

Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu
Wydział Przyrodniczo-Technologiczny
Zakład Odnawialnych Źródeł Energii i Gospodarki Odpadami



Rozprawa doktorska

**Redukcja ilości zanieczyszczeń pochodzących
z konwersji energetycznej odpadów rolniczych**

Reduction of pollution resulting from the energy conversion of agricultural
waste

mgr inż. Błażej Gaze

Promotor: prof. dr hab. inż. Leszek Romański

Promotor: prof. dr hab. inż. Marek Kułazyński

Wrocław, 2021

Składam serdeczne podziękowania:

Panu Prof. dr hab. inż. Leszkowi Romańskiemu za opiekę nad pracą, wsparcie, dyskusje i wskazówki merytoryczne.

Panu Prof. dr hab. inż. Markowi Kulażyńskiemu za pomoc w zakresie preparatyki katalizatorów, dyskusje i wskazówki merytoryczne.

Pracownikom Centrum Analiz Jakości Środowiska Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu za pomoc w wykonaniu analiz chemicznych paliw, nośników i popiołów.

Panu dr. Waldemarowi Korol z Krajowego Laboratorium Pasz w Lublinie za pomoc w zakresie analizy zawartości ligniny i celulozy w paliwach.

Pracownikom firmy EKO-norm Sp. z o.o. za pomoc w określeniu zawartości WWA i LZO w spalinach.

Firmie Z.Ś. Greń za udostępnienie kotła do badań.

Rodzicom za umożliwienie nauki, motywowanie, wyrozumiałość i wsparcie.

oraz **Wszystkim** niewymienionym z imienia i nazwiska, których pomoc i życzliwość umożliwiły przeprowadzenie badań i dotarcie do miejsca, w którym się znajduję.

1. Wprowadzenie	15
2. Przegląd literatury	17
2.1. Polityka energetyczna Polski oraz Unii Europejskiej w aspekcie OZE ze szczególnym uwzględnieniem Biomasy	17
2.1.1. Rozwój energetyki odnawialnej w EU- aspekty dotyczące biomasy	17
2.1.2. Prawne uwarunkowania regulujące rynek energii odnawialnej w Polsce	18
2.1.3. Perspektywy rozwoju odnawialnych źródeł energii w Polsce	19
2.2. Biomasa, jako odnawialne źródło energii.....	21
2.2.1. Rola i znaczenie biomasy.....	21
2.2.2. Charakterystyka i rodzaje biomasy	22
2.2.3. Potencjał biomasy w Polsce.....	25
2.2.4. Czynniki determinujące wzrost znaczenia biomasy w ogrzewnictwie domów jednorodzinnych.....	27
2.3. Energetyczne wykorzystanie biomasy poprzez spalanie i współspalanie w kotłach małej mocy	28
2.3.1. Surowce energetyczne najczęściej wykorzystywane w kotłach małej mocy	28
2.4. Metody energetycznej konwersji biomasowych paliw stałych	30
2.4.1. Spalanie biomasy	30
2.4.2. Współspalanie biomasy z węglem	31
2.4.3. Zgazowanie	34
2.4.4. Piroliza	35
2.5. Kotły małej mocy zasilane biomasą	35
2.6. Rolnicze wykorzystanie popiołów pochodzących ze spalania biomasy	39
2.7. Emisja zanieczyszczeń powstałych podczas procesów spalania biomasy	40
2.7.1. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)	40
2.7.2. Dioksyiny	41
2.7.3. Tlenek węgla	41
2.7.4. Tlenki siarki	41

2.7.5. Metale	42
2.7.6. Pyły zawieszone (PM)	42
2.8. Tlenki azotu	42
2.8.1. Charakterystyka tlenków azotu	42
2.8.2. Metody ograniczenia emisji	46
2.9. Katalizatory	54
2.9.1. Zjawisko katalizy	54
2.9.2. Budowa katalizatorów SCR	55
2.9.2.1. Podłoże	55
2.9.2.2. Nośnik	55
2.9.2.3. Faza aktywna	56
2.9.2.4. Promotory	57
2.9.2.5. Stabilizatory	57
2.9.2.6. Dezaktywacja katalizatorów	57
2.9.2.7. Katalizatory do redukcji NO _x	59
2.9.2.8. Regeneracja katalizatorów DeNO _x	59
2.9.2.9. Katalizatory na bazie metali szlachetnych	60
2.9.2.10. Katalizatory na bazie tlenków	62
2.9.2.11. Katalizatory na bazie zeolitów	63
2.10. Problem niskiej emisji w Polsce	64
3. Cel i zakres pracy	65
4. Część eksperymentalna	66
4.1. Metodyka badań	66
4.1.1. Materiały i surowce	66
4.1.2. Preparatyka nośników i katalizatorów	67
4.1.3. Preparatyka mieszanki pelletu z mocznikiem	68
4.1.4. Badania fizykochemiczne surowców i produktów	69

4.1.4.1. Analiza techniczna i pomiar ciepła spalania	69
4.1.4.2. Badania wytrzymałości pelletu	70
4.1.4.3. Badania składu elementarnego	71
4.1.4.4. Badania zawartości ligniny i celulozy	71
4.1.5. Badania właściwości nośników i spreparowanych katalizatorów	71
4.1.5.1. Materiały i surowce	71
4.1.5.2. Przygotowanie nośników i katalizatorów do badań	72
4.1.5.3. Analiza chłonności wodnej	72
4.1.5.4. Analiza porozymetryczna	72
4.1.5.5. Analiza składu pierwiastkowego nośników katalizatora	72
4.1.6. Opis stanowiska badawczego	73
4.1.7. Parametry pracy kotła	77
4.1.8. Pomiar rozkładu temperatury pod powierzchnią deflektora	78
4.1.9. Badanie aktywności katalitycznej spreparowanych katalizatorów	78
4.1.9.1. Badanie stężenia CO i NO _x w spalinach	79
4.1.9.2. Badanie stężenia PM w spalinach	79
4.1.9.3. Badanie stężenia WWA i LZO w spalinach	80
4.2. Metodyka obliczeń numerycznych	81
4.2.1. Środowisko i metody obliczeniowe	81
4.2.2. Zastosowane modele zjawisk fizycznych	82
4.3. Metodyka wyznaczania sprawności kotła	83
4.3.1. Metodyka wyznaczania strat cieplnych kotła	84
4.3.1.1. Strata wylotowa	84
4.3.1.2. Strata niezupełnego spalania	84
4.3.1.3. Strata niecałkowitego spalania w żużlu i popiele lotnym	85
4.3.1.4. Strata promieniowania	86

4.4. Metodyka określenia przydatności popiołu po spaleniu biomasy jako elementu nawozowego	87
4.4.1. Określenie ilości niedopału w popiele	87
4.4.2. Określenie zawartości wybranych pierwiastków w popiele dennym	87
4.4.3. Określenie odczynu popiołu dennego	88
4.5. Metodyka obliczeń efektu ekonomicznego stosowania katalizatorów.....	88
5. Wyniki i dyskusja	91
5.1. Badania fizykochemiczne stosowanych paliw	91
5.1.1. Analiza techniczna i oznaczenie ciepła spalania.....	91
5.1.2. Badania składu elementarnego.....	92
5.1.3. Badania wytrzymałości mechanicznej pelletu	93
5.1.4. Badanie zawartości ligniny i celulozy	94
5.2. Badanie właściwości nośników	95
5.2.1. Analiza chłonności wodnej	95
5.2.2. Analiza porozymetryczna	96
5.2.3. Analiza składu pierwiastkowego nośników katalizatorów	96
5.3. Analiza rozkładu temperatury w komorze spalania	97
5.3.1. Wyznaczenie rozkładu temperatury w komorze spalania metodą obliczeń numerycznych	97
5.3.2. Wyznaczenie rozkładu temperatury pod powierzchnią deflektora	101
5.3.3. Wyznaczenie rozkładu temperatury w komorze spalania.....	102
5.4. Badania aktywności spreparowanych katalizatorów	106
5.4.1. Pomiar stężenia CO.....	106
5.4.2. Pomiar stężenia NO _x	110
5.4.3. Pomiar stężenia pyłów zawieszonych w spalinach.....	117
5.4.4. Pomiar stężenia WWA w spalinach.....	122
5.4.5. Pomiar stężenia LZO w spalinach	126
5.5. Określenie sprawności kotła.....	130

5.6. Określenie parametrów fizykochemicznych popiołów	135
5.6.1. Określenie ilości niedopału w popiele dennym	135
5.6.2. Określenie zawartości wybranych pierwiastków w popiele dennym	139
5.6.3. Określenie odczynu popiołu dennego	141
5.7. Efekt ekonomiczny stosowania katalizatorów	142
6. Wnioski.....	146

Streszczenie

Ze względu na pogarszający się stan środowiska oraz trendy wykorzystywania bioodpadów przeprowadzono badania nad wpływem katalizatorów na wielkość emisji szkodliwych substancji po spalaniu odpadów pochodzenia rolniczego. W badaniach użyto dwóch szeroko dostępnych na terenie Dolnego Śląska odpadów pochodzenia rolniczego tj. słoma pszena i odpady po uprawie i przetwarzaniu konopi uprawnej. Trzecim paliwem (odniesienia) był pellet drzewny Olimp, który jest najpopularniejszym nośnikiem energii z paliw biomasowych. Wszystkie paliwa poddano analizie technicznej i chemicznej pod kątem ich energetycznego wykorzystywania. Sreparowano 4 katalizatory na powierzchni deflektora kotłowego EG-PELET. Fazę aktywną sreparowanych katalizatorów stanowiły: Pt, TiO₂, CuO i MnO₂. W celu dobrania warunków i metody preparatyki katalizatorów określono rozkład temperatury w komorze spalania i pod powierzchnią deflektora z zastosowaniem metod modelowania matematycznego oraz badań doraźnych na działającym kotle. We wszystkich cyklach pomiarowych rejestrowano temperaturę panującą w komorze spalania, zużycie paliwa, emisję CO, NO_x, PM, LZO i WWA. Określono właściwości techniczne i chemiczne powstałych popiołów pod kątem ich stosowania jako nawozu. Zebrane wyniki pozwoliły określić realny wpływ stosowania katalizatorów na aspekt sprawności instalacji kotłowej, gdzie odnotowano średni jej wzrost w przedziale 0,88-4,38% w zależności od koncentracji katalizatora oraz rodzaju stosowanego paliwa. Dzięki otrzymanym wynikom scharakteryzowano wpływ stosowania katalizatorów na aspekt środowiskowy. Przykładem może być zmniejszenie emisji NO_x powstałej podczas spalania wybranych paliw biomasowych w przedziale 42-64% (przy zastosowaniu katalizatora platynowego o koncentracji 1,2 g/m²). Określono efekt ekonomiczny stosowania katalizatorów, który może sięgać aż 2572 PLN oszczędności (spalając pellet drzewny) przy zastosowaniu katalizatora platynowego w trzeciej koncentracji (1,2 g/m²). Wynikiem prowadzonych prac jest gotowe oryginalne rozwiązanie, które może być implementowane do masowej produkcji.

The summary

Due to the deteriorating condition of the environment and trends in the use of bio-waste, research was carried out on the influence of catalysts on the amount of harmful substances emissions after the incineration of agricultural waste. Two agricultural waste, widely available in Lower Silesia, i.e. wheat straw was used in the research and waste from the cultivation and processing of hemp. The third (reference) fuel was the Olimp wood pellet, which is the most popular energy carrier from biomass fuels.

All fuels were subjected to technical and chemical analysis in terms of their energy use. Four catalysts were prepared on the surface of the EG-PELET boiler deflector. The active phase of the prepared catalysts was: Pt, TiO₂, CuO, and MnO₂. To select the conditions and methods of catalyst preparation, the temperature distribution in the combustion chamber and under the deflector surface was determined with the use of mathematical modeling methods and ad hoc tests on an operating boiler.

In all measurement cycles, the temperature in the combustion chamber, fuel consumption, emissions of CO, NO_x, PM, VOC, and PAH were recorded. The technical and chemical properties of the resulting ash were determined in terms of their use as a fertilizer.

The collected results allowed to determine the real impact of the use of catalysts on the aspect of boiler installation efficiency, where its average increase was recorded in the range of 0.88-4.38% depending on the catalyst concentration and the type of fuel used. Thanks to the obtained results, the influence of the use of catalysts on the environmental aspect was characterized. An example may be the reduction of NO_x emissions generated during the combustion of selected biomass fuels in the range of 42-64% (using a platinum catalyst with a concentration of 1.2 g/m²). The economic effect of using catalysts was determined, which can reach up to 2,572 PLN savings (by burning wood pellets) with the use of a platinum catalyst in the third concentration (1.2 g/m²). The result of the work is a ready-made original solution that can be implemented into mass production.

Wykaz skrótów i symboli

A,B- współczynniki zależne od rodzaju spalanej paliwa (przyjęte dla spalanej biomasy A=0,65 i B=0).

A^a- zawartość popiołu w próbce paliwa będącej w stanie analitycznym, %

AC- zawartość części mineralnych w paliwie biomasowym, %

ADF- zawartość włókna kwaśno detergentowego, g/kg_{pelletu}

ADL- zawartość ligniny, g/kg_{pelletu}

Al- glin

A^r- zawartość popiołu w paliwie dla próbki w stanie roboczym, %

A_x- powierzchnia danego elementu kotła, m²

B- strumień masowy paliwa, kg/h

C- węgiel

Ca- wapń

Cd- kadm

CF- zawartość włókna surowego w próbkach biomasy, g/kg_{pelletu}

Ch- chłonność wodna, %

CH₄- metan

CO- zawartość tlenku węgla w spalinach, mg/m³

CO₂- dwutlenek węgla

Cr- chrom

Cu- miedź

CuO- tlenek miedzi(II)

C_z, C_p- zawartość części palnych odpowiednio w popiele dennym i popiele lotnym, %

Du- współczynnik wytrzymałości granicznej rozdzielający najwyższą klasę paliwa A1 od niższej A2 (durability = 97,5%)

EP- maksymalne roczne zapotrzebowanie budynku na nieodnawialną energię pierwotną do ogrzewania, wentylacji, chłodzenia, przygotowania ciepłej wody użytkowej oraz oświetlenia, kWh/m²·rok

Fe- żelazo

H- wodór

Hg- rtęć

K- potas

K_{c.o.}- koszty poniesione na paliwo zużyte do celów ogrzewania, PLN/rok

K_{c.w.u.}- koszty poniesione na paliwo zużyte podczas przygotowania ciepłej wody użytkowej, zł/rok

K_{j.p.}- jednostkowy koszt paliwa, PLN/Mg

K_{p.}- koszty poniesione na zakup paliwa, PLN/rok

K_{p.k.}- roczny koszt zakupu paliwa zużytego na c.o i c.w.u pomniejszony o procent redukcji zużycia paliwa w wyniku zastosowania katalizatora, PLN

K_{w.k.}- koszt wykonania i montażu katalizatora, PLN

LZO- zawartość lotnych związków organicznych w spalinach, mg/m³

m_{A.}- masa tygielka z próbką paliwa po spalaniu, g

m_{C.}- masa pustego tygielka, g

Mg- magnez

m_{M.}- masa tygielka z próbką paliwa przed spaleniem, g

m_{n.}- masa materiału przed nasączeniem, g

MnO_{2.}- tlenek manganu(IV)

m_S - masa tygielka z frakcją stałą, g

m_w - masa materiału po nasączeniu, g

N- azot

Na- sól

N_I - nośnik katalizatora oparty o naturalne glinokrzemiany, wykorzystywany do produkcji przemysłowych katalizatorów oczyszczania spalin (m.in. w procesie SCR).

Ni- nikiel

N_{II} - nośnik katalizatora oparty o naturalne glinokrzemiany, stosowany przez firmę Z.Ś.GREŃ Sp. J. do produkcji komercyjnych deflektorów umieszczanych w kotłach paletowych z serii EG-PELLET.

