



TG/MS comparative thermal analysis of coal, biomass and sewage sludge in a He atmosphere and air

Agnieszka KIJÓ-KLECZKOWSKA^{1*}, Agnieszka ŁĄCZ², Magdalena SZUMERA³, Katarzyna ŚRODA¹

¹ Instytut Maszyn Ciepłych, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki, Politechnika Częstochowska, al. Armii Krajowej 21, 42-201 Częstochowa; e-mail: kijo@imc.pcz.czest.pl; katarzynasroda@imc.pcz.czest.pl

² Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, al. Adama Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; alacz@agh.edu.pl

³ Katedra Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, al. Adama Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; mszumer@agh.edu.pl

Abstract

The paper takes the analysis of thermal studies TG/MS of different types of solid fuels. It allowed diversification of fuels depending on their composition and origin. Consideration of coal, biomass and sewage sludge as fuel is nowadays an important aspect of energy in our country. It should be emphasized that Poland power engineering is based up to 95% on coal as the primary fuel. However, commonly increasing awareness state of the environment and the need to reduce CO₂ emissions energy industry have committed to implement alternative solutions in order to gain power, through, i. a.: development technologies use of biomass, which is one of the most promising renewable energy sources in Poland. For reasons of legislative, environmental and technical-economic extremely important become also the method of thermal disposal waste, which could include also sewage sludge. The paper presents the results of TG/MS research of hard coal, sewage sludge and biomass (energetic willow), in a He atmosphere and air. Each of these fuels has a definite specificity of pyrolysis and combustion, affecting on the kinetics and mechanism of the process. In explanation for behavior of fuels during high-temperature physicochemical process really helpful becomes their technical analysis, elemental and petrographic fuels.

Keywords: fuels pyrolysis, fuels combustion, emission of pollutants, thermal analysis TG/MS

Streszczenie

Analiza porównawcza węgla kamiennego, biomasy oraz osadu ściekowego wykonana w oparciu o termogravimetrię (TG) oraz spektrometrię mas (MS)

Praca podejmuje analizę badań termicznych (TG) sprzężonych ze spektrometrią mas (MS) różnego rodzaju paliw stałych. Umożliwia ona zróżnicowanie paliw w zależności od ich składu i pochodzenia. Rozpatrywanie węgla, biomasy i osadów ściekowych jako paliw stanowi obecnie ważny aspekt energetyczny naszego kraju. Należy podkreślić, że Polska energetyka bazuje aż w 95% na węglu jako paliwie podstawowym. Jednak powszechnie narastająca świadomość stanu środowiska naturalnego oraz konieczność ograniczenia emisji CO₂ zobligowały przemysł energetyczny do wdrażania alternatywnych rozwiązań w celu pozyskania energii, poprzez m.in. rozwój technologii wykorzystania biomasy, która jest jednym z najbardziej obiecujących źródeł energii odnawialnej w Polsce. Z przyczyn legislacyjnych, ekologicznych oraz techniczno-ekonomicznych niezwykle istotne stają się również termiczne metody utylizacji odpadów, w tym również osadów ściekowych. W pracy zaprezentowano wyniki badań TG/MS węgla kamiennego, osadu ściekowego oraz biomasy (wierzby energetycznej) wykonane w atmosferze helu i w powietrzu. Stanowią one cenne porównanie emisyjności paliw w wysokotemperaturowych warunkach pirolizy oraz spalania. Każde z tych paliw wykazuje bowiem określoną specyfikę odgazowania oraz spalania, wpływając na kinetykę i mechanizm procesu. W wyjaśnieniu zachowania się paliw podczas wysokotemperaturowego fizykochemicznego procesu bardzo pomocna staje się analiza techniczna i elementarna paliw, wskazująca na zróżnicowanie ich składu w stanie wyjściowym.

Słowa kluczowe: piroliza paliw, spalanie paliw, emisja zanieczyszczeń, analiza termiczna TG, spektrometria mas MS

1. Wprowadzenie

Analizując rozkład termiczny paliwa należy rozpatrzyć jego pochodzenie, skład i strukturę. Jednak z punktu widzenia energetycznego, bez względu na rodzaj paliwa (węgiel, biomasa czy osad ściekowy) w każdym z nich można wyróżnić podstawowe składniki: wilgoć, substancję organiczną oraz substancję mineralną. Przykładowo, węgiel posiada trzy rodzaje wilgoci: przemijającą, higroskopijną i krystalizacyjną. Wilgoć przemijającą można usunąć z węgla po jego wysuszeniu w temperaturze pokojowej. Pozostała po takim „zabiegu” wilgoć w paliwie nosi nazwę higroskopijnej (węgiel osiąga wówczas stan równowagi z wilgocią atmosferyczną). Jest ona cechą charakterystyczną węgla, związaną ze stopniem jego uwęglania. Zależność ta wynika ze zmian porowatej struktury węgla połączonych z procesami uwęglania. Wilgoć higroskopijna może zostać usunięta z paliwa poprzez jego suszenie w temperaturze 105÷110°C lub destylację. Wilgoć krystalizacyjna natomiast jest bardzo trudna do usunięcia, gdyż związana jest ona z różnymi krzemianami zawartymi w paliwie. Substancja mineralna pochodzi z materiału roślinnego, z którego powstały pokłady węgla oraz z osadów mineralnych zmieszanych z cząstkami roślin. Stanowi ją mieszanina różnych związków chemicznych zawierających w swoim składzie głównie Ca, Si, Fe, Al, Mg, Na, K, Cu, P, F, Cl oraz pierwiastków rozproszonych (B, V, Ge, Ga, U). Substancję organiczną natomiast tworzą głównie: węgiel, wodór, tlen, siarka i azot oraz śladowe ilości fosforu i innych związków. Popiół stanowi niepalną część paliwa, składającą się z substancji mineralnej wchodzącej w skład węgla. Wraz z wilgocią tworzy on balast paliwa, obniżający jego jakość. Ze wzrostem zawartości popiołu zmniejsza się zatem wartość opałowa paliwa. W procesie nagrzewania substancja organiczna i mineralna paliwa ulega rozkładowi. Wydziela się wówczas wilgoć, liczne gazy i pary substancji organicznych, prowadząc do powstania karbonizatu, złożonego z pozostałości substancji organicznej oraz zmienionych w wyniku nagrzewania substancji mineralnych paliwa [1,2].

Należy podkreślić, iż każde z rozpatrywanych w ramach niniejszej pracy paliw wyróżnia się specyfiką zachowania w warunkach wysokotemperaturowych. Analiza termiczna różnych substancji, w tym paliw była dotychczas poruszana w szeregu prac, m.in. [3-18]. Brakuje jednak w literaturze porównania paliw o tak zróżnicowanej strukturze i zachowaniu, w oparciu o wyniki uzyskane przez sprzężenie metod termicznych ze spektrometrią mas.

Niewątpliwie na uwagę zasługuje również fakt, iż spalanie analizowanych paliw nie jest procesem obojętnym dla środowiska, co wynika z emisji zanieczyszczeń, jaką niesie za sobą wspomniany proces. Wg danych GUS-u [19] (tablica 1.1) można zauważyć spadek ok. 5% zużycia węgla kamiennego oraz wzrost wykorzystania odnawialnych źródeł energii, a także odpadowych paliw stałych. Podyktowane jest to konsekwencją realizacji celów pakietu klimatyczno-energetycznego przez Unię Europejską, zgodnie z którym państwa członkowskie są zobligowane do:

- ograniczenia emisji CO₂ o 20% do 2020 r. (w odniesieniu do 1990 r.),
- wzrostu zużycia energii ze źródeł odnawialnych w UE do 20% do 2020 r. (dla Polski cel ten ustalono na 15%),
- zwiększenia efektywności energetycznej do 2020 r. o 20% (w odniesieniu do 2005 r.) [20].

Tablica 1.1. Zużycie ogółem nośników energii pierwotnej w gospodarce narodowej [19]

Wyszczególnienie	2010r.	2012r.*
	w teradzulach	
OGÓLEM	4387524	4427954
Węgiel kamienny	2007947	1776631
Węgiel brunatny	484708	532135
Ropa naftowa	970635	1068903
Gaz ziemny	584375	623778
Torf i drewno odpadowe	180274	201473
Energia wody, wiatru, słoneczna, geotermalna, pompy ciepła	18054	26748
Paliwa odpadowe stałe i inne surowce**	141280	198286
*Dane niedostateczne		
** Półprodukty rafineryjne niebędące produktami przerobu ropy naftowej (alkohole, dodatki uszlachetniające itp.), gaz gnilny (biogaz), paliwa odpadowe stałe przemysłowe i komunalne oraz pozostała biomasa		

Przetwarzanie energii pierwotnej na energię elektryczną ma zarówno pozytywne, jak i negatywne aspekty (tablica 1.2). Wynika to m.in. z odmiennych właściwości różnego typu paliw, ich dostępności, transportowania, czy magazynowania.

