Academic Press, New York 1981.
13. Juszcak M.: Ekologiczne spalanie odpadów drzewnych. Badania przemysłowe ograniczenia emisji tlenu węgla i tlenu azotu., Wyd. Pol. Poznańskiej, Poznań 2002.
14. Praca zbiorowa pod red. Ściążko M., Zieliński H.: Termiczne przetwórstwo węgla i biomasy, Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze-Kraków 2003.

15. Werther J. et al., Combustion of agricultural residues, Progress Energy Combust. Sci., Vol. 26, 2000.
 16. Roberts P.A., van de Kamp W.L.: Biomass/sewage sludge and other wastes co-firing coal. Topic Oriented Technical Meeting, IFRF, 26-28.04.1997, Haarlem, Holandia 1997.
 17. Spliethoff H., Hein K.R.G.: Effect of co-combustion on emissions in pulverized fuel furnaces. Fuel Processing Technology, Vol. 54, 1998, 189-2005.
 18. Górecka-Zbrońska A., Kijo-Kleczkowska A.: Analiza współspalania węgla z biomasą. Laboratorium spalania paliw stałych. Częstochowa 2009, Politechnika Częstochowska, s. 75-84.
 19. Górecka-Zbrońska A., Kijo-Kleczkowska A.: Analiza spalin kotłowych. Laboratorium spalania paliw stałych. Częstochowa 2009, Politechnika Częstochowska, s. 113-126.
 20. Instrukcja obsługi i konserwacji przenośnych analizatorów gazów kominowych Ecoline 4000, GreenLine 4000, UniGas 3000+ oraz BTU 3000+.
 21. Polański Z.: Planowanie doświadczeń w technice. Warszawa 1984, PWN.
 22. Kordylewski W. (red.): Spalanie i paliwa. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2001.
-