NO_x - sumaryczna zawartość tlenków azotu w spalinach, mg/m^3

O_2 - tlen

O_k - oszczędności w zakupie paliwa wynikające ze stosowania katalizatora, PLN

OZE- odnawialne źródła energii

P- moc kotła, kW

P- fosfor

Pb- ołów

pH- miara kwasowości lub zasadowości próbki

PM- zawartość sumy pyłów zawieszonych w spalinach, mg/m^3

PP- prosty okres zwrotu, rok

Pt- platyna

Q_i^a - wartość opałowa próbki paliwa będącej w stanie analitycznym, MJ/kg

Q_c^r - wartość opałowa pierwiastka węgla, kJ/kg

Q_w^r - wartość opałowa paliwa dla próbki w stanie roboczym, kJ/kg

Q_x - strata promieniowania, %

S- siarka

SCR- selektywna redukcja katalityczna (selective catalytic reduction)

Si- krzem

S_n - strata niezupełnego spalania, %

SO_2 - zawartość dwutlenku siarki w spalinach, mg/m^3

S_p - strata niecałkowitego spalania w popiele lotnym, %

S_r - strata promieniowania, %

S_w - strata wylotowa, %

S_z i S_p - oznaczają kolejno stratę niecałkowitego spalania w popiele dennym i lotnym, %

Ti- tytan

TiO_2 - tlenek tytanu(IV)

T_m - średnia temperatura powierzchni danego elementu kotła, K

T_o - średnia temperatura panująca w kotłowni, %

T_{ot} - temperatura powietrza wprowadzanego do komory spalania, K

T_{sw} - temperatura spalin, K

TUZ- trwałe użytki zielone

V^a - zawartość części lotnych w próbce paliwa będącej w stanie analitycznym, %

VM- zawartość części lotnych w paliwie biomasowym, %

V_{ss} - objętość spalin suchych dla danego λ , m^3/kg

W^a - zawartość wilgoci w próbce paliwa będącej w stanie analitycznym, %

wielkość liczbowa (12644) jest iloczynem gęstości i wartości opałowej CO, kJ/m^3

WWA- zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w spalinach,
mg/m³

Zn- cynk

Z_{p.c.w.u}- roczne zużycie paliwa dla przygotowania ciepłej wody użytkowej, Mg/rok

Z_{p.co}- roczne zużycie paliwa dla ogrzewania, Mg/rok

α- współczynnik przejmowania ciepła, W/m²·K

ε- współczynnik emisyjności

η_{ins.}- sprawność instalacji grzewczej, %

η_k- rzeczywista sprawność kotła, %

λ- współczynnik nadmiaru powietrza

ρ- współczynnik odbicia

σ- gęstość powietrza, kg/m³

[CO]- zawartość tlenku węgla w spalinach suchych, %

[CO₂]- udział objętościowy dwutlenku węgla w spalinach suchych, %

ΣS- suma strat ciepła kotła biomasowego, %

1. Wprowadzenie

Dzisiejszy świat zmienił się nie tylko w wyniku rozwoju technicznego, ale głównie postępu degradacji środowiska. Obecny jego stan nie przypomina w żadnym stopniu tego, co miało miejsce kilkadziesiąt lat temu. Każda gospodarka opiera się na eksploatacji środowiska i jego złóż, powodując tym samym niewyobrażalne zmiany. Od rewolucji przemysłowej, która miała miejsce w XVIII wieku, aż po dzień dzisiejszy znacznie przyczyniono się do degradacji środowiska, głównie przez nadmierną emisję szkodliwych substancji [1]. Problem ten został zauważony już we wczesnych latach dynamicznej industrializacji. Dlatego też ochrona środowiska w skali światowej została poruszona i zapoczątkowana w raporcie sekretarza generalnego ONZ U. Thanta „Człowiek i jego środowisko”, który został opublikowany 26 Maja 1969 roku. Raport ten zapoczątkował ogólnoswiatową debatę na temat problemu zanieczyszczenia środowiska oraz zainicjował międzynarodowe działania w sprawie ochrony jego naturalnych zasobów [2]. Pierwsza debata odbyła się w Sztokholmie, a po jej zakończeniu powołano agendę ONZ „Program Narodów Zjednoczonych do spraw ochrony środowiska” (United Nations Environment Programme-UNEP). W wyniku tej debaty opracowano ogólnoswiatowe prawa ochrony środowiska [3]. Obecnie obserwowany jest ciągły wzrost świadomości ekologicznej społeczeństwa. Ludzie zauważają pogarszający się stan środowiska i odczuwają tego skutki. Wyrażając swoje niezadowolenie związane, chociażby z zanieczyszczeniem powietrza, determinują uruchomienie rządowych programów wprowadzających coraz bardziej rygorystyczne prawa regulujące limity emisji [4]. Problem złej jakości powietrza dotyczy głównie mieszkańców dużych aglomeracji, gdzie koncentracja szkodliwych substancji emitowanych w spalinach jest szczególnie wysoka [5]. Patrząc z innej perspektywy, ciągle rozwijające się społeczeństwo generuje coraz to większe zapotrzebowanie energetyczne, które jest zaspokajane w wyniku realizacji procesów spalania powodujących emisję szkodliwych substancji [6]. W całej Unii Europejskiej można zaobserwować tendencję spadkową dotyczącą emisji szkodliwych substancji do powietrza. Sytuacja ta spowodowana jest przepisami prawnymi określającymi dopuszczalne limity emisji oraz zastosowanie nowych technologii w urządzeniach wykorzystujących procesy spalania. Nowoczesne systemy oczyszczania gazów wylotowych kotłów należących do dużych producentów energii pozwalają wykluczyć w dużym stopniu wpływ emitorów punktowych. Problemem pozostają w dalszym ciągu emitory powierzchniowe (komunalno-bytowe) oraz liniowe (komunikacyjne) [7].

Z analizy stężeń zanieczyszczeń w dużych aglomeracjach wynika, że poziomy dopuszczalne dotyczące NO_x są średnio przekraczane o 30-40% zaś pyłów zawieszonych (PM-Particulate Matter) o 50-150%. Główną przyczyną przekroczeń dopuszczalnych poziomów są emitory występujące wewnątrz lub na obrzeżach miast, tj. transport drogowy i ogrzewnictwo indywidualne [8].

Systemy ogrzewania w sektorze komunalno-bytowym w sezonie grzewczym są uważane za główną przyczynę okresowego pogarszania się jakości powietrza. Dotychczas rozwój instalacji grzewczych w tym sektorze był bardzo powolny i opierał się głównie na modyfikacji przebiegu procesu spalania oraz eliminacji z rynku nośników energii słabej jakości. Potencjalne metody poprawiające jakość spalin pochodzących z kotłów małej mocy powinny być dostosowane do specyfiki ich pracy oraz powinny cechować się prostotą i komfortem obsługi. Co więcej, rozwiązania wpływające na redukcję ilości zanieczyszczeń w spalinach powinny cechować się bezawaryjną pracą oraz niskimi kosztami eksploatacyjnymi. Obecnie brakuje dodatkowych efektywnych rozwiązań poprawiających jakość spalin w kotłach małej mocy [9].

2. Przegląd literatury

2.1. Polityka energetyczna Polski oraz Unii Europejskiej w aspekcie OZE ze szczególnym uwzględnieniem Biomasy

2.1.1. Rozwój energetyki odnawialnej w EU- aspekty dotyczące biomasy

Polityka energetyczna Unii Europejskiej (EU) ukierunkowana jest na osiągnięcie trzech podstawowych celów, tj.: minimalizacji szkodliwych dla środowiska konsekwencji funkcjonowania technologii energetycznych, utrzymania cen energii na najniższym możliwym poziomie oraz zapewnianie bezpieczeństwa dostaw energii w wymiarze krótko i długo terminowym [10].

Unijne wytyczne zawarte w dyrektywie dotyczącej wytwarzania energii dla krajowych strategii energetycznych państw członkowskich zakładają m.in. dywersyfikację źródeł dostaw energii oraz rozwój technologii kogeneracyjnych i niskoemisyjnych w tym szczególnie stosowania technologii źródeł odnawialnych. Istotnym elementem polityki energetycznej EU jest dążenie do zwiększenia efektywności procesów wytwarzania energii. Promowane są również działania w kierunku zwiększenia konkurencji na rynkach energii oraz rozwinięciu międzynarodowego handlu energią [11].

Według Zielonej Księgi „Ramy polityki w zakresie klimatu i energii do roku 2030” opublikowanej w 2013 roku przez Komisję Europejską, promowanym rozwiązaniem problemu pogłębiającej się degradacji środowiska jest dekarbonizacja sektora wytwórczego energii oraz zwiększenie udziału OZE [12]. Wyznaczone przez EU kierunki rozwoju sektora energetycznego budzą pewne obawy. Specjaliści podkreślają niestabilny charakter technologii pozyskiwania energii z odnawialnych źródeł, co stanowi główny problem w oparciu o nie bezpieczeństwa energetycznego. Bezpieczeństwo energetyczne wymusza stan gotowości konwencjonalnych jednostek co prowadzi do zmniejszenia aspektów ekologicznych stosowania OZE [13]. W wyniku zmian na rynku energii oraz wypierania z niego stabilnych konwencjonalnych źródeł odnotowywany jest wzrost cen energii. Obserwowane są również przypadki negatywnego wpływu OZE na funkcjonowanie systemu elektroenergetycznego. Korzystnym rozwiązaniem wydaje się zwiększenie udziału wykorzystania biomasy w procesach energetycznej konwersji. Pozwoli to na zachowanie stabilności charakterystycznej dla konwencjonalnego systemu z jednoczesnym osiągnięciem części założeń polityki energetycznej EU dotyczących ochrony środowiska [14].

2.1.2. Prawne uwarunkowania regulujące rynek energii odnawialnej w Polsce

Od 2015 roku, kiedy sejm RP uchwalił Ustawę o odnawialnych źródłach energii jest ona podstawowym dokumentem normującym udział OZE w krajowym bilansie energetycznym. Rozwiązania zawarte w ustawie o OZE są zbliżone do standardów prawodawczych regulujących systemy odnawialnych źródeł energii w innych państwach członkowskich EU [15]. W lipcu 2016 roku zaczął obowiązywać rozdział 4 ustawy, który dotyczy mechanizmów i instrumentów wsparcia wytwarzania energii elektrycznej z odnawialnych źródeł energii. W przeciwieństwie do Prawa Energetycznego Ustawa o OZE nie określa ściśle swoich celów. Ustawę kilkakrotnie nowelizowano w celu dopasowania jej zapisów do aktualnej sytuacji gospodarczo-ekonomicznej państwa [16]. Ustawa o OZE jest podstawą do wydawania szeregu przepisów wykonawczych (rozporządzeń) przez właściwego ministra do spraw energii. Rozporządzenia te stanowią źródło obowiązującego prawa regulującego rynek energii odnawialnej w Polsce. Do najważniejszych rozporządzeń zaliczane jest m.in. *Rozporządzenie Ministra Energii w sprawie ceny referencyjnej energii elektrycznej z odnawialnych źródeł energii oraz okresów obowiązujących wytwórców, którzy wygrali aukcje w danym roku kalendarzowym*. W ten sposób poprzez ceny energii stymulowany jest rynek OZE w Polsce. Decyzje podejmowane przez Ministra Energii mogą pobudzać bądź hamować rozwój sektora odnawialnych źródeł energii [17].

Jedną z najważniejszych ról w kształtowaniu rynku OZE odgrywają tzw. państwowe dokumenty strategiczne. Do najważniejszych z nich należą: Krajowy Plan działania przygotowany przez Ministra Gospodarki w 2010 roku oraz Polityka Energetyczna Polski do 2030 roku. Oba plany zawierają opis kierunków rozwoju rynku odnawialnych źródeł energii. Krajowy Plan działania stanowi realizację założeń dyrektywy 2009/28/WE i został opracowany na podstawie wytycznych przygotowanych przez Komisję Europejską. Plan ten zakładał przede wszystkim wsparcie dla producentów energii pochodzącej z odnawialnych źródeł [18].

Uchwalona 21 grudnia 2009 roku Polityka Energetyczna Polski do 2030 r. opiera się na następujących założeniach [19]:

- poprawa efektywności energetycznej,
- wzrost bezpieczeństwa dostaw paliw i energii,
- dywersyfikacja struktury wytwarzania energii elektrycznej poprzez wprowadzanie energetyki jądrowej,

- rozwój wykorzystania OZE w tym biopaliw,
- rozwój konkurencyjnych rynków paliw i energii,
- ograniczenie oddziaływania energetyki na środowisko.

W każdym akcie prawnym biomasa ujmowana jest jako znaczące źródło energii odnawialnej. Przepisy biorą pod uwagę duży potencjał tego źródła a w szczególności biomasę pochodzenia rolniczego i leśnego [20].

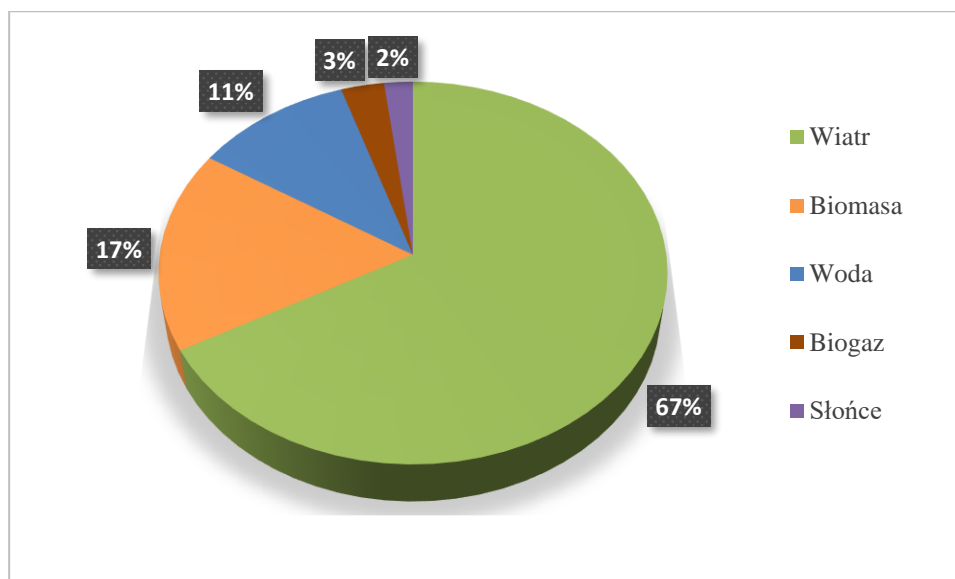
2.1.3. Perspektywy rozwoju odnawialnych źródeł energii w Polsce

W Polsce energię wytwarza się głównie z paliw kopalnych. Znaczna część jednostek wytwarzania ciepła i energii elektrycznej zasilane jest węglem. W Polsce podobnie jak na całym świecie operatywne złoża paliw kopalnych ulegają stopniowemu wyczerpywaniu. Światowe zasoby geologiczne operatywne węgla kamiennego, szacowane są na 3390 mln Mg. Mimo stopniowego spadku wydobywania, szacuje się, że węgla brunatnego może zabraknąć już w 2030 roku [21].

Polski sektor wytwarzania ciepła oraz energii elektrycznej wobec wyczerpujących się złóż paliwa kopalnego, troski o środowisko i jednoczesnego wzrostu zapotrzebowania na energię musi znaleźć alternatywę, którą niewątpliwie jest energia pochodząca ze źródeł odnawialnych. W wyniku działań mających na celu spełnienie zobowiązań emisyjnych oraz udziału produkcji energii ze źródeł odnawialnych zakłada się, że z każdym rokiem udział czystej energii w zużyciu energii pierwotnej będzie systematycznie wzrastał [22].