Tablica 1.2. Pozytywne i negatywne strony przetwarzania energii nośników pierwotnych na energię końcową [12]

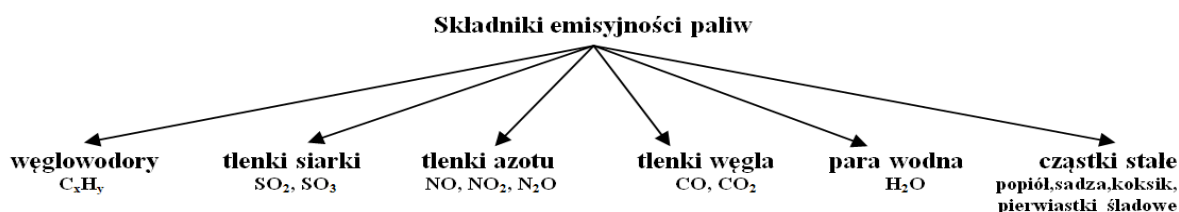
Nośnik energii	Wyróżnialne cechy pozytywne	Wyróżnialne cechy negatywne
Węgiel	-wysoka wartość opałowa -łatwy transport i magazynowanie	-wysoka emisja CO ₂ -wyczerpywanie zasobów
Paliwa biomasowe i osady ściekowe	-paliwo zero-emisyjne (CO ₂ - biomasa) -właściwości umożliwiające wykorzystanie jako paliwa energetycznego -paliwo odnawialne -wysoka zawartość części lotnych -termiczna utylizacja odpadów	-utrudnienia w transporcie i magazynowaniu -niska wartość opałowa -wysoka zawartość alkaliów, chloru, siarki, potasu, sodu, azotu -wysoka i zmienna wilgotność -emisja dioksyn i furanów

Zawartość azotu oraz siarki w paliwie przyczynia się do tworzenia podczas procesu spalania tlenków azotu i siarki, szczególnie szkodliwych z punktu widzenia powstawania kwaśnych deszczy czy smogu fotochemicznego. Ogólnie uważa się, iż spalanie mieszanek biomasowo-węglowych jest jednym z tańszych rozwiązań umożliwiających obniżenie emisji NO_x, SO₂, a przede wszystkim CO₂. Spalanie samej biomasy, w odniesieniu do węgla, daje bowiem zerową emisję CO₂.

Cechą wspólną wszystkich paliw jest to, iż po wprowadzeniu do wysokotemperaturowego ośrodka każde z nich przechodzi szereg etapów procesu spalania, które mogą występować oddzielnie, bądź nakładać się wzajemnie:

- nagrzewanie,
- odparowanie wilgoci,
- odgazowanie i spalanie części lotnych,
- wypalanie karbonizatu.

Niniejsza praca stanowi analizę porównawczą różnego rodzaju paliw: biomasy, osadów ściekowych, węgla kamiennego. Zestawienie przygotowano w oparciu o pomiary TG prowadzone w atmosferze obojętnej i utleniającej oraz analizę widma masowego gazowych produktów rozkładu wybranych paliw. Każda z tych substancji stanowi cenne paliwo energetyczne, wyróżniające się specyfiką mechanizmu i kinetyki spalania. Ważne zatem było przeprowadzenie pomiarów TG/MS w atmosferze obojętnej i utleniającej, które umożliwiły uzyskanie kompleksowej informacji dotyczącej charakterystyk cieplnych badanych próbek paliw, a także ich emisyjności podczas dekompozycji w wysokotemperaturowej beztlenowej atmosferze oraz w wyniku procesu spalania. Podczas pirolizy, na skutek rozkładu surowca zawierającego węgiel powstaje tzw. gaz pirolityczny, który jest gazem palnym chemicznie zbliżonym do gazu ziemnego, zawierającym w swoim składzie m.in. wodór, metan, etan, eten, propen, buten, tlenek węgla, dwutlenek węgla, węglowodory C_nH_m, H₂S, HCl, HF, HCN, NH₃, pył i szereg innych zanieczyszczeń [15,16]. Należy pamiętać, że w wyniku procesu pirolizy paliw uzyskujemy, w porównaniu do ich spalania, zdecydowanie inne wartości emisyjności powstających gazów. Na rys. 1.1 przedstawiono najczęściej wyróżnialne składniki wspomnianych gazów procesowych powstających podczas spalania węgla. Należy również wymienić stałe produkty reakcji, takie jak popiół oraz żużel [12].



Rys. 1.1. Emisyjność paliw węglowych [12]

Tablica 1.3 ilustruje zanieczyszczenia powstające podczas spalania biomasy.

Tablica 1.3. Źródła i rodzaj emisji zanieczyszczeń powstałych w procesie spalania biomasy [13]

Paliwo	Rodzaj zanieczyszczenia
Wszystkie typy biomasy	CO, NO _x , N ₂ O, C _x H _y , PAH, smoła, koksik, popiół
Biomasa zawierająca S i Cl (miejskie odpady drzewne, słoma, trawa)	HCl, SO ₂
Biomasa zawierająca metale ciężkie (miejskie odpady drzewne, osady ściekowe)	Pb, Zn, Cd, Cu, Cr, Hg
Biomasa posiadająca wysoką zawartość Cl	PCDD, PCDF

Przykładowo, w pracy [13] stwierdzono, iż współspalanie biomasy z węglem w kotłach fluidyzacyjnych prowadzi do znacznego ograniczenia emisji CO₂, NO_x oraz SO₂. Może to wynikać z niskiej zawartości azotu i siarki w paliwie, a także ze specyfiki procesu spalania w warstwie fluidalnej, prowadzonego w temperaturze 850°C. Właśnie ta niska temperatura spalania oraz spalanie wielostopniowe powoduje znaczną redukcję tlenków azotu, a dodatek tanich sorbentów prowadzi do wiązania tlenków siarki, nawet w 90%.

2. Stanowisko badawcze i metodyka pomiarów

Termograwimetria TG jest metodą analityczną opartą na rejestrowaniu zmian masy badanej próbki przy wzroście (lub spadku) temperatury wg kontrolowanego programu, co można przedstawić graficznie za pomocą termogramu.

Spektrometria mas (MS) jest techniką umożliwiającą analizę składu chemicznego gazowych produktów reakcji. Istotą metody jest jonizacja atomów lub cząsteczek badanej substancji w komorze spektrometru, a następnie rozdzielanie powstałych jonów z uwagi na wartość stosunku m/z (przy czym: m - masa, z - ładunek jonu). W celu wykonania analizy stałej próbki w spektrometrze masowym należy uprzednio przeprowadzić ją w stan gazowy. Natomiast, przy sprzężonych metodach analizy termicznej oraz spektrometrii masowej poddaje się analizie produkty gazowe wydzielające się z próbki podczas jej ogrzewania. Analizowany gaz jest jonizowany przy użyciu np. wysokoenergetycznych elektronów bądź jonów wtórnych. Jony o określonym stosunku m/z są następnie kierowane do detektora, gdzie ma miejsce pomiar wartości prądu jonowego związanego z jonami o konkretnych wartościach stosunku m/z . Im większa zawartość danych jonów w badanej próbce, tym prąd jonowy jest większy. Ostatecznie, jako wynik pomiaru uzyskuje się wartości prądu jonowego dla określonych wartości m/z , czyli tzw. widmo mas. Widma masowe różnych związków są zebrane w postaci atlasów widm [21].

Badaniom termicznym poddano 3 rodzaje paliw: wierzbę energetyczną, osady ściekowe oraz węgiel kamienny. Paliwa (w stanie analitycznym) rozdrobniono w młynku laboratoryjnym, a następnie przesiano przez sito o rozmiarze oczek 100 µm. Charakterystykę paliw przedstawiono w tablicy 2.1.

Tablica 2.1. Analiza techniczna i elementarna paliw*

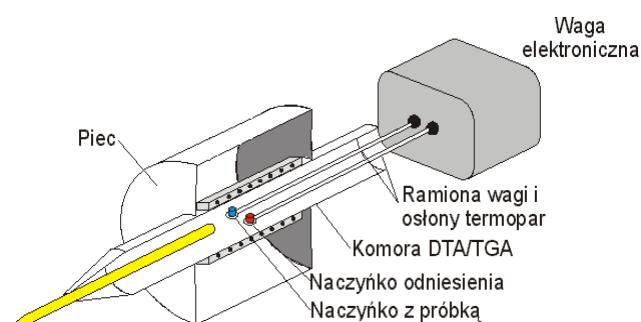
Oznaczenie			Osady ściekowe	Wierzba energetyczna	Węgiel kamienny
ANALIZA TECHNICZNA					
Zawartość wilgoci	W ^a	%	4,94	8,27	2,66
Zawartość części lotnych	V ^a	%	51,44	70,53	30,90
Zawartość popiołu	A ^a	%	36,44	4,55	2,36
Wartość opałowa	Q _i ^a	kJ/kg	12574	15825	31198
ANALIZA ELEMENTARNA					
Zawartość pierwiastka węgla	C _t ^a	%	30,77	40,90	79,33
Zawartość pierwiastka wodoru	H _t ^a	%	3,92	6,07	4,33
Zawartość pierwiastka azotu	N ^a	%	4,26	2,73	1,27
Zawartość pierwiastka tlenu (obl.)	O _d ^a	%	18,23	37,30	9,75
Zawartość pierwiastka siarki	S _t ^a	%	1,44	0,18	0,30
* Pomiarzy wykonane przez firmę zewnętrzną, zgodnie ze zleceniem					

Badania TG przeprowadzono z wykorzystaniem urządzenia SDT2960 firmy TA Instruments. W celu analizy gazowych produktów reakcji zachodzących w trakcie ogrzewania próbek paliw urządzenie to połączono za

pomocą kapilary kwarcowej ogrzewanej do temperatury 200°C z kwadrupolowym spektrometrem masowym QMD 300 Thermo Star firmy Balzers (rys.2.1,2.2). W tablicy 2.2 przedstawiono parametry pomiarowe procesów.