Głównym motorem napędowym tego wzrostu są przepisy prawne przyjęte przez EU. Energia odnawialna jest obecnie traktowana priorytetowo, co powoduje zwiększenie bezpieczeństwa energetycznego oraz poprawę stanu środowiska przez ograniczenie emisji szkodliwych substancji. W pierwszym kwartale 2019 roku wszystkie instalacje OZE miały łączną moc 8 717,720 MW. Porównując te dane z rokiem 2018, osiągnięto przyrost mocy na poziomie 1,45% (124 MW). Największy udział w ilości mocy zainstalowanej OZE (67%) mają elektrownie wiatrowe (rys. 1). Dwa kolejne miejsca zajmują instalacje oparte o spalanie biomasy (17%) oraz wykorzystujące energię wody (11%). Obecnie obowiązujące przepisy mają odzwierciedlenie w przyrostach mocy dla poszczególnych rodzajów OZE. Największy wzrost w stosunku do roku poprzedniego odnotowano dla instalacji spalania biomasy i wyniósł on 105,09 MW co stanowi 85% wzrostu mocy całego sektora OZE. Drugi co do wielkości wzrost mocy odnotowano dla instalacji fotowoltaicznych (19,29

MW). Taka sytuacja jest powodem braku wsparcia oraz przepisów ograniczających możliwości inwestycji w energię wiatrową, wodną czy biogazownie [23].

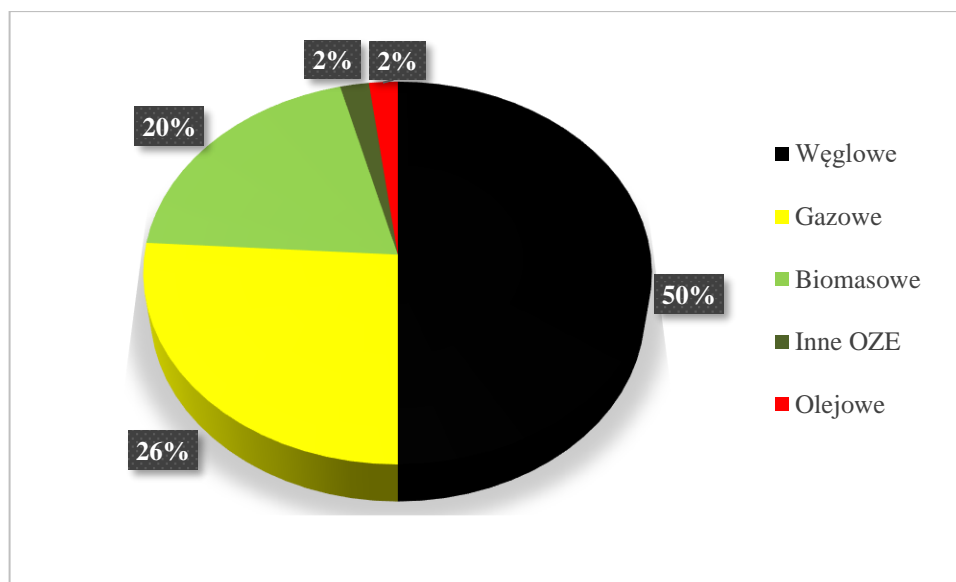


Rys. 1. Moc zainstalowana OZE według udziału źródeł [24]

Wykorzystanie zasobów OZE nie przekroczyło 12% potencjału technicznego, jaki jest dostępny na terenie Polski. Aby poprawić tę sytuację, wprowadzono strategię „*Polityka Energetyczna Polski do 2030 r*” kolejno wprowadzona zostanie strategia „*Polityka Energetyczna Polski do 2050 r*”. Dokument ten zawiera strategię dotyczącą rozwoju sektora energetycznego, prognozę jego zapotrzebowania na paliwa, energię, jak i działania wykonawcze, które mają być realizowane w okresie jego obowiązywania. Według prognoz do 2030 roku, światowe zapotrzebowanie na energię cieplną i elektryczną wzrośnie prawie o 50%, w stosunku do zapotrzebowania z 2009 roku. Ten trend dotyczy także Polski, która musi reagować na tak szybki trend wzrostu. Głównymi źródłami energii, będą w dalszym ciągu paliwa kopalne, jednak OZE będzie stopniowo zajmowało coraz większy udział w ogólnym rozrachunku energetycznym [25].

Polityka Energetyczna polski do 2030 roku zakłada w pierwszej kolejności realizację założeń pakietu energetyczno-klimatycznego („3x20”), które muszą być spełnione do końca 2020 roku. Dodatkowo wyznaczono zobowiązania do realizacji wzrostu udziału OZE w finalnym zużyciu energii, co najmniej w wysokości 20% przypadających na rok 2030. Dotyczą one również biopaliw, których udział z końcem roku 2020 ma wynieść 10% w rynku biopaliw transportowych. Zakłada się również zwiększenie wykorzystania biopaliw II generacji. Ważnym aspektem jest ochrona lasów przed nadmierną eksploatacją w celu

pozyskania biomasy drzewnej. Zaplanowano działania wspierające rolnictwo produkujące biomasę stałą przeznaczoną do energetycznego wykorzystania. Polityka energetyczna zakłada również podjęcie działań w celu dywersyfikacji źródeł energii i zmianie w kierunku energetyki rozproszonej opartej na lokalnych surowcach. Według prognoz, w ciepłownictwie indywidualnym do 2030 roku zajdą duże zmiany na korzyść wykorzystania biomasy i gazu ziemnego (rys. 2) [26].



Rys. 2. Prognoza podziału instalacji wytwarzania ciepła w sektorze komunalno-bytowym dla roku 2030 [27]

2.2. Biomasa, jako odnawialne źródło energii

2.2.1. Rola i znaczenie biomasy

Oszacowanie potencjału energetycznego biomasy jest dość trudne, ze względu na zmieniające się powierzchnie upraw, zmiany użytkowania terenów rolniczych oraz uwarunkowania umożliwiające wykorzystanie biomasy leśnej. Szacowany światowy potencjał biomasy określany jest na poziomie 150 mld Mg/rok. Wartość energetyczna takiej ilości biomasy odpowiada takiej samej wartości uzyskanej z 120 mld Mg węgla. Jest to wartość, która dziesięciokrotnie przekracza ówczesne zapotrzebowanie świata na energię. Ogólnoświatowy zasób biomasy składa się w 99% z fitomasy (biomasy pochodzenia roślinnego), z czego tylko około 20-30% nadaje się do użytku. Biorąc pod uwagę wszystkie uwarunkowania, tylko 6 mld Mg biomasy jest wykorzystywane energetycznie [28].

Roślinność jest uprawiana w różnych celach, priorytetowym jest produkcja żywności, następnie papieru i włókien. Racjonalnie pierwsze w kolejności są cele zaspokajające

ludzkie potrzeby, dopiero w ostatniej kolejności biomasa zostaje przeznaczona na cele energetyczne. Światowe zapotrzebowanie sektora wytwarzania energii na surowce energetyczne jest pokrywane w 12-14% z energetycznej konwersji biomasy, co daje w przeliczeniu ok. 50 EJ/rok [29].

Szacowana wartość potencjału energetycznego biopaliw w Polsce wynosi około 684,6 PJ/rok. Potencjał energetyczny biopaliw stałych szacuje się na 407,5 PJ, dla innych rodzajów biomasy wartość ta wynosi: biomasa rolnicza - 195 PJ, odpady sadownicze - 57,6 PJ, biomasa leśna - 101 PJ, odpady przemysłu drzewnego i meblarskiego - 53,9 PJ. Biomasa jest paliwem, które można łatwo uzyskać oraz przetworzyć. Technologie energetycznej konwersji biomasy są stosunkowo tanie, proste i bezawaryjne. W wyniku tych wszystkich aspektów zwłaszcza środowiskowego notowany jest ciągły wzrost posykiwania energii z biomasy przy wykorzystaniu różnych technologii [30].

2.2.2. Charakterystyka i rodzaje biomasy

Biomasa oraz energia w niej zawarta jest produktem reakcji fotosyntezy, która przebiega pod wpływem promieniowania słonecznego ($h\nu$). Biomasa to, głównie substancja organiczna pochodzenia roślinnego, bądź zwierzęcego. Biomasa roślinna składa się głównie z węglowodanów, skrobi i ligniny. Występuje ona pod zróżnicowaną postacią np.: drewno, słoma, osady ściekowe, odpady komunalne, rośliny energetyczne itp. [31].

Biomasa gromadzona jest głównie podczas procesów wytwarzania i przetwarzania produktów pochodzenia roślinnego, czego najprostszym przykładem jest słoma będąca odpadem produkcji zbożowej. Do biomasy zaliczamy również odpady pochodzenia zwierzęcego. Biomasa określa się rośliny uprawiane specjalnie na cele energetyczne (wierzba energetyczna, topola, miskantus). Może ona być przekształcana do postaci biogazu lub gazu pirolitycznego jako paliwa dla silników spalinowych i kotłów gazowych. Ważnym kierunkiem konwersji jest produkcja estrów kwasów tłuszczowych wytwarzanych w reakcji transestryfikacji, które są stosowane jako komponenty paliw do napędu silników pojazdów [32].

Biomasę możemy podzielić na kilka sposobów. Pierwszym z nich jest podział według pochodzenia:

- biomasa pochodzenia leśnego: najczęstszym rodzajem biomasy i głównym jej składnikiem występującym w naszych szerokościach geograficznych jest drewno,

pozyskiwane z lasów w postaci: drewna opałowego (grubego), drobnicy (gałęziówki) oraz innych leśnych odpadów (chrustu, ścinki, kory, czy igliwia drzewnego). Surowiec pozyskiwany bezpośrednio z wyrębu posiada jedną główną wadę, a mianowicie dużą zawartość wilgoci (40- 60%). Biomasa tego typu może również pochodzić z pielęgnacji przydrożnych drzew, parków i sadów. Biomasa odpadowa pochodząca z przemysłu drzewnego jest bardzo atrakcyjna z punktu widzenia jej energetycznego wykorzystania z powodu niskiej zawartości wilgoci. Surowcem są najczęściej odpady pochodzące z tartaków, zakładów meblarskich i przedsiębiorstw produkujących płyty wiórowe. Energetycznie wykorzystywane odpady z sektora przemysłowego mają najczęściej postać trocin, wiórów, odpadowych klocków drewna i pyłów. Ich wilgotność zależy od stosowanych procesów technologicznych i przeznaczenia drewna względem produktu końcowego [33].

- biomasa pochodzenia rolniczego: najczęstszym rodzajem biomasy są odpady i pozostałości poprodukcyjne rolnictwa oraz przemysłu przetwórstwa produktów rolniczych. Ważnym elementem tego typu biomasy jest surowiec pochodzący z upraw roślin energetycznych. Rośliny tego rodzaju nadają się do bezpośredniego spalania w kotłach energetycznych lub przetworzenia je w brykiety, pellety czy zrębki. Tak przetworzona biomasa może być spalana w bardziej skomplikowanych i zautomatyzowanych instalacjach. Uprawy roślin energetycznych mają wiele zalet m.in. niskie wymagania glebowe, co pozwala je uprawiać na glebach klasy V i VI oraz daje możliwość wykorzystania nieużytków rolnych. Rośliny energetyczne znakomicie się sprawdzają w uprawie na glebach zdegradowanych. Udział tych gleb w Polsce wynosi aż 20% i są to gleby, w których przekroczone są dopuszczalne w normie zawartości metali ciężkich. W polskiej gospodarce rolnej oraz towarzyszącym jej przemyśle przetwórczym obserwujemy problem nadwyżki produkcji wraz z współpowstającymi odpadami. Rozwiązaniem jest przeznaczenie tej nadwyżki wraz z odpadami, na cele energetyczne. Surowcami tej kategorii biomasy są głównie: słoma, buraki cukrowe, siano, rzepak, odchody zwierzęce, pozostałości po przetwórstwie owoców itp. Są one cenne z punktu widzenia wykorzystania energetycznego [34].
- biomasa odpadowa: do tego rodzaju biomasy zalicza się szereg surowców będących odpadem każdego rodzaju produkcji, samoistnej działalności przyrody lub człowieka. Do biomasy odpadowej zaliczmy odpady pochodzące z prac rolnych, hodowli bydła, prac leśnych. Biomasa tę, możemy podzielić na odpady suche np. (trociny) i na odpady mokre, które mogą stwarzać problem ich zagospodarowania. Odpady mokre ulegają

szybkiej biodegradacji np. (ścieki przemysłowe, czy odpady z hodowli zwierząt). Biomasa tego rodzaju posiada znaczny potencjał energetyczny. Wykorzystując ten potencjał, jednocześnie rozwiązujemy problem zagospodarowania odpadów [35].

Biomasa dzieli się również z uwagi na stopień jej przetworzenia:

- pierwotne surowce energetyczne: są to surowce nadające się do bezpośredniego wykorzystania energetycznego bez potrzeby wcześniejszego ich przetworzenia. Przykładem jest: drewno i słoma [36].
- przetworzone surowce energetyczne: są to surowce (produkty energetyczne), które powstają po przetworzeniu surowców pierwotnych, w celu poprawy ich wartości energetycznych i dostosowania do rodzaju instalacji pozyskującej energię. Przykładem jest: biogaz, etanol, metanol, estry oleju rzepakowego [36].

Biomasę przeznaczoną do energetycznego wykorzystania dzieli się najczęściej ze względu na stan jej skupienia (tabela 1):

Tabela 1. Podział biomasy ze względu na stan skupienia [37]

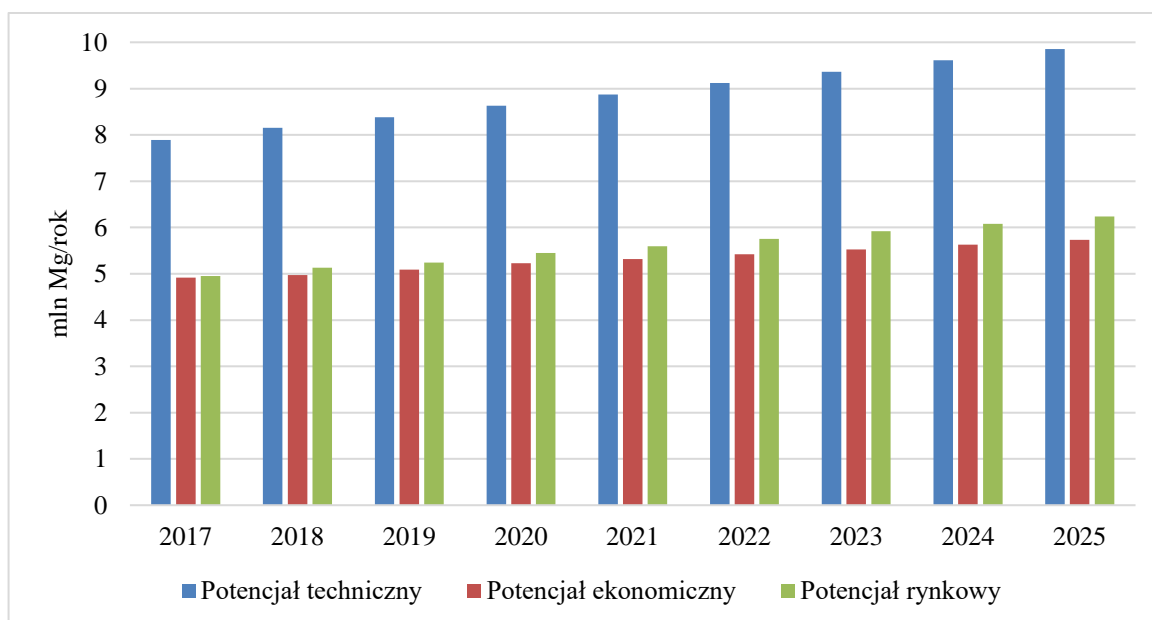
BIOMASA		
BIOPALIWA STAŁE	BIOPALIWA GAZOWE	BIOPALIWA CIEKŁE
<ul style="list-style-type: none"> - pozostałości z rolnictwa: słoma zbóż, rzepaku, siano, łąty - drewno opałowe: ścinki, kora, wióry, zrębki, trociny - odpady z produkcji zwierzęcej - osady ściekowe odwodnione - rośliny energetyczne drzewiaste i trawiaste 	<ul style="list-style-type: none"> - biogaz rolniczy z fermentacji gnojowicy i odpadów rolniczych - gaz drzewny - gaz wysypiskowy - gaz wysypiskowy z fermentacji odpadów komunalnych - biogaz z fermentacji osadów ściekowych - biogaz z fermentacji odpadów przetwórstwa spożywczego 	<ul style="list-style-type: none"> - biodiesel- olej rzepakowy - etanol - metanol - biooleje - oleje po smażeniu z placówek żywienia zbiorowego

Wykorzystanie energetyczne biomasy szczególnie odpadowej powoduje ograniczenie emisji metanu, który przy braku zagospodarowania trafiłby do atmosfery w wyniku procesu metanogenezy. Metan jest gazem o największym negatywnym wpływie na pogłębiający się efekt cieplarniany. Dlatego energetyczne wykorzystanie biomasy odpadowej stanowi potrójną korzyść, jaką jest zysk energii, ochrona środowiska i zagospodarowanie odpadów [37].

2.2.3. Potencjał biomasy w Polsce

Biomasowy potencjał Polski, można określić przy pomocy trzech składowych: potencjału teoretycznego, technicznego i ekonomicznego. Pierwszy z nich zawiera dane o ilości zasobów surowca biomasowego, lecz nie posiada znaczenia praktycznego. Potencjał techniczny obejmuje możliwości techniczne pozyskania biomasy i na tej podstawie zostaje określona realna ilość surowca mogąca być wykorzystana energetycznie. Potencjał ekonomiczny jest wartością zależną od ekonomicznej koniunktury i opłacalności pozyskania oraz energetycznego wykorzystania biomasy. Często wyznaczany zostaje również potencjał rynkowy, który określa ilość surowca znajdującego się na rynku (realnej możliwości nabycia surowca). Każdy rodzaj biomasy charakteryzuje się odmiennymi wskaźnikami potencjału głównie ze względu na jej pochodzenie [38].

Słoma stanowi największą część w ogólnej ilości biomasy produkowanej w Polsce. Jest to materiał odpadowy powstający w nadmiarze, który może być bezpośrednio lub pośrednio przeznaczony do energetycznego wykorzystania. Ze względu na stabilność tego surowca odpadowego sporządzono prognozę możliwości jego pozyskiwania na cele energetyczne z uwzględnieniem potencjału technicznego, ekonomicznego i rynkowego (rys. 3).

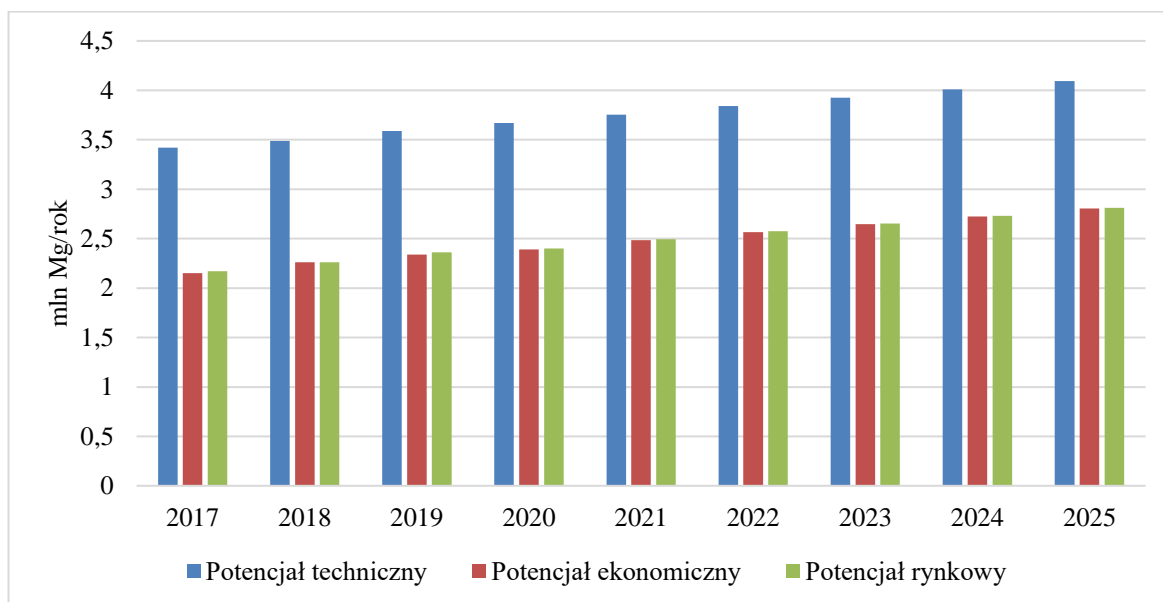


Rys. 3. Potencjał techniczny, ekonomiczny oraz rynkowy słomy pod względem energetycznego wykorzystania [39]

Potencjał techniczny obecnie wynosi 8,63 mln Mg, przy czym systematycznie wzrasta i przewiduje się, że w roku 2025 wyniesie 9,85 mln ton. Potencjał ekonomiczny w przyszłości ulegnie niewielkiemu wzrostowi, w roku 2020 wynosi 5,23 mln Mg, zaś

w roku 2025 ma wynieść 5,73 mln Mg. Jest to niewielki wzrost, biorąc pod uwagę okres pięcioletni. [40].

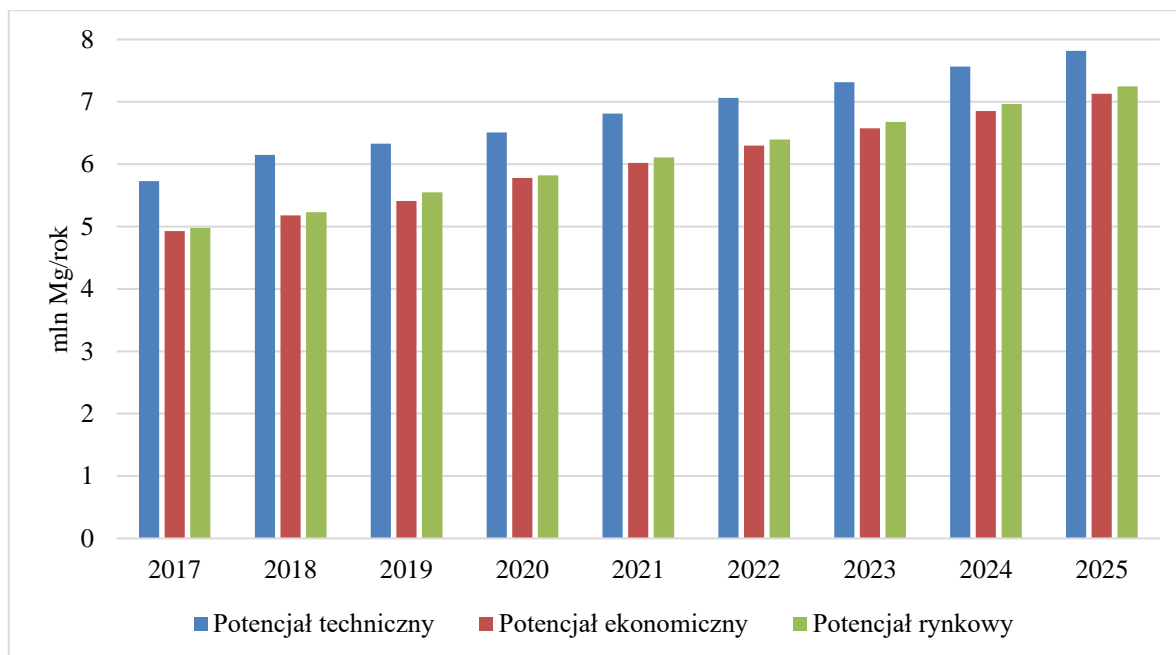
Dla biomasy pochodzącej z trwałych użytków zielonych (TUZ), zaprognozowano potencjał techniczny, rynkowy i ekonomiczny (rys. 4). Do tego rodzaju biomasy wlicza się również rośliny energetyczne, których plantacje obecnie są mało popularne w Polsce.



Rys. 4. Potencjał ekonomiczny i rynkowy biomasy pochodzącej z trwałych użytków zielonych pod względem energetycznego wykorzystania [39]

W latach 2020-2025 potencjał techniczny TUZ zaliczy niewielki wzrost z wartości 3,67 mln Mg s.m. do 4,09 mln Mg s.m.. Wartości prognozy potencjału ekonomicznego są porównywalne z wartościami potencjału rynkowego. W roku 2020 wynoszą one ok. 2,39 mln Mg, a prognoza w roku 2025 wynosi ok. 2,8 mln Mg [41].

W Polsce biomasa pochodzenia leśnego pochodzi z dwóch źródeł, którymi są lasy państwowe (ok. 82% ogólnej powierzchni lasów) oraz zalesione tereny prywatne. Według GUS całkowita powierzchnia terenów zalesionych w Polsce wynosi ok. 9,2 mln ha. Biomasa pochodząca z obszarów leśnych jest głównym rodzajem paliwa energetycznego przeznaczonego na cele grzewcze w sektorze komunalno-bytowym. Zintegrowana polityka leśna prowadzi do stopniowego wzrostu zalesiania, odwzorowuje to prognoza potencjału biomasy pochodzenia leśnego (rys.5).



Rys. 5. Potencjał ekonomiczny i rynkowy biomasy pochodzenia leśnego pod względem energetycznego wykorzystania [39]

Możliwości techniczne pozyskania biomasy z terenów leśnych w roku 2020, są na poziomie 6,51 mln Mg. Prognozowana w roku 2025 wynosi 7,81 mln Mg. Dla tego samego okresu potencjał ekonomiczny wzrośnie z 5,71 mln Mg do 7,1 mln Mg. Potencjał rynkowy lat 2020 do 2025 wzrośnie z 5,82 mln Mg do 7,24 mln Mg [42].

Zgodnie z przedstawionymi prognozami Polska posiada duży potencjał rynkowy biomasy. Stanowi to fundament do oparcia sektora energetyczno-ciepłowniczego domostw i mieszkań o bardziej ekologiczną energię pozyskiwaną z biomasy. W dalszym ciągu należy rozwijać uprawę roślin energetycznych, które mogą stanowić znaczne źródło biomasy przeznaczanej na cele energetyczne. Rozwój polskiej gospodarki biomasowej może przynieść szereg korzyści społeczno-ekonomicznych.

2.2.4. Czynniki determinujące wzrost znaczenia biomasy w ogrzewnictwie domów jednorodzinnych

Szacuje się, że obecnie w Polsce do ogrzewania domów jedno rodzinnych wykorzystuje się $1,4 \cdot 10^{11}$ MJ energii pochodzącej z biomasy. Wartość ta z roku na rok rośnie. Obecny trend odchodzenia od najpopularniejszego surowca energetycznego, jakim jest węgiel, sprzyja rozwojowi technik wytwarzania energii z biomasy [43]. Rynek producentów kotłów biomasowych w Polsce stale się rozrasta, co jest wynikiem podwajającej się z każdym rokiem ilości sprzedawanych kotłów biomasowych. Perspektywę rozwoju tego sektora

wspiera nowelizacja warunków technicznych (WT 2021) nowo budowanych budynków, która wejdzie w życie w 2021 roku. Przepisy te obniżą wartość zapotrzebowania energetycznego budynku z 95 kWh/m²·rok do 70 kWh/m²·rok. Najważniejszym parametrem brany pod uwagę będzie zapotrzebowanie budynku na energię pierwotną. Dla każdego budynku będzie on wyznaczany indywidualnie i zależeć będzie od przelicznika, który preferuje pozyskanie energii cieplnej z odnawialnych źródeł. Dla budynku, którego źródłem ciepła jest instalacja oparta o kocioł biomasowy przelicznik EP będzie wynosił 0,2 natomiast dla tego samego budynku, lecz z ogrzewaniem elektrycznym współczynnik ten będzie miał wartość 3,0. Sprawia to, że liczy się nie tylko całkowita zużyta energia, ale i źródło jej pozyskania [44]. Wytwarzanie ciepła z biomasy będzie tańszym rozwiązaniem niż jej odpowiedniki bazujące na innym źródle OZE. Taka sytuacja prowadzi do dalszego dynamicznego rozwoju technologii wytwarzania ciepła z biomasy ze względu na jej pozytywne aspekty ekonomiczno-środowiskowe [45].

2.3. Energetyczne wykorzystanie biomasy poprzez spalanie i współspalanie w kotłach małej mocy

2.3.1. Surowce energetyczne najczęściej wykorzystywane w kotłach małej mocy

Najpopularniejszymi paliwami stałymi wykorzystywanymi do produkcji energii są węgiel, biomasa i odpady komunalne. Węgiel kamienny w porównaniu z biomasą i odpadami komunalnymi charakteryzuje się wysokim stosunkiem atomowym C/H, który wynosi ok. 1. Charakteryzuje się on wysoką wartością ciepła spalania, niską zawartością popiołu i umiarkowaną zawartością części lotnych (ok. 20%) [46]. Węgiel ulega procesowi spalania w zakresie temperatur 315-615°C [47]. Skład chemiczny zbliżony jest do biomasy, z której powstał podczas długotrwałego procesu wygrzewania w warunkach beztlenowych pod dużym ciśnieniem. W materiale tym największą procentową zawartość stanowią pierwiastek węgla, tlenu i wodoru. Mniejszy jest w nim udział azotu i siarki. Pierwiastki główne takie jak: Al, Ca, Hg, Fe, Mg, K, Si, Na oraz pierwiastki śladowe Cr, Cd, Be, Pb występują w formie materiału organicznego lub nieorganicznego. Specyficzny proces formowania się złożów węglowych spowodował redukcję zawartości tlenu i wodoru. Część jonów metali, które łatwo ulegają rozpuszczeniu w wodzie, została wypłukana ze struktury tworzącego się osadu w pierwszych etapach procesu powstawania pokładów węgla. Zawartość pozostałych metali wzrosła na skutek procesu akumulacji [48].

Biomasa nazywamy wszystkie materiały organiczne i nieorganiczne, które powstały w procesach biologicznych w tym samym okresie, tj. rośliny energetyczne, drewno, odpady rolnicze, rośliny trawiaste, odpady z przemysłu drzewnego i meblarskiego (bez zawartości klejów i oklein), wytloki, makuchy i resztki żywności. Materiał biomasowy w porównaniu z innymi popularnymi paliwami stałymi posiada niski stosunek C/H, niską wartość ciepła spalania oraz wysoką zawartość części lotnych (powyżej 70%) [49-50]. Duża zawartość części lotnych wpływa na wysoką reaktywność biomasy. Dzięki temu stałe paliwa biomasowe ulegają procesom energetycznej konwersji w niższych temperaturach. W zakresie temperatury 200-360°C około 80% masy paliwa zostaje odgazowana i ulega spalaniu. Pozostałość stała (ok. 20%) spala się w zakresie temperatur 360-490°C [51]. Biomasa pochodzenia drzewnego zbudowana jest głównie z celulozy, hemicelulozy i ligniny [52]. Wśród paliw biomasowych najczęściej wykorzystywanych w ogrzewnictwie znajduje się drewno oraz coraz bardziej popularny pellet drzewny. Popularność pelletu wynika z możliwości ujednoczenia właściwości fizycznych paliwa, co umożliwia pełne zautomatyzowanie procesu spalania [53]. Dzięki procesowi kompaktowania biomasa zmniejsza swoją objętość fizyczną. Tak przetworzona biomasa nie traci energii w niej zawartej, więc dla sprasowanego paliwa gęstość energetyczna jest wyższa [54]. Wymiary pelletu oraz jego wytrzymałość mechaniczna pozwalają na zautomatyzowanie procesu podawania paliwa do kotła, niezależnie od mocy instalacji. Materiał, który został źle spelletowany będzie posiadał dużą frakcję rozkruszu. Taka sytuacja wpływa bezpośrednio na zwiększenie emisji pyłów. Nadmierne zapylenie biomasowe w miejscach pracy instalacji, szczególnie w zamkniętej przestrzeni może prowadzić do wybuchów i pożarów [55]. Ograniczony dostęp drewna, które można przeznaczyć do produkcji pelletów prowadzi do zastępowania go innymi surowcami. Materiały, którymi zastępuje się drewno, muszą posiadać zbliżone właściwości fizykochemiczne oraz charakteryzować się lokalną dostępnością. Odpowiednio dobrany materiał może stanowić podstawę produkcji nowego pelletu w 100% lub może stanowić domieszkę do pelletu drzewnego. Dotyczy to głównie odpadowej biomasy rolniczej, odpadów przemysłu przetwórstwa płodów rolnych oraz odpadów z przemysłu drzewnego. Niektóre rodzaje biomasy jak np. słoma problematyczne do wykorzystania przez dużą energetykę mogą z powodzeniem stanowić podstawowe paliwo w kotłach małej mocy [56].