Rys. 2.1. Aparatura pomiarowa: a) QMD 300 Balzers; b) SDT 2960 TA Instruments



Rys. 2.2. Metodyka pomiarowa (schemat umieszczenia tygla z próbką paliwa oraz tygla odniesienia w piecu) – rysunek pochodzi z materiałów promocyjnych TA Instruments

Podczas pomiarów prowadzonych w urządzeniu SDT2960 naczynko (tygiel) z badaną próbką paliwa umieszczono na ramieniu wagi analitycznej - w ogrzewanym piecu. Pomiary prowadzono w przepływie helu (99,999%) i syntetycznego powietrza (zawartość $H_2O < 15 \text{ ppm}$). Pomiary prowadzono do temperatury 1000°C. Naważki o masie ok. 25 mg (w przypadku wierzby energetycznej - ze względu na jej własności- dużą porowatość, masa ta wynosiła ok. 12 mg) umieszczano w cylindrycznych naczynkach wykonanych z Al_2O_3 i ogrzewano z szybkością $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Tablica 2.2. Parametry pomiarowe procesu

Typ pomiaru	TG/DTA
Rodzaj tygla / przykrywka	alundowe/brak
Atmosfera / szybkość przepływu gazu	hel/powietrze/ $6 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
Program temperaturowy	liniowy wzrost temperatury
Szybkość grzania	$10^\circ\text{C}/\text{min}$
Masy próbek dla pomiarów w atmosferze azotu:	mg
Osad ściekowy	24,98
Wierzba energetyczna	12,32
Węgiel kamienny	24,69
Masy próbek dla pomiarów w atmosferze powietrza:	mg
Osad ściekowy	25,34
Wierzba energetyczna	11,45
Węgiel kamienny	23,87

Do analizy gazowych produktów rozkładu zastosowano kwadrupolowy spektrometr masowy – QMD 300 typ Thermo Star firmy Balzers, wyposażony w działo elektronowe o energii jonizacji 70 eV. Z wykorzystaniem QMD można prowadzić analizę dla wybranych wartości m/z lub w wersji *scan*. Podczas pomiarów wykorzystano tę drugą możliwość rejestrując wszystkie wartości m/z z zakresu 12-99.

W celu porównania emisyjności trzech wybranych paliw: węgla kamiennego, osadu ściekowego oraz biomasy podczas procesu pirolizy oraz spalania, ważne było wytypowanie szeregu związków chemicznych, które mogą pojawić się w rozpatrywanych procesach (tablica 2.2).

Tablica 2.2. Widma masowe gazowych produktów rozkładu analizowanych paliw [22]

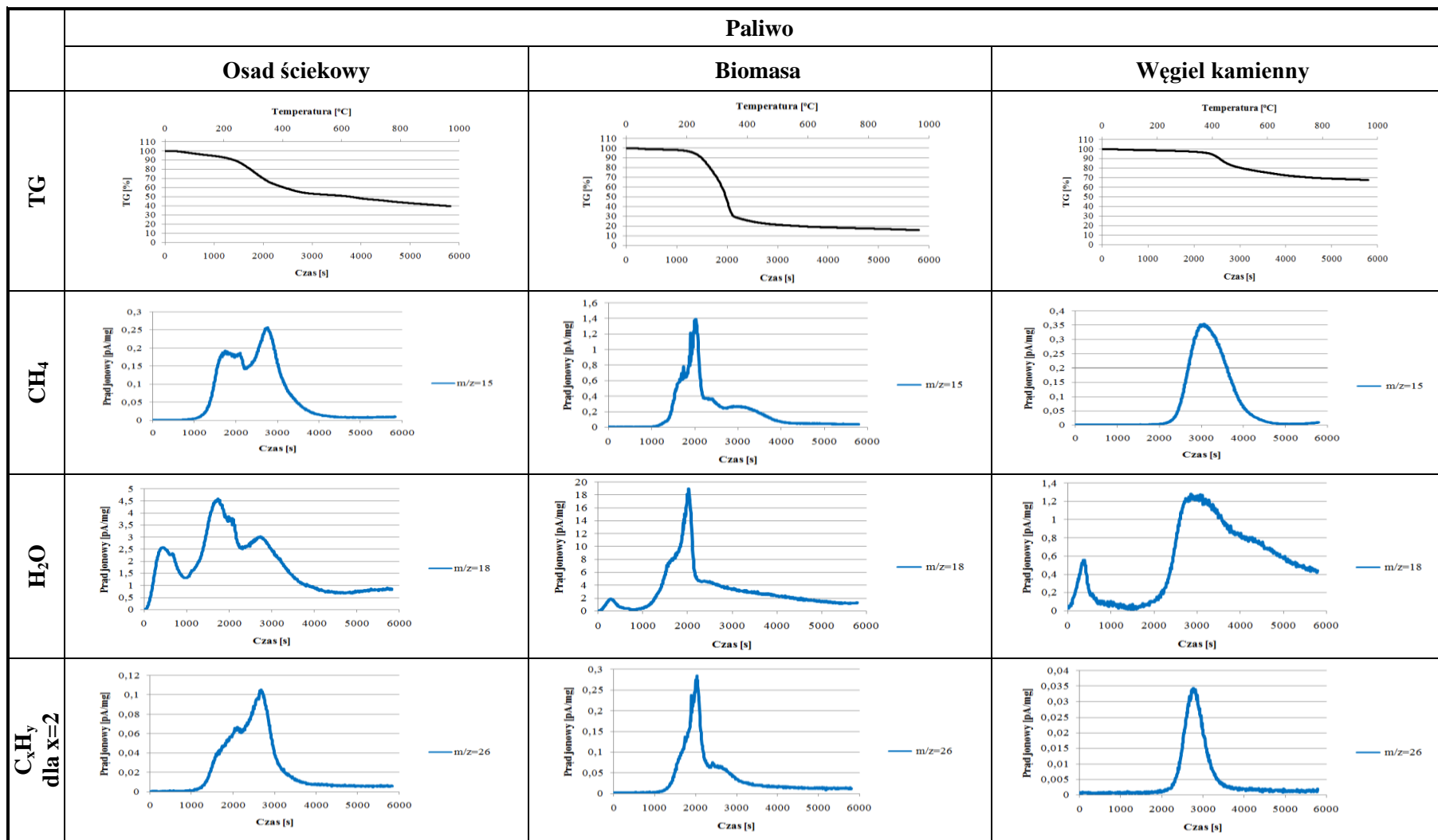
Analizowany związek	Widma masowe m/z
CH ₄	12 (3,8); 13 (10,69); 14 (20,42); 15 (88,79); 16 (99,99) ; 17(1,64);
H ₂ O	16 (0,9); 17 (21,22); 18 (99,99) ; 19 (0,5); 20 (0,03);
C ₂ H ₂	12 (0,7); 13 (3,2); 14 (0,1); 24 (5); 25 (19,12); 26 (99,99) ; 27 (2,2); 28 (0,1);
C ₂ H ₄	2 (0,1); 12 (0,5); 13 (0,9); 14 (2,1); 15 (0,3); 24 (2,3); 25 (7,81); 26 (52,95); 27 (62,36); 28 (99,99) ; 29 (2,3); 30 (0,1);
NO	14 (7,51); 15 (2,4); 16 (1,5); 30 (99,99) ; 31 (0,4); 32 (0,2);
C ₂ H ₆	2 (0,2); 12 (0,4); 13 (1); 14 (3); 15 (4,4); 16 (0,1); 24 (0,5); 25 (3,5); 26 (23,22); 27 (33,23); 28 (99,99) ; 29 (21,52); 30 (26,22) ; 31 (0,5);
CH ₄ O (Alkohol metylowy)	2 (0,3); 12 (0,2); 13 (0,6); 14 (1,69); 15 (12,39); 16 (0,1); 17 (0,3); 18 (0,7); 19 (0,1); 28 (4,59); 29 (44,59); 30 (6,49); 31 (99,99) ; 32 (74,39) ; 33 (1,19); 34 (0,1);
HCl	35 (17,02); 36 (99,99) ; 37 (5,4); 38 (32,43);
CO ₂	12 (8,71); 16 (9,61); 22 (1,9); 28 (9,81); 29 (0,1); 44 (99,99) ; 45 (1,2); 46 (0,4);
NO ₂	14 (9,61); 16 (22,32); 30 (99,99) ; 46 (37,03) ; 47 (0,01);
SO ₂	16 (5,2); 32 (10,41); 33 (0,1); 34 (0,4); 48 (49,34); 49 (0,4); 50 (2,3); 64 (99,99) ; 65 (0,9); 66 (4,90);
C ₄ H ₄ O (furan)	12 (0,3); 13 (0,7); 14 (1,49); 17 (0,2); 18 (0,8); 25 (0,8); 26 (1,69); 27 (0,6); 28 (5,29); 29 (10,29); 32 (1,49); 34 (2,79); 36 (1,19); 37 (7,99); 38 (13,29); 39 (95,99); 40 (13,19); 41 (0,7); 42 (7,79); 43 (0,6); 49 (0,6); 50 (0,6); 51 (0,1); 66 (0,1); 67 (0,5); 68 (99,99) ; 69 (4,29); 70 (0,1);
C ₆ H ₆ (benzen)	15 (1,22); 25 (0,7); 26 (3,45); 27 (2,62); 28 (2,1); 36 (0,66); 37 (4,29); 38 (5,61); 39 (11,19); 40 (0,7); 48 (0,47); 49 (3,92); 50 (20,82); 51 (22,11); 52 (18,84); 53 (0,77); 61 (1,02); 62 (1,1); 63 (4,97); 73 (2,46); 74 (6,22); 75 (2,25); 76 (5,89); 77 (28,37); 78 (99,99) ; 79 (6,53);
C ₆ H ₇ N (aniliny)	15 (0,1); 25 (0,1); 26 (0,6); 27 (1); 28 (2,1); 29 (0,1); 30 (0,3); 31 (0,1); 33 (0,1); 37 (2,2); 38 (4,6); 39 (12,7); 40 (4,5); 41 (4,5); 42 (1,3); 43 (0,4); 48 (0,1); 49 (0,7); 50 (4,2); 51 (4,7); 52 (5,7); 53 (1,7); 54 (4,6); 55 (0,2); 60 (0,4); 61 (1,9); 62 (30); 63 (5,6); 64 (2,9); 65 (20); 66 (40); 67 (4,8); 68 (0,2); 73 (0,4); 74 (1,3); 75 (0,7); 76 (1,2); 77 (1,2); 78 (2); 79 (0,1); 86 (0,1); 87 (0,1); 88 (0,2); 89 (0,2); 90 (0,2); 91 (1); 92 (12,1); 93 (99,99) ; 94 (7,2); 95 (0,2);
C ₆ H ₆ O (fenol)	12 (0,11); 13 (0,15); 14 (0,1); 15 (0,43); 17 (0,04); 19 (0,14); 24 (0,1); 25 (0,62); 26 (2,77); 27 (3,67); 29 (2,45); 30 (0,11); 31 (0,65); 36 (0,68); 37 (5,26); 38 (9,29); 39 (24,34); 40 (11,49); 41 (0,96); 42 (1,17); 43 (0,63); 45 (0,11); 46 (0,87); 47 (3,8); 49 (1,4); 50 (6,31); 51 (5,2); 52 (0,96); 53 (3,54); 54 (0,11); 55 (7,98); 56 (0,31); 60 (0,69); 61 (2,88); 62 (4,33); 63 (7,16); 64 (2,73); 65 (26,6); 66 (38,7); 67 (2,73); 68 (1,09); 72 (0,11); 73 (0,94); 74 (2,15); 75 (1,06); 76 (0,77); 77 (0,83); 79 (1,06); 91 (0,1); 94 (99,99) ; 95 (6,82); 96 (0,38);