Obecnie nie prowadzi się na szeroką skalę energetycznego wykorzystania odpadów komunalnych (przy pomocy procesów spalania). Odpady te mimo dużej zawartości w nich

m.in. drewna, tekstyliów czy tworzyw sztucznych zawierają również znaczną część składników niepalnych (szkło, metale). Podczas nieodpowiednio prowadzonego procesu spalania powstają liczne toksyczne związki. Zróżnicowany skład odpadów oraz duża zawartość wilgoci powodują problemy techniczne z ich energetycznym wykorzystaniem. Dlatego są one spalane wyłącznie w instalacjach utylizujących odpady, które nie emitują szkodliwych substancji do atmosfery, a ich praca nastawiona jest na zmniejszanie objętości odpadów, a nie na ich energetyczne wykorzystanie [46].

2.4. Metody energetycznej konwersji biomasowych paliw stałych

Wszystkie biomasowe paliwa stałe można poddać różnym metodom konwersji m.in. procesom spalania, współspalania, zgazowania, pirolizy, fermentacji metanowej oraz przekształceniu do paliw ciekłych. Podstawowym kryterium przy wyborze metody jest zawartość wilgoci w paliwie. Biomasa, która posiada niską zawartość wilgoci, poddawana jest procesom termochemicznej konwersji energetycznej (w trakcie procesu odparowywana jest cała wilgoć z paliwa). Paliwa biomasowe o wysokiej zawartości wilgoci poddaje się procesom, które mogą przebiegać w niższej temperaturze (brak potrzeby odparowania wilgoci), tj. między innymi fermentacji metanowej [57].

2.4.1. Spalanie biomasy

Spalanie jest to złożony proces składający się z reakcji następczych, które przebiegają w fazie gazowej oraz na powierzchni ciał stałych. Podczas wzrostu temperatury zachodzą kolejno procesy suszenia, odgazowania, zgazowania, spalania części lotnych i spalania pozostałości stałej [58]. Ciepło docierające do paliwa powoduje jego hydrolizę, utlenianie, dehydratację i pirolizę [59]. W wyższych temperaturach zachodzi wydzielanie pary wodnej, dwutlenku węgla, lekkich gazów alifatycznych, substancji smolistych oraz wysokoreaktywnych pozostałości węglowych. Na skład części lotnych w głównej mierze ma wpływ rodzaj paliwa i maksymalna temperatura zapłonu. Reszta czynników takich jak: szybkość nagrzewania, ciśnienie i rozdrobnienie paliwa oddziałuje w mniejszym stopniu [48]. Proces właściwego spalania występuje dopiero po przekroczeniu temperatury zapłonu części lotnych i substancji smolistych. Wartość opałowa paliwa dla samo podtrzymującego się spalania wynosi 6,8 MJ/kg. Produkty rozpadu substancji żywicznych (celulozy, hemicelulozy i ligniny) ulegają całkowitemu lub częściowemu spalaniu. W ten sposób powstaje dodatkowe ciepło, które jest przyczyną wtórnego rozkładu karbonizatu i smółek. W tym czasie uwalniany jest CO, CO₂, CH₄ i H₂ oraz lekkie związki zawierające azot.

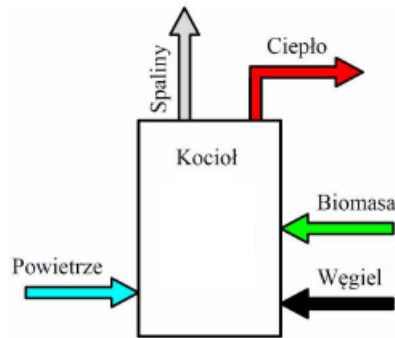
Pozostałość stałą w tym procesie stanowi koks. Udział poszczególnych etapów procesu spalania oraz czas ich trwania determinują właściwości fizykochemiczne paliw biomasowych [49].

Na przebieg procesu spalania biomasy stałej największy wpływ ma zawartość w niej wilgoci. Dobrze spalające się paliwa biomasowe powinny zawierać wilgoć w przedziale 15-30%. Poniżej tego zakresu spalanie biomasy przebiega w bardzo intensywny sposób. W wyniku tego powstają ograniczenia dyfuzyjne w dostępie tlenu. W przypadku gdy zawartość wilgoci biomasy przekracza 30% duża część energii procesu zużywana jest do jej odparowywania. W wyniku tego obniża się temperatura spalania, co stwarza prawdopodobieństwo emisji niedopalonych cząstek [52].

2.4.2. Współspalanie biomasy z węglem

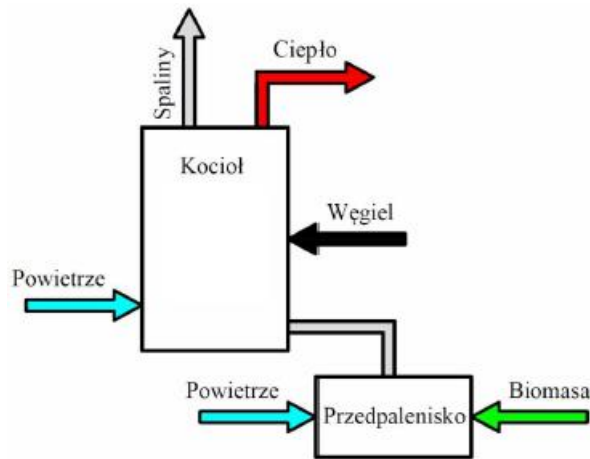
Współspalanie najczęściej stosowane jest w elektrociepłowniach i elektrowniach. W sektorze ogrzewnictwa domów jednorodzinnych współspalanie prowadzone jest wyłącznie w celu kompensacji chwilowych niekorzystnych parametrów paliwa biomasowego. Najczęściej stosowanym paliwem w procesach współspalania z biomasą jest węgiel kamienny. W ciepłownictwie zawodowym węgiel pełni funkcję paliwa podstawowego i ze względu na swoje stałe właściwości energetyczne, jest on w stanie wpływać na często zmieniające się parametry fizykochemiczne biomasy. Dzięki temu unika się destabilizacji pracy i eksploatacji kotła. Stosunek mieszanki biomasy do węgla zależy m.in. od właściwości fizykochemicznych paliw, parametrów kotła, sposobu podawania biomasy oraz techniki spalania paliwa w kotle [60].

Proces współspalania może być prowadzony w kilku wariantach. Pierwszym z nich jest współspalanie bezpośrednie (rys. 6), które zachodzi w przypadku, gdy podczas spalania zachodzącego komorze doprowadzane jest osobno paliwo węglowe i biomasowe lub, gdy do komory paleniskowej trafia już gotowa mieszanka węgla i biomasy (zmieszane paliwo wtórne) [61].



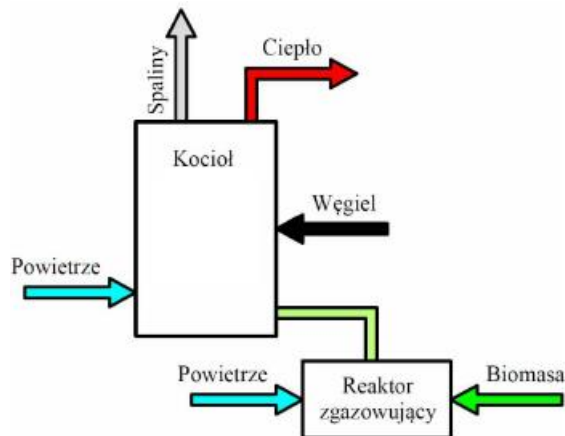
Rys. 6. Przykładowy model współspalania biomasy i węgla w układzie bezpośrednim na podstawie [62]

Drugim wariantem jest współspalanie pośrednie, które zachodzi w dwóch przypadkach. Pierwszym jest spalanie biomasy czy biogazu w przedpalenisku (rys.7), gdzie entalpia spalin jest wykorzystywana w komorze spalin zabudowanej elementami grzejnymi, bądź, jako czynnik bezpośrednio grzejny w wymiennikach ciepłowniczych.



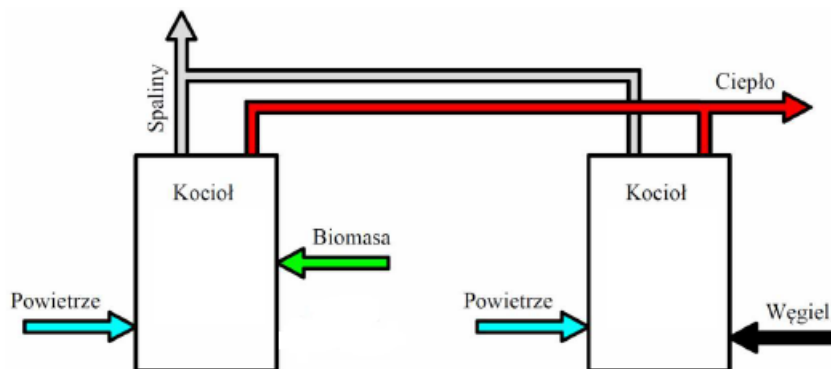
Rys. 7. Przykładowy model współspalania pośredniego biomasy i węgla z przedpaleniskiem na podstawie [62]

Drugim przypadkiem jest zgazowanie (rys. 8), piroliza biomasy zachodząca w gazogeneratorze, skąd wyprodukowany gaz trafia najczęściej do komory spalania kotła, w której spalany jest przy pomocy palników gazowych [63].



Rys. 8. Przykładowy model współspalania węgla i biomasy poprzedzonego zgazowaniem na podstawie [62]

Trzecim wariantem jest współspalanie w układzie równoległym (rys. 9). Zachodzi ono w przypadku, kiedy paliwo konwencjonalne np. węgiel oraz paliwo biomasowe są spalane w osobnych komorach spalania. Do tego rodzaju współspalania zalicza się również, układ hybrydowy. Polega on na spalaniu w oddzielnych komorach paliwa konwencjonalnego i biomasy, w układzie kolektora zbiorczego [64].



Rys. 9. Przykładowy model współspalania hybrydowego biomasy i węgla na podstawie [62]

Współspalanie paliw konwencjonalnych z biomasą charakteryzuje się mniejszą emisją zanieczyszczeń, niż ich sumaryczna ilość powstała w układach niezależnych. Tlen znajdujący się w strukturze biomasy wykazuje większą reaktywność w stosunku do tlenu zawartego w powietrzu. W takim układzie proces spalania jest pełniejszy, co rzutuje na redukcję emisji tlenków węgla (CO) i węglowodorów (HC). Biomasa w mieszanice z węglem powoduje obniżenie temperatury spalania, zmniejszając przy tym emisję tlenków azotu (NO_x). Powstający w trakcie współspalania biomasy reaktywny koks jest reduktorem w stosunku do części powstałych tlenków azotu [65]. Paliwa biomasowe posiadają niską zawartość azotu i siarki w porównaniu z węglem. Natomiast emisja SO₂ i NO_x z procesów współspalania jest wyraźnie niższa od emisji powstałej ze spalania paliwa

konwencjonalnego. Zamknięty cykl węglowy biomasy powoduje w przypadku współspalania zmniejszenie emisji dwutlenku węgla do atmosfery o tą ilość, która została pobrana przez roślinność takiej wegetacji [66].

Niekorzystny wpływ na instalację kotłową spalającą biomasę ma duża zawartość chloru, potasu i fosforu. Pierwiastki te wpływają na intensywność korozji, spiekania popiołu, powstawania depozytów na powierzchniach wymiany ciepła, zaś w kotłach fluidalnych doprowadzają do aglomeracji złoża fluidalnego. Wszystkie negatywne zjawiska mogą być wyeliminowane poprzez różne zabiegi techniczne m.in. zastosowanie sorbentów np. haloizytu [67].

2.4.3. Zgazowanie

Zgazowaniem nazywamy cykl procesów zachodzących podczas ogrzewania materiału biomasowego w warunkach częściowo utleniających (suszenie, piroliza, częściowe utlenienie) [68]. Temperatura procesu powinna mieścić się w zakresie 750-900°C. Głównym produktem jest gaz bogaty w wodór i tlenek węgla. W powstałym gazie znajdują się również mniejsze ilości metanu, dwutlenku węgla, azotu i innych składników [69]. Zgazowanie jest sposobem konwersji problematycznych surowców zawierających pierwiastkowy węgiel do gazu o takiej wartości opałowej, która umożliwia jego energetyczne wykorzystanie [70].

Kontrola procesu zgazowania odbywa się poprzez dobór odpowiednich warunków hydrodynamicznych czynnika zgazowującego oraz parametrów technologicznych (temperatury i ciśnienia). W zależności od przeznaczenia gazu dobierany jest czynnik zgazowujący, którym może być m.in. powietrze, para wodna lub gazy zawierające dwutlenek węgla [71, 72]. Wybrany czynnik zgazowujący ma zasadniczy wpływ na skład otrzymanego gazu syntezowego. Zgazowując materiał węglonośny w powietrzu, uzyskuje się gaz generatorowy, który cechuje się wysoką zawartością w nim azotu w odniesieniu do gazów syntezowych, otrzymanych z procesu, gdzie czynnikiem zgazowującym był tlen lub mieszanina tlenu i powietrza [73].

Najczęściej stosowanymi surowcami w instalacjach zgazowania są: węgiel kamienny, brunatny, biomasa i odpady. Głównym problemem technologii zgazowania są powstające smółki składające się z mieszanin wielkocząsteczkowych węglowodorów o skomplikowanej budowie. Zanieczyszczenia te są przyczyną zatykania filtrów i przewodów instalacji [74]. Problem ten próbowano rozwiązać m.in. poprzez wprowadzenie do złoża fluidalnego

katalizatora Ni/ γ -Al₂O₃ [75]. Zgazowanie i spalanie powstałego gazu w porównaniu ze spalaniem tradycyjnym emituje mniej zanieczyszczeń powietrza, zwłaszcza SO₂, NO_x i cząstek stałych [76].

2.4.4. Piroliza

Piroliza jest procesem polegającym na termicznym rozkładzie materii w atmosferze inertej [77]. Proces ten można prowadzić w dwóch zakresach temperatury 300-800°C dla pirolizy niskotemperaturowej oraz 800-1300°C dla pirolizy wysokotemperaturowej. O przebiegu procesu decyduje struktura chemiczna paliwa biomasowego, rozmiar cząstek paliwa, szybkość nagrzewania, temperatura, czas wygrzewania, ciśnienie i rodzaj zastosowanego reaktora [78].

Podczas trwania procesu pirolizy zachodzą reakcje dehydratacji, depolimeryzacji, izomeryzacji, aromatyzacji, dekarboksylacji i zwęglania. Cały proces można podzielić na trzy etapy: odparowanie wilgoci niezwiązanej, rozpad pierwotny i reakcje wtórne (kraking i wtórna polimeryzacja). Struktura biomasy ulega rozkładowi w zakresie temperatury 200-400°C. Przy wyższych temperaturach zachodzą reakcje wtórne [79].

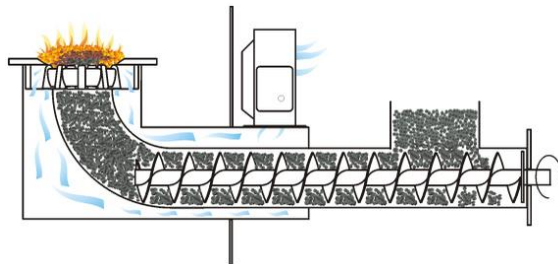
Produktami końcowymi pirolizy są stałe pozostałości, olej pirolityczny i gaz pirolityczny. Ilość poszczególnych produktów zdeterminowana jest przez dobór warunków prowadzenia procesu [79].

2.5. Kotły małej mocy zasilane biomasą

W celu uzyskania ciepła z biomasy należy poddać ją procesowi spalania w kotle biomasowym. Proces ten może być prowadzony na kilka różnych sposobów w zależności od rodzaju i budowy kotła. Urządzenia spalające biomasę stałą dzielimy na konstrukcje z załadunkiem ręcznym (tzw. kotły wsadowe) oraz konstrukcje zautomatyzowane wyposażone w zasobnik i podajnik paliwa. Urządzenia zautomatyzowane możemy podzielić pod kątem zastosowanego palnika oraz sposobów, w jaki paliwo podawane jest do komory spalania. W ten sposób można wyróżnić kotły retortowe, kotły z palnikiem szufladowym, kotły z palnikiem wrzutowym i kotły z palnikiem tubowym (cygarowym) [80].

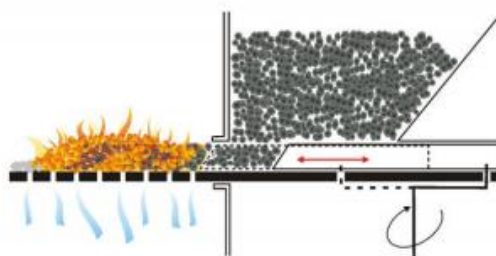
Kotły z palnikiem retortowym (rys. 10) to popularne urządzenia do wytwarzania energii cieplnej w sektorze komunalno-bytowym. Rozwiązanie to pozwala na pełną automatyzację procesu. Sprawność kotła retortowego wynosi ok. 85%. W tego typu palnikach spalany jest głównie pellet biomasowy, z którego powstaje niewielka ilość popiołu. Paliwo przy pomocy

podajnika ślimakowego doprowadzane jest od spodu do retorty, gdzie w sposób ciągły wypychane jest do żaroodpornego tygla, w którym następuje proces spalania. Spalanie zachodzi na powierzchni powstałego kopca pelletowego. Spalanie biomasy w kotłach retortowych pozwala na dopalenie większości składników palnych w paliwie, powodując zmniejszenie straty kominowej oraz redukcję zanieczyszczeń opuszczających kocioł [81].



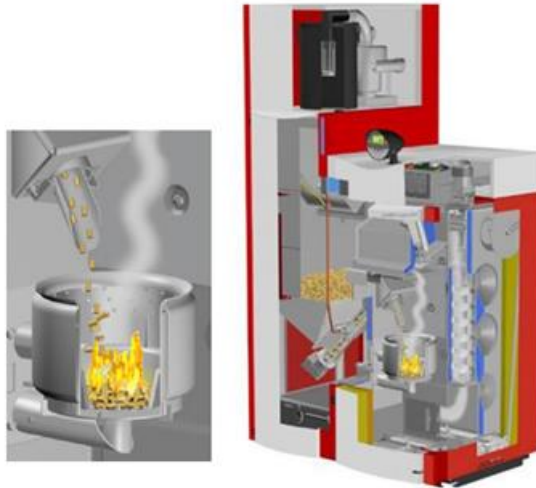
Rys. 10. Widok palnika retortowego z podajnikiem ślimakowym [82]

Kotły z palnikiem szufladowym (rys. 11) spalają paliwo, które podawane jest przy pomocy tłoka wypychającego dawkę paliwa ze zbiornika na ruszt paleniska. Każdy ruch tłoka powoduje jednocześnie podanie paliwa i odzuzłanie paleniska. Sprawność tego rodzaju kotłów wynosi ok. 88%. Konstrukcja palnika szufladowego ma istotną wadę, jaką jest podatność na spiekanie w nim żużla w zależności od podawanego paliwa [83].



Rys. 11. Widok komory paleniskowej z palnikiem szufladowym (tłokowym) [82]

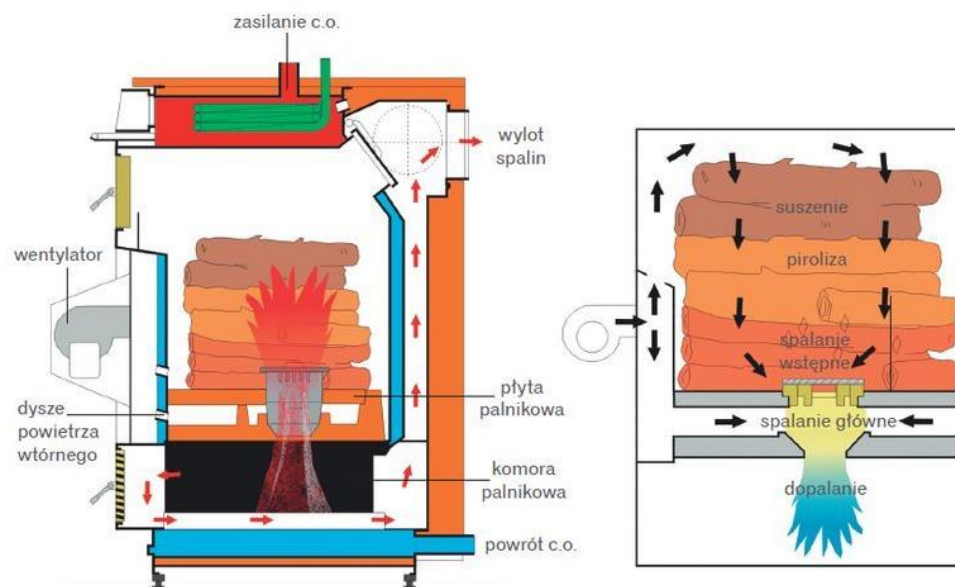
W kotle z palnikiem wrzutowym (rys. 12) paliwo transportowane jest przy pomocy podajnika ślimakowego, a następnie rynną zasypową dawkowane od góry do tygla. Pellet ulega niemal natychmiastowemu spalaniu. Dzieje się tak, ze względu na małą masę podawanego paliwa, która jest dawkowana co kilka lub kilkanaście sekund. Konstrukcje kotłowe tego rodzaju posiadają automatyczny system usuwania żużla. Główną wadą tego typu urządzeń jest duża liczba elementów ruchomych w komorze spalania, co może powodować częste awarie [84].



Rys. 12. Widok kotła z palnikiem wrzutowym [82]

Kotły z palnikiem tubowym (cygarowym) są przeznaczone do spalania wysokiej jakości pelletu o małych rozmiarach (do 10 mm). Urządzenia te mogą być zasilane trocinami, wiórami drzewnymi oraz ziarnami zbóż. Pod względem działania urządzenia te przypominają palniki olejowe. Do palnika paliwo dostarczane jest w niewielkiej dawce, gdzie ulega szybkiemu spalaniu w długim intensywnym płomieniu (dzięki wentylatorowi nadmuchowemu). Palniki tubowe (cygarowe) są najczęściej wykorzystywane przy modernizacji i przebudowie tradycyjnych kotłów (np. węglowych). Palnik jest instalowany w otworze znajdującym się w kotle. Wraz z palnikiem instalowany jest system sterowania i podawania paliwa z zasobnika [85].

Kotły zgazowujące (rys. 13) zyskują coraz większą popularność wśród urządzeń wytwarzających ciepło. Urządzenia te charakteryzują się dłuższym czasem pomiędzy uzupełnieniami paliwa niż tradycyjne kotły. Proces spalania w pierwszej fazie odbywa się przy niedoborze tlenu $\lambda < 1$, w monecie wydzielany jest tzw. gaz drzewny, którego głównym składnikiem jest metan. Kolejnym etapem jest spalanie gazu oraz innych produktów gazyfikacji powstałych w nadmiarze powietrza. Sprawność konstrukcji tego rodzaju dochodzi do 85%. Główną wadą tych urządzeń jest konieczność stosowania paliwa o bardzo dobrej jakości (o niskiej zawartości wilgoci) [86].



Rys. 13. Widok kotła zgazowującego biomasę [82]

Obecnie najmniej popularnym rozwiązaniem w sektorze komunalno-bytowym są kotły wsadowe. Ich nazwa pochodzi od jednorazowego załadunku paliwa do komory spalania. Praca kotła trwa aż do wypalenia całego wsadu, po czym dokonuje się kolejnego załadunku. Najczęściej spotykane konstrukcje dedykowane są spalaniu słomy (rys. 14) w postaci kostek lub całych balotów. Proces spalania jest zautomatyzowany, więc obsługa ogranicza się tylko do załadunku paliwa. Kotły wsadowe posiadają zazwyczaj dwuciągowy układ odprowadzania spalin, który umożliwia uzyskanie dużej sprawności oraz niskiej emisji zanieczyszczeń. Kotły tego typu można podzielić na konstrukcje przepływowe, przeciwpływowe oraz konstrukcje ze spalaniem cygarowym. Sprawność takich konstrukcji dochodzi do 75%. Głównymi wadami tego rodzaju urządzeń są problemy ze składowaniem paliwa, jego załadunkiem oraz koniecznością połączenia kotła z tzw. zbiornikiem akumulacyjnym. Zadaniem zbiornika akumulacyjnego jest gromadzenie ciepła podczas pracy kotła i zapewnienie możliwości ogrzewania podczas jego załadunku i rozpalania [87].



Rys. 14. Widok kotła wsadowego opalanego słomą [82]

2.6. Rolnicze wykorzystanie popiołów pochodzących ze spalania biomasy

Podczas procesu spalania biomasy powstaje popiół, w którym znajdują się składniki odżywcze. Popioły lotne znajdują zastosowanie w rolnictwie jako nawozy. Podczas nawożenia popiołami zawarte w nich składniki odżywcze wracają do gleby. Najpopularniejszymi miejscami recyklingu popiołów pochodzących ze spalania biomasy są plantacje leśne i energetyczne. Prawie wszystkie składniki odżywcze, które zostały zebrane wraz z roślinnością, są skoncentrowane w popiołach. Stosowanie popiołów biomasowych jako nawozów poprawia równowagę składników odżywczych w glebie i dostarcza niezbędnych pierwiastków m.in. C, Ca, K, N, S, Mg, Cl. Stosowanie popiołów zapewnia również uzyskanie alkalicznego pH w glebie, co sprzyja aktywności biologicznej. Dzięki stosowaniu tego rodzaju nawozu uzyskujemy lepszą teksturę gleby oraz większą zdolność zatrzymywania wody [88].

Poszczególne właściwości i przydatność popiołu do rolniczego wykorzystania zależy głównie od rodzaju spalanej biomasy. Popiół powstały ze spalania pelletów drzewnych zawiera głównie Ca i Mg, dla porównania popioły powstałe podczas energetycznego wykorzystania odpadów rolniczych są bogate w fosfor i potas. Ważnym składnikiem odżywczym, którym może występować w popiołach, jest siarka [89].

Bezpośrednie stosowanie popiołów powoduje, że potas jest łatwo ługowany, co umożliwia roślinom jego szybkie wykorzystanie. Fosfor znajdujący się w popiołach jest często w postaci nierozpuszczalnej i wymaga długiego czasu (do 20 lat), zanim stanie się w pełni dostępny dla roślin. Właściwość ta jest szczególnie przydatna w gospodarce leśnej [90].

Popioły pochodzące ze spalania biomasy leśnej zawierają duże ilości potasu i fosforu. Rekomendowane są do stosowania w celu poprawy jakości gleby. Popioły powstałe ze spalania kory drzewnej zawierają głównie wapń i magnez. Wykorzystuje się je głównie do zrównoważenia pH gleby. Stosowanie nawozów w postaci popiołów poprawia plonowanie roślin uprawnych oraz wspomaga utrzymanie odpowiedniej równowagi pierwiastkowej w ziarnach [91].

Popioły denne pochodzące ze spalania biomasy mogą korzystnie modyfikować właściwości fizyczne gleby. Popioły tego rodzaju mogą stanowić źródło niezbędnych dla roślin składników pokarmowych. Rekomendowanym miejscem stosowania są gleby kwaśne, gdyż popioły denne charakteryzują się silnie alkalicznym pH (ok. 12) [92].

2.7. Emisja zanieczyszczeń powstałych podczas procesów spalania biomasy

Zanieczyszczeniem powietrza określa się każdą substancję, która może być szkodliwa dla ludzi, zwierząt i roślin [5]. Istotny wpływ na emisję zanieczyszczeń pochodzących ze spalania biomasy ma skala prowadzonego procesu, rodzaj i właściwości użytego paliwa [65]. Podczas realizacji procesu spalania pojawiają się produkty niecałkowitego spalania oraz produkty związane ściślej z właściwościami fizykochemicznymi paliwa, niż warunkami procesu spalania [49].

Do produktów niepełnego spalania wchodzi tlenek węgla, węglowodory, smółki, węglowodory aromatyczne oraz cząstki niedopalonego paliwa. Substancje te powstają zwykle w wyniku zbyt niskiej temperatury spalania, niedostatecznego wymieszania cząstek paliwa z powietrzem lub zbyt krótkiego czasu przebywania reagentów w strefie wysokich temperatur. Spalanie bezpłomieniowe o temperaturze nieprzekraczającej 300°C prowadzi do wydzielania z paliwa pary wodnej i części lotnych. W wyższych temperaturach (spalaniu płomieniowym) zachodzi piroliza, rozpad wiązań (dysocjacja), tworzenie smółek i części lotnych [52]. Zazwyczaj niższe emisje szkodliwych substancji zawartych w spalinach uzyskuje się podczas spalania realizowanego z wyższą wydajnością [49].

Kolejną grupę produktów spalania tworzą związki, których powstanie nie jest związane z niepełnym przebiegiem procesu spalania. Ich emisja związana jest głównie ze składem chemicznym i fizycznymi właściwościami paliwa. W tym przypadku na zawartość szkodliwych substancji w spalinach mniejszy wpływ ma stechiometria i warunki procesu. W wyniku procesu spalania emitowane są cząstki stałe, tlenki azotu, siarki, chlorowódor oraz metale ciężkie [5, 49].

2.7.1. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) należą do grupy węglowodorów zbudowanych z (4-7) skondensowanych pierścieni aromatycznych. Budowa chemiczna WWA wpływa w dużym stopniu na ich właściwości. Niewielka ich część jest całkowicie nietoksyczna, lecz reszta wykazuje właściwości silnie toksyczne, mutagenne i kancerogenne [49]. Związki te powstają podczas niepełnego procesu spalania jako fragmenty niedopalonego paliwa lub produkty pirolizy, cyklizacji łańcuchów węglowych i kondensacji rodnikowej [93]. Biomasa zawiera mniejszą ilość pierścieni aromatycznych, dlatego dla niej głównym mechanizmem tworzenia WWA jest piroliza i synteza wtórna.

Stopień zmian w strukturze produktów spalania zależy od temperatury uzyskanej w trakcie procesu [94].

2.7.2. Dioksyne

Dioksyne to grupa związków chemicznych, która zawiera polichlorowane dibenzofurany (PCDFs) i polichlorowane dibenzo-p-dioksyne (PCDDs). Są to chlorowane związki organiczne zbudowane z dwóch pierścieni aromatycznych, które są połączone ze sobą jednym lub dwoma atomami tlenu. Czasami do grupy dioksyn zalicza się również grupę 209 polichlorowanych bifenyli (PCBs) [95]. W zależności od budowy związku te wykazują wysoką toksyczność oraz właściwości mutagenne i kancerogenne [95]. Aby porównać toksyczność, między tego typu związkami wykorzystuje się wskaźnik TEQ. Opiera się on na porównaniu toksyczności z najbardziej toksycznym związkiem zaliczanym do grupy dioksyn (2, 3, 7, 8- tetrachlorodibenzodioksyną).