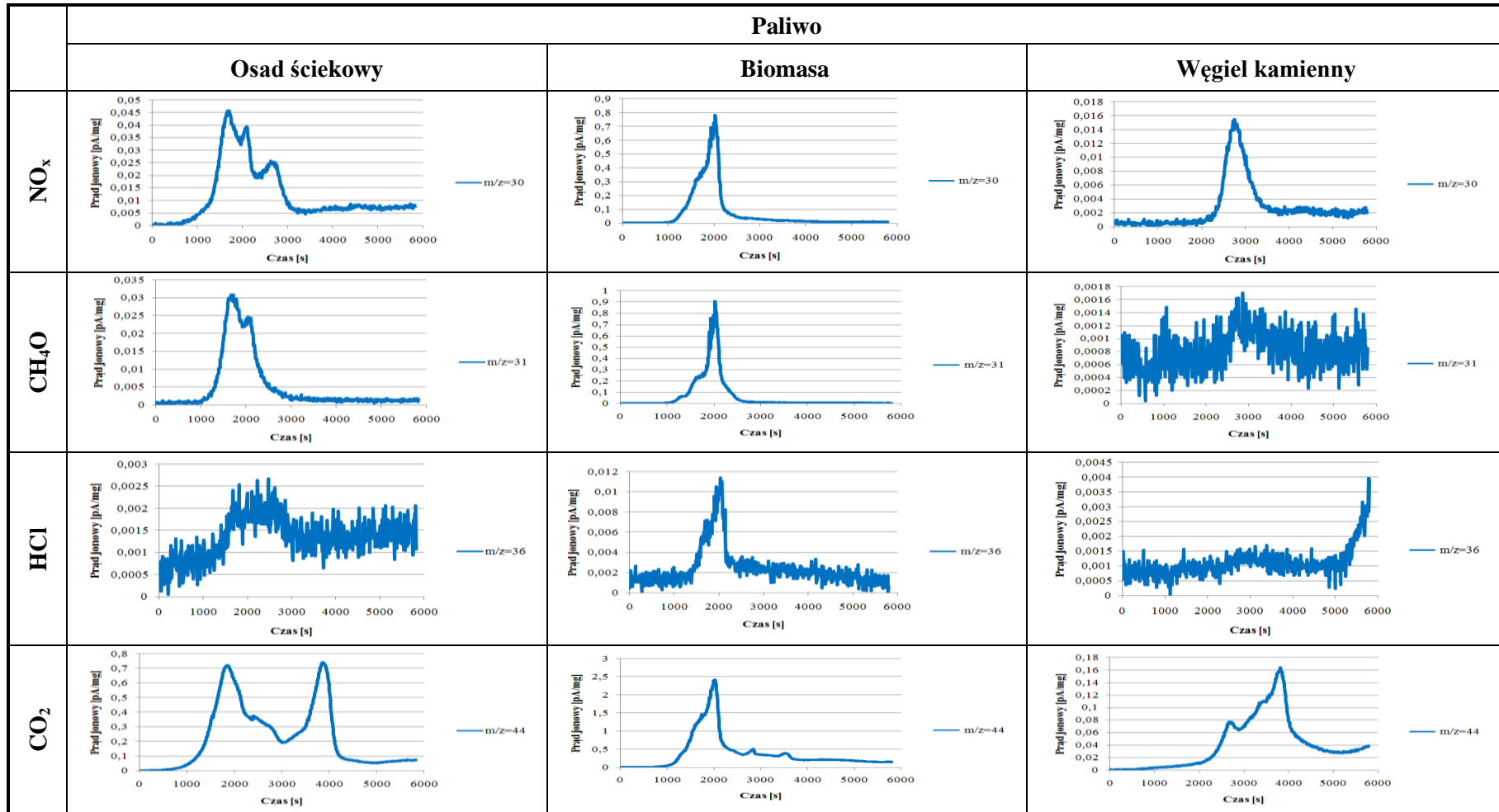
3. Analiza wyników pomiarów

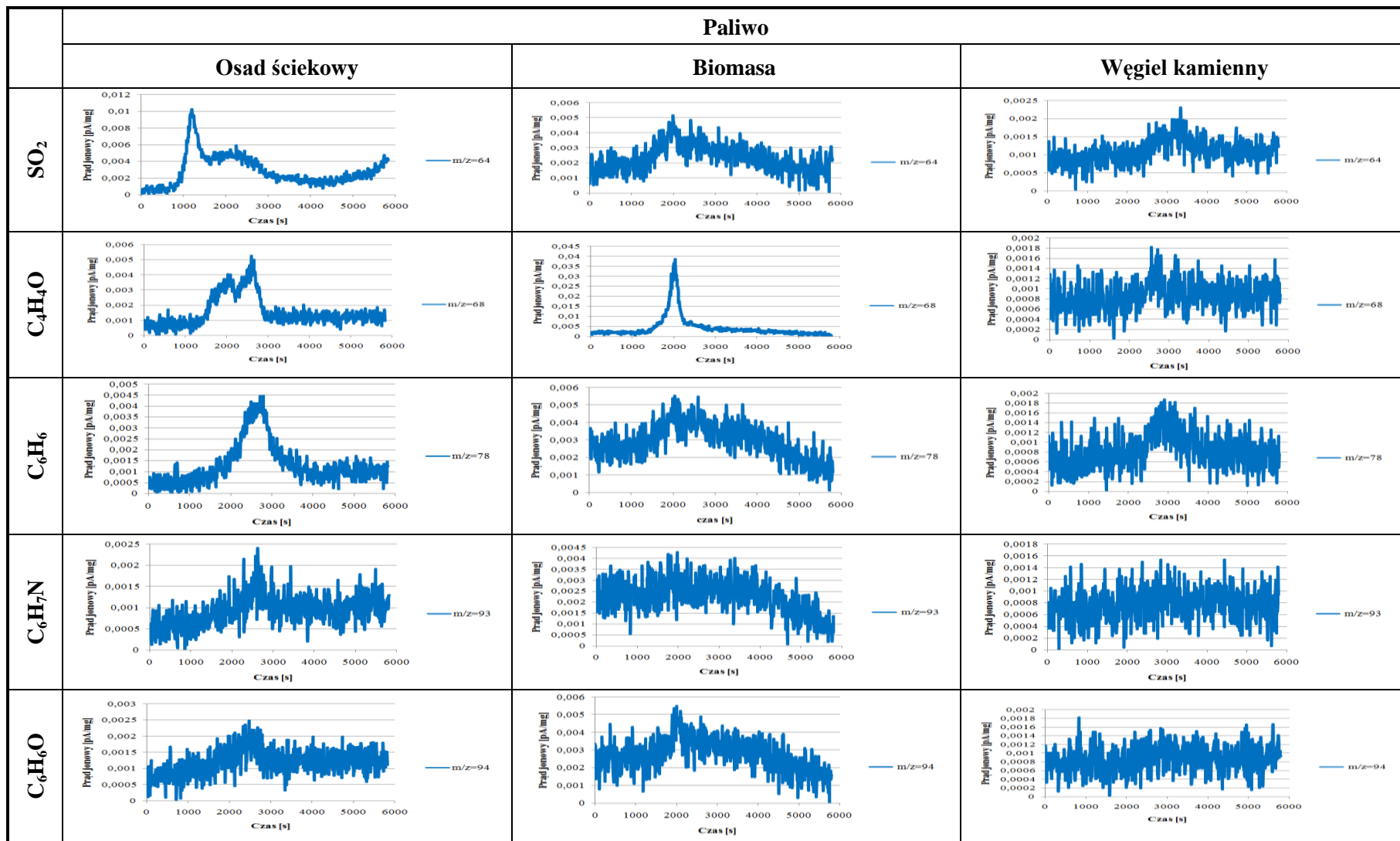
W tablicy 2.2 zebrano widma masowe potencjalnych produktów rozkładu i spalania analizowanych paliw. Pogrubionym kolorem niebieskim zaznaczono wartości m/z najintensywniejsze w widmie masowym danego związku. Dodatkowo, jeżeli najintensywniejszy sygnał różni się od jonu molekularnego pogrubionym kolorem zielonym zaznaczono wartość m/z jonu molekularnego. Biorąc pod uwagę złożoność widm masowych