Dioksyne mają zdolność wbudowywania się w struktury organizmów żywych (bioakumulacji). Największe ilości dioksyn powstają w zakresie temperatury 500-800°C fazy gazowej. Związki te powstają również w reakcjach heterogenicznych, które przebiegają z dużą wydajnością w zakresie temperatury 200-450°C [96-97].

2.7.3. Tlenek węgla

Tlenek węgla jest produktem niepełnego spalania paliw węglowodorowych. Zawartość tlenu węgla w spalinach jest podstawowym, choć niejednoznacznym punktem odniesienia w ocenie poprawności przebiegu procesu spalania. Przyczyną powstawania dużych ilości CO jest niewystarczający nadmiar powietrza, zbyt krótki czas kontaktu reagentów w strefie wysokiej temperatury, niska wartość temperatury w komorze spalania oraz ograniczenia dyfuzyjne [49].

2.7.4. Tlenki siarki

Tlenki siarki powstające podczas procesów spalania przyczyniają się do powstawania kwaśnych deszczów. Wraz ze związkami chloru prowadzą do powstawania korozji kotłów i instalacji procesowej. Siarka występuje w paliwie w formie połączeń organicznych. Zawartość siarki organicznej jest praktycznie stała [49]. Do fazy gazowej przechodzi ok. 75% siarki, pozostała część ulega kondensacji na powierzchni popiołu lotnego, powierzchni komory spalania i wymienników ciepła. Metale ziem alkalicznych wykazują zdolność do

wiązania siarki w formie siarczanów na powierzchni popiołu. Skutkuje to ograniczeniem emisji SO_x do atmosfery [49].

2.7.5. Metale

Metale śladowe (m.in. As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Sb, Zn) są obecne w niektórych paliwach biomasowych. Emisja metali śladowych powstała podczas procesów spalania zależy od ich procentowej zawartości w paliwie. Rodzaj biomasy i jej pochodzenie mają kluczowy wpływ na zawartość poszczególnych pierwiastków. Większa część metali śladowych trafia do atmosfery wraz z lotnymi cząstkami stałymi, które je zaadsorbowały. Mała ich część przechodzi do popiołu dennego [49].

2.7.6. Pyły zawieszone (PM)

Cząstki stałe (PM) powstające podczas procesów spalania biomasy mogą być zaliczane jako materiał nieorganiczny, sadza lub materiał organiczny [98]. Przyczyną emisji organicznych cząstek jest wysoka zawartość wilgoci w paliwie, niedostateczny nadmiar powietrza lub wady konstrukcyjne kotła [99]. Ilość nieorganicznych cząstek stałych zależy głównie od składu paliwa. Podczas spalania biomasy emitowane są cząstki stałe o średnicy poniżej $2,5 \mu m$. Cząstki te są szczególnie niebezpieczne dla środowiska, gdyż posiadają zdolności głębokiej penetracji i transportu innych zanieczyszczeń, w tym dioksyn [98].

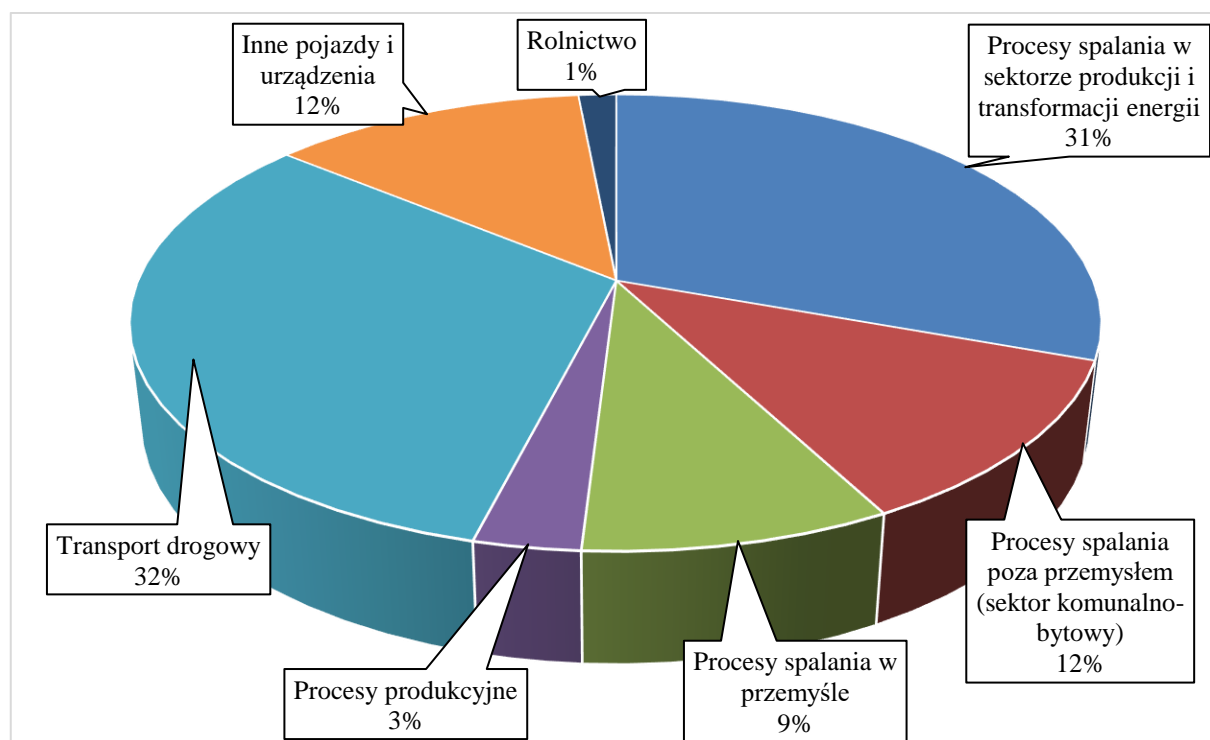
2.8. Tlenki azotu

2.8.1. Charakterystyka tlenków azotu

Tlenki azotu należą do bardzo licznej i zróżnicowanej pod względem budowy oraz właściwości grupy związków chemicznych. Tlenki azotu należą do grupy związków mających istotny wpływ na atmosferę. Tlenek węgla i dwutlenek siarki są kilkukrotnie mniej szkodliwe niż tlenki azotu. Emisja tlenków azotu oznaczana jako NO_x określa sumaryczną emisję NO i NO_2 [100]. Tlenki azotu biorą udział w reakcjach fotochemicznych, przyczyniając się do powstawania takich zjawisk jak smog, kwaśne deszcze i niszczenie ochronnej warstwy ozonowej [101]. Duża koncentracja NO_x w atmosferze zagraża bezpośrednio organizmom żywym, powodując u roślin opadanie liści lub ich całkowite obumarcie. Wysokie stężenia NO_x w powietrzu powodują u ludzi problemy z układem krwionośnym, oddechowym lub mogą być bezpośrednią przyczyną chorób nowotworowych [102].

Emisja NO_x zachodzi w wyniku zjawisk naturalnych, jednak nie jest tak groźna, jak emisja antropogeniczna. Tlenki azotu emitowane ze źródeł naturalnych są rozprzestrzeniane równomiernie po całym globie. Poziom stężenia NO_2 nad obszarami niezamieszkałymi mieści się w przedziale 0,0004-0,0094 mg/m^3 . W rejonach zurbanizowanych i uprzemysłowionych stężenia dwutlenku azotu są kilkukrotnie wyższe [103].

Procesy energetycznej konwersji paliw należą, obok transportu drogowego, do dominujących źródeł emisji tlenków azotu (rys. 15). Według Europejskiej Agencji Środowiska (EEA) z roku na rok ilość emitowanych tlenków azotu maleje. Sytuacja ta dotyczy głównie transportu drogowego. Wynika to z poprawy sprawności spalania w silnikach oraz wyposażania pojazdów w coraz to efektywniejsze katalizatory, oraz układy recyrkulacji spalin EGR. W sektorze energetycznym spadek emisji NO_x jest wynikiem stosowania niskoemisyjnych technik spalania, a także systemów oczyszczania spalin [104]. Obecnie obserwowany jest trend, w którym rezygnuje się z surowca, jakim jest węgiel na rzecz innych ekologicznych paliw. Coraz większą popularnością wśród wykorzystywanych energetycznie nośników energii cieszy się biomasa, która w energetyce zawodowej stanowi składnik mieszanki z węglem lub jest paliwem podstawowym [63].



Rys. 15. Udział największych sektorów emisji NO_x na podstawie [105]

Trend zmniejszania emisji szkodliwych substancji do otoczenia zaczyna również obowiązywać w sektorze gospodarstw domowych. Udział tej grupy w sumarycznej emisji

jest jednym z największych zaraz po transporcie drogowym i przemyśle. W sektorze komunalno-bytowym spala się głównie paliwa w celach grzewczych. W wyniku światowego trendu odchodzenia od paliw węglowych w sektorze komunalno-bytowym popularność zyskuje spalanie biopaliw [106].

Tlenki azotu są dużą i zróżnicowaną grupą związków chemicznych (tabela 2). Podczas procesu spalania paliw powstaje głównie tlenek azotu (NO) oraz dwutlenek azotu (NO₂) w stosunku molowym odpowiednio 90:10%. Wyniki badań dowodzą, że w spalinach oprócz tlenku azotu i dwutlenku azotu znajduje się również podtlenek azotu (N₂O), czyli tzw. gaz rozweselający. Analizy składów chemicznych spalin dowodzą, że wśród typowych paliw konwencjonalnych największe stężenia N₂O są odnotowywane podczas spalania węgla, a najmniejsze podczas spalania gazu ziemnego. Zazwyczaj, w spalinach kotłowych mierzona zawartość NO_x stanowi ok. 95% NO oraz ok. 5% NO₂. Tlenki azotu łatwo ulegają utlenianiu w powietrzu atmosferycznym [107].

Tabela 2. Klasyfikacja i główne właściwości NO_x [108]

Nazwa tlenku	Stopień utlenienia	Wzór	Barwa
Pięcioletek diazotu	V	N ₂ O ₅	Bezbarwny
Czterotlenek diazotu	IV	N ₂ O ₄	Bezbarwny
Ditlenek azotu	IV	NO ₂	Brunatny
Tritlenek diazotu	III	N ₂ O ₃	Stały-niebieski
Tlenek azotu	II	NO	Bezbarwny
Tlenek diazotu	I	N ₂ O	Bezbarwny

Tlenek azotu jest gazem bezbarwnym, który skrapla się dając niebieską ciecz o temperaturze wrzenia równej -150°C i temperaturze krzepnięcia -164°C. Dwutlenek azotu jest gazem o czerwono-brunatnej barwie. Charakteryzuje się nieprzyjemnym zapachem, jest silnie trujący oraz ulega bardzo łatwo skropleniu. Krzepnie w temperaturze -9°C tworząc bezbarwne kryształki. Dwutlenek azotu ma bardzo silne działanie utleniające. Podtlenek azotu jest bezbarwnym gazem o słodkawym zapachu. Gaz ten nie reaguje z wodą, lecz się w niej rozpuszcza tworząc roztwór obojętny. Przy wysokich temperaturach N₂O może wchodzić w reakcję z ozonem i pierwiastkami z grup litowców i fluorowców [109].

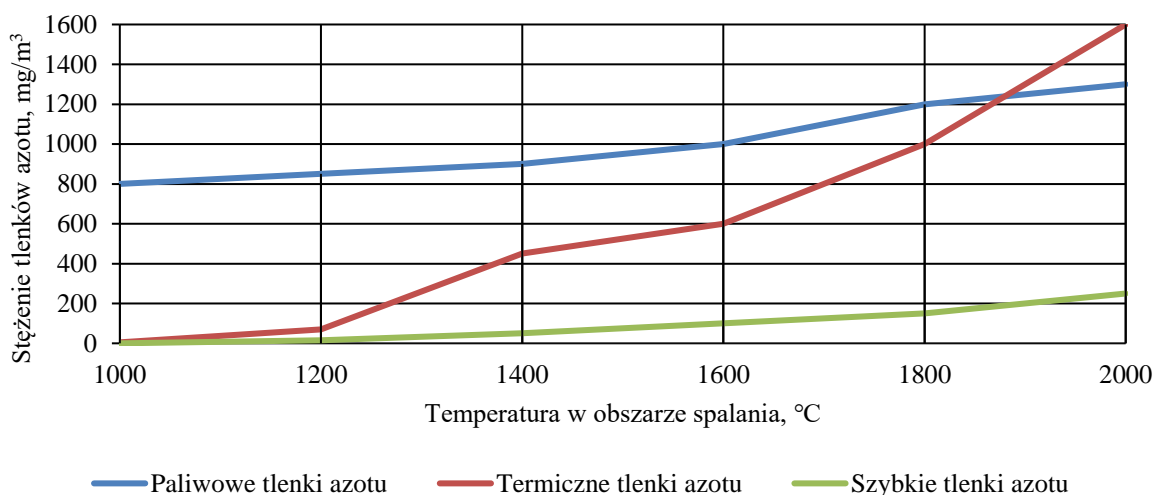
Na podstawie wieloletnich badań [110] skupiających się na procesach powstawania tlenków azotu w procesach spalania paliw można wyróżnić trzy mechanizmy formowania się tych gazów [110].

Mechanizm termiczny polega na tworzeniu tlenków azotu w wyniku utleniania azotu cząsteczkowego zawartego w powietrzu wprowadzanego do komory spalania. Proces ten zachodzi w wysokich temperaturach powyżej 1400°C. Mechanizm ten został dokładnie przedstawiony w teoretycznym modelu J. Zeldowicza, który wskazał na dominujące znaczenie temperatury, w której zachodzi reakcja i jej wpływ na tworzenie się tlenków azotu. Szybkość formowania się termicznych tlenków azotu jest do 1-2 rzędów mniejsza od szybkości reakcji spalania. W ten sposób, podczas procesu spalania nie dochodzi do powstania równowagowego stężenia tlenków azotu. W celu oszacowania wielkości emisji tlenków azotu w tych procesach należy oprzeć się na równaniach kinetyki reakcji chemicznych [111].

Mechanizm szybkiego powstawania tlenków azotu (tzw. prompt) jest wynikiem reakcji między tworzącymi się w trakcie spalania wysokoreaktywnymi rodnikami kwasu węglowego, węglowodorami i cyjanowodorami a cząsteczkami N₂. Wspomniane rodniki, które powstają podczas złożonej łańcuchowej reakcji spalania, mają charakter przejściowy. W tym przypadku ilość powstających tlenków azotu w niewielkim stopniu zależy od temperatury, w jakiej zachodzi reakcja spalania paliwa. Kluczowymi czynnikami, które mają wpływ na powstawanie tlenków azotu są: rodzaj paliwa oraz współczynnik nadmiaru powietrza (λ). Najwięcej tlenków azotu tzw. „szybkich”, powstaje podczas spalania paliwa przy niedomiarze powietrza w kotle ($\lambda < 1$) [112].

Mechanizm paliwowy polega na pośrednim przekształcaniu azotu zawartego w spalanych paliwach. Źródłem azotu są liczne związki azotowe, które znajdują się w składzie paliw stałych, jak i ciekłych. Organiczne związki azotowe znajdujące się w paliwie podczas spalania ulegają termicznemu rozpadowi na rodniki NH₂·, NH·, HCN·, CN·, po czym utleniają się do tlenków azotu przy współudziale rodników OH· i O·. Energia uwalniania azotu z paliwa jest 1,5-4 razy mniejsza od energii dysocjacji cząsteczkowego azotu. W ten sposób większa część tlenków tzw. paliwowych powstaje w temperaturze znacznie niższej od temperatury, w której powstają tzw. tlenki termiczne [113].