poszczególnych związków w celu bardziej przejrzystej prezentacji wyników zdecydowano o przedstawieniu jedynie linii prądu jonowego o wartości m/z charakterystycznej dla poszczególnych związków. W większości przypadków za charakterystyczną wartość m/z uznano najintensywniejszy sygnał w widmie masowym: H_2O $m/z=18$, CH_4O $m/z=32$, HCl $m/z=36$, CO_2 $m/z=44$, SO_2 $m/z=64$, C_4H_4O $m/z=68$, C_6H_6 $m/z=78$, C_6H_7N $m/z=93$ oraz C_6H_6O $m/z=94$. W kilku przypadkach odstępiono od tej reguły, głównie z uwagi na możliwość występowania sygnałów dla tych samych wartości m/z w widmach masowych kilku związków. Jako charakterystyczną wartość m/z dla CH_4 uznano $m/z=15$, z uwagi na występowanie w znacznym stopniu linii dla $m/z=16$ w widmie masowym wody oraz tlenu z powietrza. Widmo masowe C_2H_2 , C_2H_4 oraz C_2H_6 w znacznym stopniu zawiera linie dla tych samych wartości m/z różniące się intensywnością, ponadto linia dla $m/z=28$ jest jednym z intensywniejszych sygnałów w widmie masowym CO_2 . Kształt linii w uzyskanym widmie masowym wskazywał na wydzielanie tej grupy związków (C_2H_2 , C_2H_4 oraz C_2H_6) w tym samym czasie, dlatego linię prądu jonowego dla $m/z=26$ uznano za charakterystyczną dla grupy związków ogólnie oznaczonej jako C_xH_y (dla $x=2$). Podobną analizę przeprowadzono w przypadku tlenków azotu (NO oraz NO_2). W konsekwencji linię prądu jonowego dla $m/z=30$ uznano za charakterystyczną dla tlenków azotu - ogólnie NO_x .

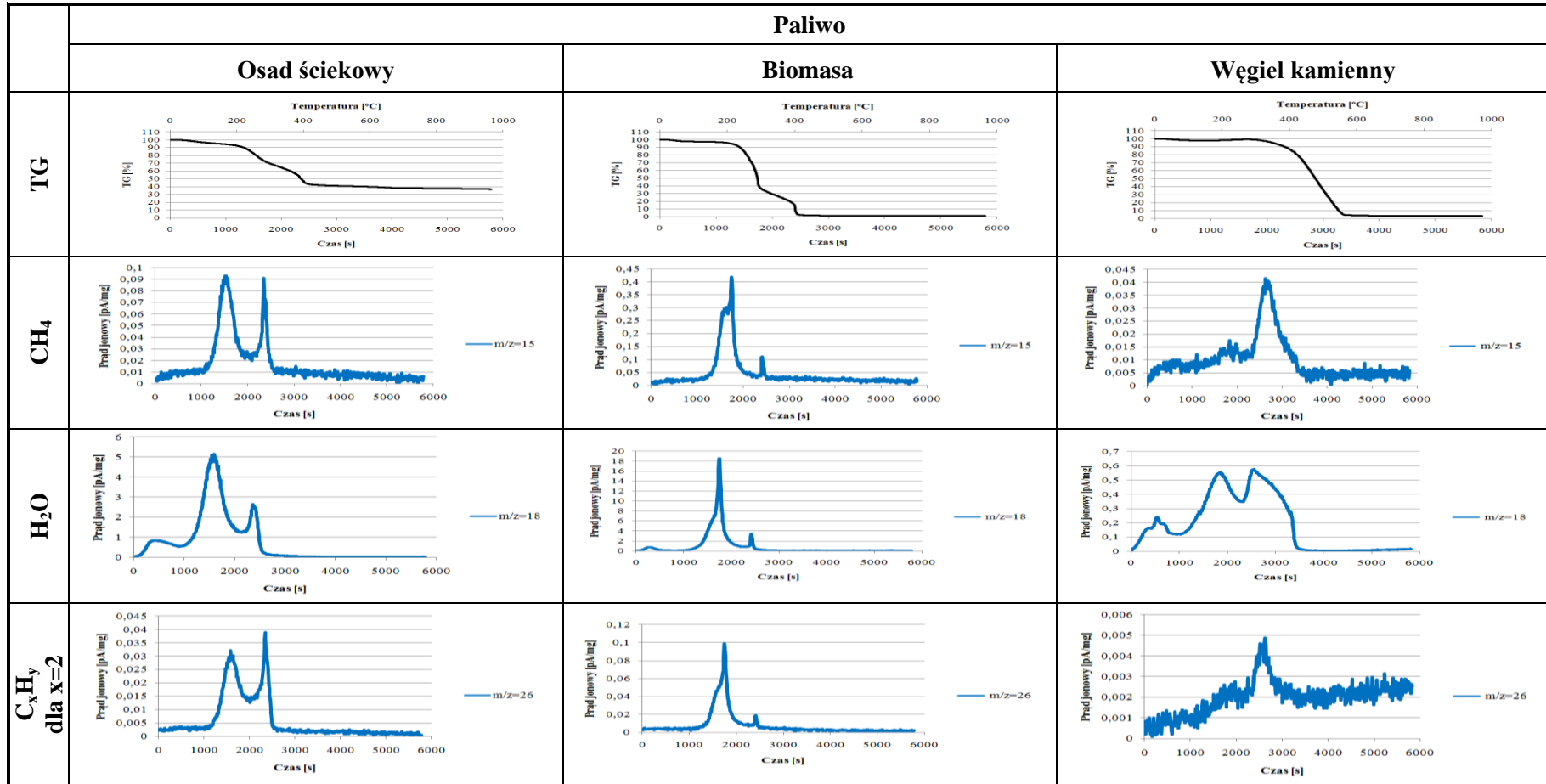
W tablicach 3.1 oraz 3.2 zestawiono krzywe TG oraz linie prądów jonowych charakterystyczne dla analizowanych związków, w funkcji czasu i temperatury odpowiednio dla rozkładu w atmosferze obojętnej (hel) oraz utleniającej (powietrze). W tablicach 3.3 i 3.4 przedstawiono maksymalne wartości prądów jonowych (w odniesieniu do czasu i temperatury procesu) dla charakterystycznych wartości m/z analizowanych związków. Na podstawie tablic 3.3 i 3.4 sporządzono tablicę 3.5, stanowiącą analizę porównawczą procentowych zmian emisyjności rozpatrywanych związków podczas spalania paliw, w odniesieniu do ich pirolizy. Umożliwiła ona wygenerowanie związków, które odgrywają istotną rolę w procesach termicznych, jakim podlegają różnego rodzaju paliwa. Analiza wyników pomiarów, polegająca m.in. na porównaniu profili krzywych stanowiących graficzną interpretację zmian wartości prądów jonowych emitowanych związków wykazała zasadność ich interpretacji wyłącznie w odniesieniu do wartości maksymalnych, zgodnie z tablicą 2.2.

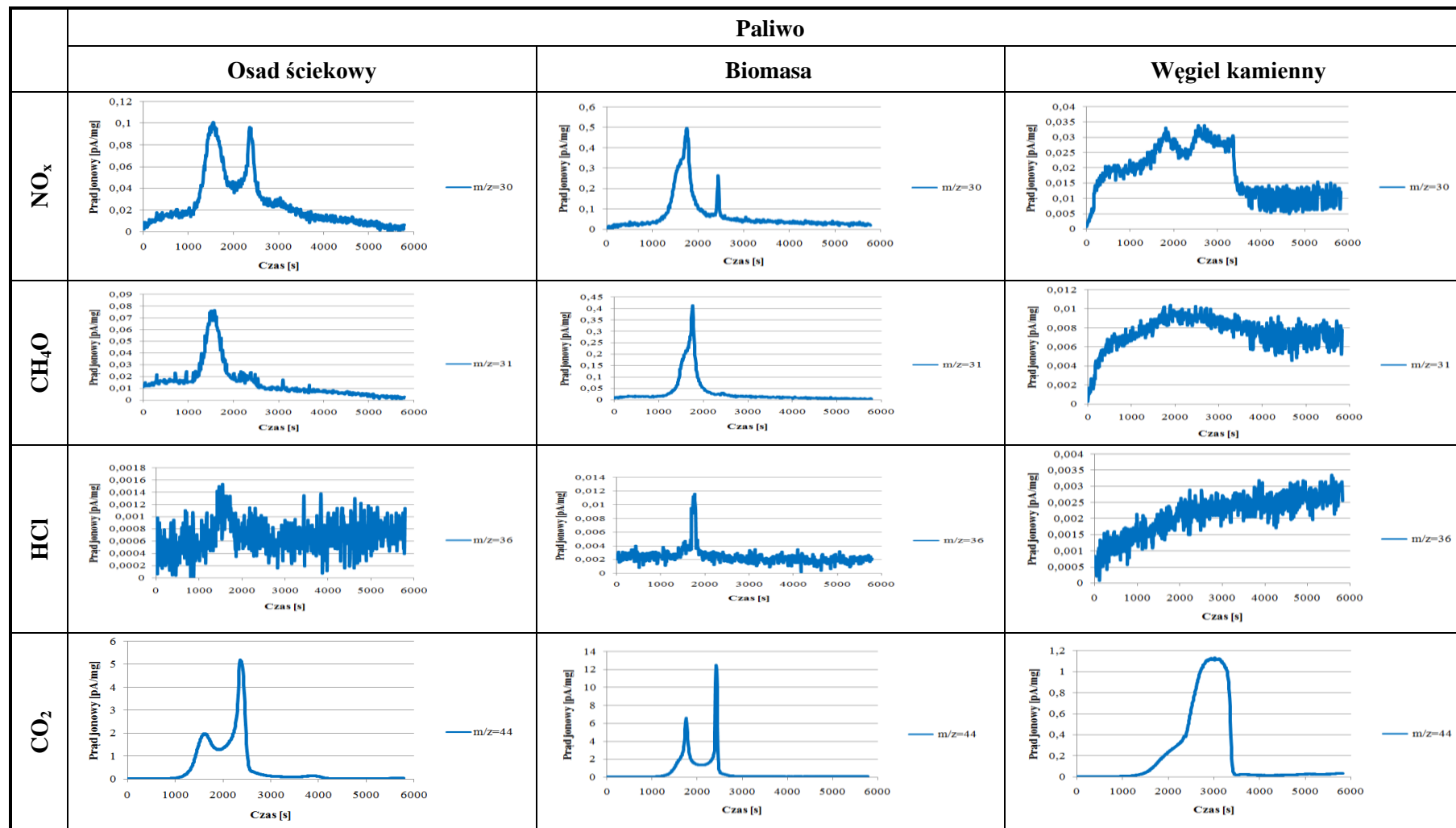
Tablica 3.1. Porównanie linii prądu jonowego dla charakterystycznych wartości m/z analizowanych związków w atmosferze helu

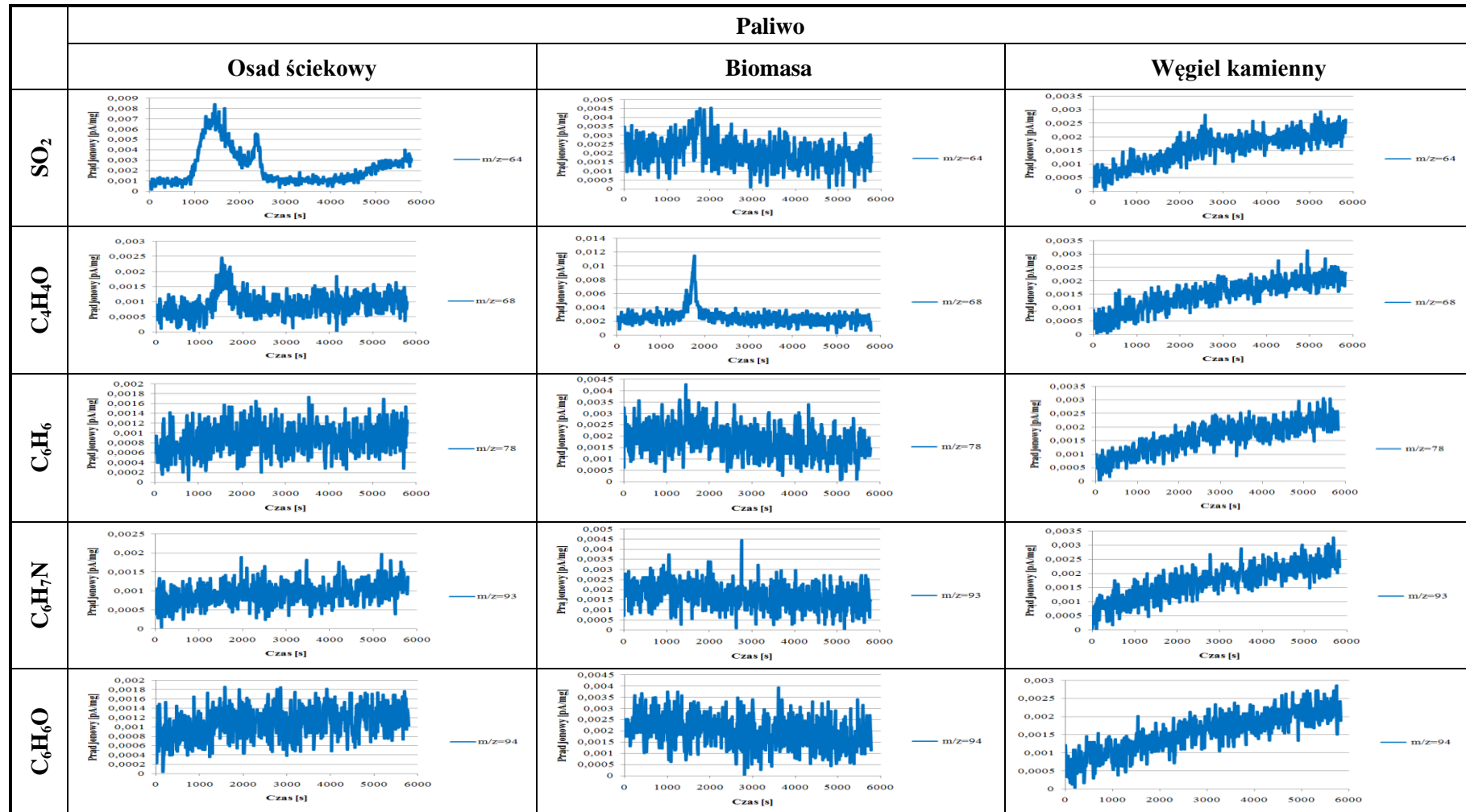




Tablica 3.2. Porównanie linii prądu jonowego dla charakterystycznych wartości m/z analizowanych związków w atmosferze powietrza







Tablica 3.3. Prąd jonowy dla charakterystycznych wartości m/z analizowanych związków w atmosferze helu (dane uzyskane na podstawie tablic 2.2, 3.1)

Analizowany związek Paliwo	Wartość prądu jonowego		
	Osad ściekowy	Biomasa	Węgiel kamienny
	I – prąd jonowy [pA/mg]; t – temperatura [$^{\circ}$ C]; τ – czas [s]		
CH ₄	m/z = 15 I = 0,257 t = 481,63 τ = 2759,90	m/z = 15 I = 1,392 t = 362,89 τ = 2028,79	m/z = 15 I = 0,353 t = 534,73 τ = 3056,22
H ₂ O	m/z = 18 I = 2,579 t = 91,78 τ = 423,47	m/z = 18 I = 1,871 t = 70,62 τ = 275,78	m/z = 18 I = 0,555 t = 86,10 τ = 364,54
C _x H _y dla x=2	m/z = 26 I = 0,105 t = 468,49 τ = 2680,91	m/z = 26 I = 0,285 t = 362,89 τ = 2028,79	m/z = 26 I = 0,034 t = 487,24 τ = 2770,44
NO _x	m/z = 30 I = 0,046 t = 300,92 τ = 1675,17	m/z = 30 I = 0,781 t = 362,89 τ = 2028,79	m/z = 30 I = 0,015 t = 483,98 τ = 2750,83
CH ₄ O	m/z = 31 I = 0,031 t = 300,92 τ = 1675,17	m/z = 31 I = 0,908 t = 362,89 τ = 2028,79	m/z = 31 I = 0,002 t = 503,58 τ = 2868,65
HCl	m/z = 36 I = 0,003 t = 433,96 τ = 2473,29	m/z = 36 I = 0,011 t = 362,89 τ = 2028,79	m/z = 36 I = 0,004 t = 986,16 τ = 5776,40
CO ₂	m/z = 44 I = 0,742 t = 664,91 τ = 3863,90	m/z = 44 I = 2,420 t = 362,89 τ = 2028,79	m/z = 44 I = 0,164 t = 660,55 τ = 3814,85
SO ₂	m/z = 64 I = 0,010 t = 220,30 τ = 1191,88	m/z = 64 I = 0,005 t = 356,32 τ = 1989,40	m/z = 64 I = 0,002 t = 582,04 τ = 3341,56
C ₄ H ₄ O	m/z = 68 I = 0,005 t = 453,71 τ = 2591,99	m/z = 68 I = 0,039 t = 362,89 τ = 2028,79	m/z = 68 I = 0,002 t = 452,88 τ = 2563,87
C ₆ H ₆	m/z = 78 I = 0,004 t = 486,51 τ = 2789,28	m/z = 78 I = 0,006 t = 364,53 τ = 2038,62	m/z = 78 I = 0,002 t = 510,12 τ = 2908,03
C ₆ H ₇ N	m/z = 93 I = 0,002 t = 458,63 τ = 2621,59	m/z = 93 I = 0,004 t = 354,69 τ = 1979,57	m/z = 93 I = 0,002 t = 498,69 τ = 2839,26 m/z = 93 I = 0,002 t = 765,53 τ = 4446,27

Analizowany związek	Wartość prądu jonowego		
	Osad ściekowy	Biomasa	Węgiel kamienny
Paliwo	I – prąd jonowy [pA/mg]; t – temperatura [⁰ C]; τ – czas [s]		
C ₆ H ₆ O	m/z = 94 I = 0,002 t = 433,961 τ = 2473,29	m/z = 94 I = 0,005 t = 357,98 τ = 1999,35	m/z = 94 I = 0,002 t = 163,76 τ = 828,88

Tablica 3.4. Prąd jonowy dla charakterystycznych wartości m/z analizowanych związków w atmosferze powietrza (dane uzyskane na podstawie tablic 2.2, 3.2)

Analizowany związek	Wartość prądu jonowego		
	Osad ściekowy	Biomasa	Węgiel kamienny
Paliwo	I – prąd jonowy [pA/mg]; t – temperatura [⁰ C]; τ – czas [s]		
CH ₄	m/z = 15 I = 0,088 t = 286,44 τ = 1516,88	m/z = 15 I = 0,417 t = 324,99 τ = 1745,20	m/z = 15 I = 0,041 t = 473,18 τ = 2632,85
H ₂ O	m/z = 18 I = 0,845 t = 93,19 τ = 414,03	m/z = 18 I = 0,751 t = 77,59 τ = 295,17	m/z = 18 I = 0,242 t = 109,49 τ = 538,93
C _x H _y dla x=2	m/z = 26 I = 0,039 t = 434,63 τ = 2345,48	m/z = 26 I = 0,099 t = 324,99 τ = 1745,20	m/z = 26 I = 0,005 t = 471,31 τ = 2623,08
NO _x	m/z = 30 I = 0,101 t = 292,13 τ = 1546,37	m/z = 30 I = 0,497 t = 327,74 τ = 1755,15	m/z = 30 I = 0,034 t = 460,11 τ = 2564,09 m/z = 30 I = 0,034 t = 486,10 τ = 2701,40
CH ₄ O	m/z = 31 I = 0,077 t = 297,64 τ = 1575,92	m/z = 31 I = 0,414 t = 327,74 τ = 1755,15	m/z = 31 I = 0,009 t = 342,32 τ = 1888,78
HCl	m/z = 36 I = 0,002 t = 293,96 τ = 1556,04	m/z = 36 I = 0,012 t = 330,13 τ = 1765,14	m/z = 36 I = 0,003 t = 947,94 τ = 5576,31
CO ₂	m/z = 44 I = 5,193 t = 437,65 τ = 2355,37	m/z = 44 I = 12,480 t = 448,00 τ = 2425,46	m/z = 44 I = 1,131 t = 541,71 τ = 3023,98
SO ₂	m/z = 64 I = 0,008 t = 270,62 τ = 1437,67	m/z = 64 I = 0,005 t = 331,91 τ = 1774,97 m/z = 64 I = 0,005 t = 367,92 τ = 2031,26	m/z = 64 I = 0,003 t = 895,93 τ = 5263,18

Analizowany związek Paliwo	Wartość prądu jonowego		
	Osad ściekowy	Biomasa	Węgiel kamienny
	I – prąd jonowy [pA/mg]; t – temperatura [⁰ C]; τ – czas [s]		
C ₄ H ₄ O	m/z = 68 I = 0,002 t = 286,44 τ = 1516,88	m/z = 68 I = 0,011 t = 330,13 τ = 1765,14	m/z = 68 I = 0,003 t = 843,99 τ = 4950,66
C ₆ H ₆	m/z = 78 I = 0,002 t = 613,12 τ = 3539,01	m/z = 78 I = 0,004 t = 268,59 τ = 1449,38	m/z = 78 I = 0,003 t = 931,67 τ = 5478,32
C ₆ H ₇ N	m/z = 93 I = 0,002 t = 887,00 τ = 5186,34	m/z = 93 I = 0,004 t = 484,35 τ = 2760,67	m/z = 93 I = 0,003 t = 967,47 τ = 5693,91
C ₆ H ₆ O	m/z = 94 I = 0,002 t = 299,44 τ = 1585,75 m/z = 94 I = 0,002 t = 500,54 τ = 2858,27	m/z = 94 I = 0,004 t = 625,00 τ = 3607,67	m/z = 94 I = 0,003 t = 975,57 τ = 5742,79

4. Podsumowanie

W pracy przedstawiono sposób pomiaru i wyniki badań termogravimetrycznych dla trzech odmiennych, pod kątem właściwości paliw: osadu ściekowego, biomasy oraz węgla kamiennego. Należy podkreślić, iż zaprezentowane badania wykorzystujące technikę termogravimetryczną umożliwiają nie tylko określenie zmiany masy analizowanych paliw w atmosferze obojętnej i utleniającej, ale również ustalenie ich emisyjności. Omawiane paliwa, w czasie pirolizy przechodzą przez następujące fazy procesu: nagrzewanie, odparowanie wilgoci oraz odgazowanie. W powietrzu dodatkowo dochodzi etap spalania części lotnych oraz wypalania karbonizatu paliwa. W wyniku badań wykorzystujących technikę termogravimetryczną możliwe jest określenie wspomnianych etapów procesów. Na podstawie wyników otrzymanych w tablicach 3.1-3.4 można stwierdzić, iż skład paliwa znacząco wpływa na jego zachowanie w warunkach wysokotemperaturowych. Wysoka zawartość wilgoci, a także części lotnych w paliwie intensyfikuje proces nagrzewania, odparowania wilgoci oraz odgazowania w początkowych etapach prowadzonego procesu (wierzba energetyczna, osad ściekowy). Inaczej zachowuje się węgiel kamienny, który jako paliwo wyżej uwęglone charakteryzuje się przesunięciem w czasie kolejnych etapów procesu.

Pomiary TG/MS umożliwiły analizę gazów w trybie skanowania wartości m/z w zakresie 12 do 99. Zastosowanie takiego sposobu detekcji ma wiele zalet szczególnie w przypadku, gdy trudno jednoznacznie określić skład gazowych produktów reakcji. Wyniki badań TG/MS mają istotne znaczenie w przypadku analizy kinetycznej reakcji, ponieważ rejestracja prądów jonowych w funkcji temperatury umożliwia jakościowe określenie produktów reakcji rozkładu na poszczególnych etapach i daje ilościową ocenę stopnia wydzielenia danego produktu gazowego do chwili, w której próbka osiąga określoną temperaturę. Ilościowe wyznaczenie stopnia wydzielenia danego produktu gazowego opiera się na założeniu, iż wartości prądów jonowych są proporcjonalne do stężeń gazów, od których te jony pochodzą [21]. Zgodnie z [1] zanieczyszczenia można podzielić na: palne (niespalone paliwo, węglowodory z pirolizy, WWA, sadza, HCN i CO) i produkty spalania (SO₂, NO_x, popiół, CO₂). Zanieczyszczenia powstające podczas spalania paliw dzieli się na główne (CO₂), uboczne (NO_x, SO₂) oraz śladowe (węglowodory alifatyczne i aromatyczne, m.in. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, fenol, dioksyny, furany, niemetale i metale ciężkie). W niniejszej pracy wykazano, iż emisja zanieczyszczeń powstających podczas procesów termicznych jakim podlegają paliwa ściśle zależy od ich rodzaju. Wnikliwa analiza MS podczas pirolizy paliw oraz ich spalania w powietrzu umożliwiła identyfikację związków charakteryzujących wspomniane emisje. Zgodnie z tablicą 4.1, spalanie paliw (w porównaniu do ich pirolizy) w większości przypadków prowadzi do spadku emisyjności. Dotyczy to związków takich jak: CH₄, H₂O, C_xH_y, SO₂, C₄H₄O i C₆H₆O. Wyjątek stanowią: NO_x (w przypadku węgla kamiennego oraz osadu ściekowego), CH₄O (w przypadku węgla kamiennego oraz osadu ściekowego), HCl (w przypadku

biomasy oraz osadu ściekowego), CO₂ (w przypadku wszystkich paliw), C₆H₆ (w przypadku biomasy), C₆H₇N (w przypadku biomasy oraz węgla kamiennego). Wskazuje na to fakt, iż nie tylko rodzaj paliwa, ale również atmosfera, w której odbywa się jego rozkład, ma istotny wpływ na emisyjność rozpatrywanych związków.

Tablica 4.1. Procentowa zmiana parametrów charakteryzujących emisję rozpatrywanych związków (wartość prądu jonowego, czas i temperatura procesu) podczas spalania paliw, w odniesieniu do ich pirolizy (na podstawie danych zamieszczonych w tablicach 3.3 i 3.4)

Analizowany związek	Procentowa zmiana parametrów emisji rozpatrywanych związków: prąd jonowy, czas i temperatura procesu podczas spalania paliw w odniesieniu do ich pirolizy			
	Paliwo	Osad ściekowy	Biomasa	Węgiel kamienny
	I – prąd jonowy [pA/mg]; t – temperatura [°C]; τ – czas [s]			
CH ₄	m/z = 15 spadek I = 65,76% spadek t = 40,53% spadek τ = 45,04%	m/z = 15 spadek I = 70,04% spadek t = 10,44% spadek τ = 13,98%	m/z = 15 spadek I = 88,38% spadek t = 11,51% spadek τ = 13,85%	
H ₂ O	m/z = 18 spadek I = 67,23% wzrost t = 1,54% spadek τ = 2,23%	m/z = 18 spadek I = 59,86% wzrost t = 9,87% wzrost τ = 7,03%	m/z = 18 spadek I = 56,40% wzrost t = 27,17% wzrost τ = 47,84%	
C _x H _y dla x=2	m/z = 26 spadek I = 62,86% spadek t = 7,23% spadek τ = 12,51%	m/z = 26 spadek I = 65,26% spadek t = 10,44% spadek τ = 13,98%	m/z = 26 spadek I = 85,29% spadek t = 3,27% spadek τ = 5,32%	
NO _x	m/z = 30 wzrost I = 119,56% spadek t = 2,92% spadek τ = 7,69%	m/z = 30 spadek I = 36,36% spadek t = 9,69% spadek τ = 13,49%	m/z = 30 wzrost I = 126,67% spadek t = 4,93% spadek τ = 6,79% m/z = 30 wzrost I = 126,67% wzrost t = 0,44% spadek τ = 1,8%	
CH ₄ O	m/z = 31 wzrost I = 148,39% spadek t = 1,09% spadek τ = 5,92%	m/z = 31 spadek I = 54,40% spadek t = 9,69% spadek τ = 13,49%	m/z = 31 wzrost I = 350% spadek t = 32,02% spadek τ = 34,16%	
HCl	m/z = 36 wzrost I = 33,33% spadek t = 32,26% spadek τ = 37,09%	m/z = 36 wzrost I = 9,09% spadek t = 9,03% spadek τ = 12,99%	m/z = 36 spadek I = 25% spadek t = 3,87% spadek τ = 3,46%	
CO ₂	m/z = 44 wzrost I = 599,8% spadek t = 34,18% spadek τ = 39,04%	m/z = 44 wzrost I = 415,7% wzrost t = 23,45% wzrost τ = 19,55%	m/z = 44 wzrost I = 589,63% spadek t = 17,99% spadek τ = 20,73%	

Analizowany związek	Procentowa zmiana parametrów emisji rozpatrywanych związków: prąd jonowy, czas i temperatura procesu podczas spalania paliw w odniesieniu do ich pirolizy			
	Paliwo	Osad ściekowy	Biomasa	Węgiel kamienny
	I – prąd jonowy [pA/mg]; t – temperatura [°C]; τ – czas [s]			
SO ₂	m/z = 64 spadek I = 20% wzrost t = 22,84% wzrost τ = 20,62%	m/z = 64 spadek I = 0% spadek t = 6,85% spadek τ = 10,78% m/z = 64 spadek I = 0% wzrost t = 3,25% wzrost τ = 2,1%	m/z = 64 spadek I = 50% wzrost t = 53,93% wzrost τ = 57,51%	
C ₄ H ₄ O	m/z = 68 spadek I = 60% spadek t = 36,87% spadek τ = 41,48%	m/z = 68 spadek I = 71,79% spadek t = 9,03% spadek τ = 12,99%	m/z = 68 spadek I = 50% wzrost t = 86,36% wzrost τ = 93,09%	
C ₆ H ₆	m/z = 78 spadek I = 50% wzrost t = 26,02% wzrost τ = 26,88%	m/z = 78 wzrost I = 50% spadek t = 26,32% spadek τ = 28,90%	m/z = 78 spadek I = 50% wzrost t = 82,64% wzrost τ = 88,38%	
C ₆ H ₇ N	m/z = 93 spadek I = 0% wzrost t = 93,4% wzrost τ = 97,83%	m/z = 93 wzrost I = 0% wzrost t = 36,55% wzrost τ = 39,46%	m/z = 93 I = 50% wzrost t = 94% wzrost τ = 100,54% m/z = 93 I = 50% wzrost t = 26,38% wzrost τ = 28,06%	
C ₆ H ₆ O	m/z = 94 spadek I = 0% spadek t = 31% spadek τ = 35,88% m/z = 94 spadek I = 0% wzrost t = 11,94% wzrost τ = 15,56%	m/z = 94 spadek I = 20% wzrost t = 74,59% wzrost τ = 80,44%	m/z = 94 spadek I = 50% wzrost t = 495,73% wzrost τ = 592,84%	

Literatura:

1. Kordylewski W. (red.): Niskoemisyjne techniki spalania w energetyce. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2000.
2. Tomeczek J.: Combustion coal. Skrypty uczelniane Nr 1667. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1992.
3. Fogueras M.B., Diaz R.M., Xiberta J.: Pyrolysis of blends of different types of sewage sludge with one bituminous coal. Energy 30 (2005), pp. 1079-1091.
4. Hani H. Sait, Hussain A., Salema A.A., Ani F.N.: Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis. Bioresource Technology 118(2012), pp. 382–389.
5. Hanmin X., Xiaoqian M., Kai L.: Co-combustion kinetics of sewage sludge with coal and coal gangue under different atmospheres. Energy Conversion and Management 51(2010), pp.1976–1980.

6. Hycaj G., Król K., Moroń W., Ferens W.: Combustion of sewage sludge. *Archiwum spalania*, vol. 6, nr 1-4 (2006), pp. 143-151.
7. 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, numer 4 (2012), pp.59-78.
8. Kijo-Kleczkowska A., Środa K., Otwinowski H.: Study into combustion of sewage sludge as energetic fuel. *Archives of Mining Science*, vol. 58, No 4 (2013), pp. 1085–1110.
9. Kijo-Kleczkowska A., Szumera M., Środa K.: Thermal analysis of solid fuels in an inert atmosphere (wysłany do Archives of Mining Sciences, 2014).
10. Kijo-Kleczkowska A., Szumera M., Środa K.: Comparative analysis of TG/DTG and DTA of solid fuels in the air (wysłany do recenzji w Archives of Mining Sciences, 2014).
11. Lester E., Gong M., Thompson A.: A method for source apportionment in biomass/coal blends using thermogravimetric analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 80 (2007), pp.111–117.
12. Lorenz U.: The effects of combustion coal for the environment and the possibility of limiting. *Mat. Szkoły Eksploatacji Podziemnej. Sympozja i Konferencje nr 64*. Wyd. Instytut GSMiE PAN, Kraków, 2005, pp. 97-112.
13. Nowak W., Sekret R.: The use of biomass in the fluidized bed combustion of coal. *Gospodarka Paliwami i Energią*. 8 (2001), pp.2-9.
14. Oleniacz R.: The use of pyrolysis and gasification processes for thermal waste treatment. *Ochrona powietrza i problemy odpadów*, vol 33, nr 3, maj-czerwiec (1999), pp. 101-105.
15. Popowicz J.: Co-combustion of biomass with coal in fluidized bed boilers. *Karbo* 3 (2003), pp. 136-141.
16. Stelmach S.: Thermo-chemical conversion of biomass and bio-waste using pyrolysis and gasification processes. E2BEBIS - ŚRODOWISKOWE I EKONOMICZNE KORZYŚCI Z UTWORZENIA KLASTRÓW BIOWĘGLOWYCH NA OBSZARZE EUROPY ŚRODKOWEJ Seminarium: Piroliza biomasy - zrównoważona technologia wytwarzania biowęgla i energii odnawialnej, 6.12.2013, Opole.
17. Środa K., Kijo-Kleczkowska A., Otwinowski H.: Thermal disposal of sewage sludge. *Inżynieria Ekologiczna*, 28(2012), pp.67-81.
18. Wang X., Tan H., Niu Y., Pourkashanian M., Ma L., Chen E., Liu Y., Liu Z., Xu T.: Experimental investigation on biomass co-firing in a 300 MW pulverized coal-fired utility furnace in China. *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (2011), pp. 2725–2733.
19. Environmental Protection 2013. Informacje i opracowania statystyczne. Główny Urząd Statystyczny. Warszawa 2013.
20. Efficiency of energy use in the years 2002-2012. Informacje i opracowania statystyczne. Główny Urząd Statystyczny. Warszawa 2014.
21. Małecka B.: Methods of thermal analysis combined with the analysis of the gaseous products (TG-DSC-MS). *LAB Laboratoria, Aparatura, Badania*, R. 17, nr 5, 2012, pp. 6-16.
22. <http://webbook.nist.gov/chemistry>