Poziom emisji tlenków azotu oraz dominacja poszczególnego mechanizmu ich powstawania jest uzależniona od warunków prowadzenia procesu spalania (głównie temperatury) oraz rodzaju spalanego paliwa (rys. 16). W ten sposób w każdej instalacji, w której realizowany jest proces spalania paliw, emisja NO_x może być na innym poziomie, a identyfikację źródła emisji i sposób jej zapobiegania powinno rozpatrywać się indywidualnie [113].



Rys. 16. Wpływ temperatury na mechanizm tworzenia NO_x [114]

2.8.2. Metody ograniczenia emisji

Ograniczenie emisji NO_x

Starania w kierunku redukcji emisji tlenków azotu pochodzących z procesów spalania rozpoczęto już w 1952 roku. Określono wówczas wpływ NO_x na formowanie smogu fotochemicznego [5].

Obecnie na rynku dostępne są różne technologie mające za zadanie ograniczenie emisji NO_x. Część instalacji oczyszczania gazów dedykowana jest wybranej grupie emitorów m.in. zakładów energetycznych, silników spalinowych i przemysłu chemicznego. Pozostałe metody są bardziej uniwersalna i może być stosowana dla innych emitorów borykających się z przekroczeniami limitów emisji NO_x [5]. Modyfikację mającą na celu redukcję ilości NO_x można prowadzić na etapie mieszania paliwa z utleniaczem, zapłonu paliwa, przebiegu procesu spalania lub w instalacjach obróbki spalin [7]. W praktyce wyróżnia się trzy typy metod ograniczania emisji tlenków azotu, do których zalicza się modyfikację na etapie poprzedzającym proces spalania, zmiany na etapie przebiegu procesu spalania oraz oczyszczanie spalin [115].

Opracowywanie efektywnej technologii jest skomplikowane ze względu na złożoność optymalizowanych parametrów. Oprócz ograniczenia emisji NO_x należy uwzględnić m.in. całkowitą wydajność instalacji, zmienność właściwości spalanego paliwa (szczególnie dla biomasy), zmienność obciążenia instalacji oraz ograniczenie negatywnego wpływu na emisję innych zanieczyszczeń np. CO [7].

Pomimo dostępności wielu technologii ograniczenia emisji NO_x , obserwowany jest ciągły rozwój w kierunku poprawy ich wydajności i opracowywaniu nowych metod. Wynika to z braku możliwości spełnienia coraz to bardziej rygorystycznych emisyjnych ograniczeń prawnych [6]. Nieustannie poszukuje się nowych metod i technologii lub wydajniejszych układów katalitycznego oczyszczania [116].

Metody poprzedzające proces spalania

Metody ograniczenia emisji NO_x poprzedzające proces spalania opierają się głównie na zmianie składu chemicznego i właściwości fizykochemicznych paliwa lub utleniacza. Zmiana właściwości paliwa polega na odazotowaniu paliwa. W przypadku biomasy zawartość azotu jest dość znaczna [7]. Zmiana utleniacza z powietrza na tlen wyklucza powstawanie termicznych i szybkich tlenków azotu [5]. Jedyną wadą tego rodzaju rozwiązań są bardzo wysokie koszty eksploatacyjne w szczególności dla metody ingerującej w skład chemiczny paliwa [115].

Modyfikacja przebiegu spalania

Modyfikację przebiegu spalania dotyczą zmian warunków prowadzenia procesu spalania w celu zmniejszenia emisji tlenków azotu [5]. W celu zredukowania zawartości NO_x w spalinach optymalizuje się parametry procesu spalania m.in. temperaturę, ciśnienie, stechiometrię, stabilność, homogeniczność płomienia i czas pobytu spalin w komorze [7]. Obecnie metody te są szeroko stosowane ze względu na niskie koszty eksploatacyjne. Wadą tego rodzaju rozwiązań jest niewystarczający stopień redukcji zanieczyszczeń w odniesieniu do wymagań coraz bardziej rygorystycznych norm emisyjnych [5].

Prace dążące do ograniczenia emisji NO_x z procesów spalania prowadzone są od lat 50-tych XX wieku. To właśnie wtedy zaczęto badać wpływ zawartości azotu w paliwie oraz stężenia tlenu na ilość powstających tlenków azotu [5]. Obecnie wiadomo, że na stężenie NO_x w spalinach mają wpływ takie czynniki jak: temperatura spalania, stosunek ilości paliwa do powietrza, stopień wymieszania cząsteczek paliwa z powietrzem oraz sposób dystrybucji paliwa i odbioru produktów spalania [5]. Najczęściej stosowanym rozwiązaniem jest modyfikacja procesu spalania w kierunku tworzenia warunków stechiometrycznych we wczesnej fazie przebiegu procesu spalania. Kolejnymi zabiegami są ograniczenie temperatury płomienia oraz zróżnicowanie czasu przebywania spalin w różnych strefach

komory spalania. Modyfikację skutkują zmniejszeniem ilości powstających tlenków azotu oraz zwiększeniem udział rozpadu NO_x do N_2 i O_2 [115].

Metoda LEA (low excess air) polega na zmniejszeniu nadmiaru powietrza do ok. 2%. Stopień ograniczenia dostępu utleniacza musi być dobrany optymalnie by nie doprowadzić do realizacji procesu niepełnego spalania, co skutkować będzie zwiększeniem zawartości CO i PM w spalinach. Metoda ta pozwala na zmniejszenie emisji NO_x średnio o 10-44% [115].

Palniki charakteryzujące się niską emisją NO_x są optymalizowane pod kątem uzyskania stabilnego przebiegu procesu spalania. Konstrukcyjnie wymuszono w nich porcjowanie tlenu w celu redukcji paliwowych NO_x lub zmniejszenie temperatury płomienia redukując powstawanie termicznych tlenków azotu [117]. Główną zaletą niskoemisyjnych palników jest ograniczenie emisji NO_x o 30-50% i możliwość stosowania ich w nowych, jak i już istniejących kotłach, bez wykluczania możliwości stosowania innych metod [115]. Mimo wzrostu stężenia niedopału w popiele oraz zwiększenia ilości powstającego CO jest to jedna z najczęściej stosowanych technologii redukcji NO_x [117].

Technologia OFA (over fire air) polega na spalaniu paliwa w dwóch strefach o różnej zawartości utleniacza. W strefie pierwotnego spalania wprowadza się 10-25% powietrza nad palnikami. Pozostała część powietrza wprowadzana jest do strefy dopalania, w której dzięki stopniowaniu napowietrzania obniżona zostaje temperatura. Metoda stopniowania powietrza może być także łączona ze stosowaniem palników niskoemisyjnych [5].

Metoda AOFA (advanced over fire air) jest modyfikacją metody OFA. W tym rozwiązaniu stosuje się większą ilość powietrza oraz inną konstrukcję palników. Dzięki tej metodzie emisja NO_x zostaje ograniczona o ok. 25%, lecz jednocześnie prowadzi ona do wzrostu zawartości udziału węglowodorów w popiele lotnym [117].

Kolejną metodą jest rozcieńczanie, np. wody, pary wodnej lub spalin w pobliżu płomienia palnika. W wyniku tych zabiegów dochodzi do obniżenia temperatury i stężenia tlenu, co wpływa na ograniczenie powstawania termicznych tlenków azotu [5]. Recykling spalin wpływa na zmniejszenie całkowitego nadmiaru powietrza wprowadzanego do komory spalania. Ponowne wprowadzenie spalin może usprawniać mieszanie się reagentów. Recyrkulacja spalin na poziomie 20% przy spalaniu węgla kamiennego wpływa

na zmniejszenie emisji NO_x o ok. 30%. Zbyt duża ilość cyrkulowanych spalin powodować może destabilizację płomienia [5].

Metoda „reburningu” polega na wprowadzaniu paliwa w ilości ok. 10-25% całkowitej dawki powyżej strefy głównych palników tworząc osobną strefę dopalania. Tlenki azotu powstające w strefie pierwotnego spalania ulegają częściowemu rozkładowi na skutek redukcji węglowodorami. Dopalenie drugiej dawki paliwa wymaga wprowadzania dodatkowej ilości powietrza powyżej strefy redukcji NO_x [117].

Technologia BOOS (burners out of service) zakłada odcięcie wybranych palników od systemu dostarczania paliwa. Palniki te w dalszym ciągu wprowadzają powietrze do komory spalania. W celu zrekompensowania braków w dostawie paliwa do pozostałych palników podawana jest większa jego dawka. W efekcie dochodzi do obniżenia temperatury i stężenia tlenu, co skutkuje zmniejszeniem ilości NO_x w spalinach. Stosowanie tej technologii pozwala na ograniczenie emisji o ok. 30% [5].

Ogólnie przyjmuje się, że w zależności od technologii spalania poprzez modyfikację procesu można dokonać redukcji ilości tlenków azotu o 30-70%, a w przypadku turbin gazowych nawet o 85% [107]. Mimo wielu zalet, niektóre pierwotne metody ograniczenia emisji NO_x nie mogą być stosowane dla wszystkich rodzajów palenisk i paliw. Przykładem jest spalanie biomasy w kotłach fluidalnych i rusztowych, gdzie zastosowanie niskoemisyjnych palników nie jest możliwe.

Oczyszczanie spalin poza komorą spalania

Metody wtórnej redukcji emisji zanieczyszczeń prowadzone poza komorą spalania pozwalają na jeszcze bardziej efektywną redukcję ilości NO_x w spalinach. Spełnienie wymagań dotyczących limitów emisji tlenków azotu przez sektor energetyczny bez zastosowania metod wtórnej redukcji jest bardzo trudne, a niekiedy wręcz niemożliwe [118]. Problem stanowi brak efektywnej metody modyfikacji przebiegu spalania pozwalającej ograniczyć powstawanie paliwowych tlenków azotu [117].

Metody wtórne opierają się na destrukcji lub separacji NO_x ze strumienia spalin. W wyniku stosowania tych metod tlenki azotu przekształcają się do innych związków chemicznych. Separacja tlenków azotu bazuje najczęściej na procesie adsorpcji lub absorpcji. Proces destrukcji NO_x polega na ich przetworzeniu do produktów mniej szkodliwych [5].

Obecnie najpopularniejszą ze stosowanych metod jest selektywna katalityczna redukcja amoniakiem oraz selektywna redukcja niekatalityczna amoniakiem [7].

Selektywna redukcja niekatalityczna

Selektywna redukcja niekatalityczna (SNCR) tlenków azotu to proces polegający na ich redukcji do azotu cząsteczkowego przy użyciu amoniaku lub mocznika w przedziale temperatur 850-1150°C (bez udziału katalizatora). Pomimo wysokiego stężenia tlenu w spalinach amoniak selektywnie reaguje z NO_x [115]. Dzięki temu jest on powszechnie stosowany mimo trudności w jego transporcie, składowaniu czy emisji części nieprzereagowanej [7]. Wysoka temperatura procesu umożliwia podawanie reduktora bezpośrednio za komorą spalania (bez konieczności schładzania spalin). Brak katalizatora zmniejsza koszty stosowania tej technologii, powoduje również spadek wydajności redukcji NO_x oraz emisję nieprzereagowanego amoniaku do atmosfery. System oczyszczania spalin oparty o SNCR nie wymaga dużych nakładów inwestycyjnych i operacyjnych [115].

Optymalny stopień redukcji wymaga utrzymania temperatury procesu na założonym poziomie. Poniżej temperatury 800°C reakcja amoniaku z tlenkami azotu przebiega zbyt wolno, co powoduje zwiększenie emisji nieprzereagowanego amoniaku. Wraz z przekroczeniem temperatury 1200°C amoniak łatwiej ulega reakcji z tlenem niż z tlenkami azotu [115]. Instalacja SNCR może być powodem emisji N₂O w ilości ok. 70-200 ppm oraz może zwiększać emisję CO w przypadku stosowania mocznika jako reduktora [5]. Osiągana redukcja na poziomie 30-75% może być niewystarczająca dla spełnienia zaostrzających się wymagań regulacji prawnych. Możliwe jest tworzenie instalacji hybrydowych, które posiadają dodatkowe jednostki redukcji NO_x metodą selektywnej redukcji katalitycznej. Innymi sposobami zwiększenia redukcji tlenków azotu jest łączenie układu SNCR z utlenianiem metodami absorpcyjnymi, reburningiem, oddziaływaniem wiązką elektronową lub technologiami wykorzystującymi plazmę [5].

Metody absorpcyjne

Metody absorpcyjne są bardzo wydajne w usuwaniu NO₂, ze względu na bardzo dobrą jego rozpuszczalność w wodzie. Tlenek azotu(II) praktycznie nie rozpuszcza się w wodzie i dlatego w celu jego usunięcia metodami absorpcyjnymi należy go utlenić do NO₂ [119, 120].

Utlenianie można prowadzić wykorzystując metody: zimnej plazmy, utleniania fotokatalitycznego lub poprzez oddziaływanie utleniającymi związkami chemicznymi.

Utlenianie fotokatalityczne wykorzystuje półprzewodniki, np. SrTiO_3 , TiO_2 , ZnO lub CdS jako fotokatalizatory. Najczęściej stosowany jest TiO_2 , który wykazuje właściwości fotokatalityczne w obecności promieniowania UV o długości fali $<387 \text{ nm}$ [121]. Osiągany stopień konwersji NO_x na fotokatalizatorze TiO_2 w obecności promieniowania (w zakresie nadfioletu) wynosi 76% [122].

Wprowadzanie ozonu do spalin skutkuje gwałtownym utlenieniem NO do NO_2 oraz w małym stopniu utlenieniem SO_2 do SO_3 . Stosując roztwór Na_2S tworzy się dobre warunki dla redukcji NO_x do N_2 oraz usunięcia SO_2 w formie siarki elementarnej i siarczanu sodu. Stopień zmniejszenia ilości NO_x wynosi 95%, natomiast stopień zmniejszenia ilości SO_2 wynosi 100% [120]. Metoda absorpcyjna jest szczególnie korzystna w przypadku konieczności jednoczesnego ograniczenia emisji NO_x , SO_x i Hg [5, 123].

Plazma nietermiczna

Plazma nietermiczna powstaje podczas zastosowania pulsacyjnego wyładowania koronowego lub wyładowań bariery dielektrycznej. Tlenki azotu ulegają konwersji do N_2 bezpośrednio przez rodniki $\cdot\text{N}$ lub są utleniane do innych tlenków azotu przy wykorzystaniu tlenu, lub ozonu [119]. W warunkach beztlenowych główną reakcją jest redukcja NO_x do N_2 , natomiast przy obecności tlenu powstają rodniki tlenu i ozonu, które prowadzą do utlenienia NO do NO_2 . Wysoką wydajność zmniejszania ilości NO_x w strumieniu spalin uzyskuje się poprzez połączenie metody plazmy nietermicznej z absorpcją NO_2 w roztworze nadtlenu wodoru. Zwiększenie stężenia NO_2 względem NO powoduje wzrost szybkości redukcji NO_x metodą selektywnej redukcji katalitycznej [124].

Oddziaływanie wiązką elektronową

Oddziaływanie wiązki elektronowej na spaliny jest tzw. metodą suchą stosowaną w celu jednoczesnego zmniejszenia emisji NO_x i SO_2 [125]. W trakcie procesu wiązka elektronowa oddziałuje na wszystkie składniki spalin, prowadząc do rozkładu m.in. HCl i LZO [126]. Podczas procesu oczyszczania spalin opartego o działanie wiązki szybkich elektronów (energia 300-800 keV) [125] powstają rodniki, które reagują z NO_x i SO_2 tworząc kwas azotowy(V) i siarkowy(VI) [126]. W obecności amoniaku powstałe kwasy ulegają konwersji do siarczanu amonu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oraz siarczano-azotanu amonu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-}2\text{NH}_4\text{NO}_3$ [126].

Produkty powstające podczas procesu filtracji mogą być wykorzystywane jako nawozy rolnicze. Stopień redukcji ilości NO_x zależy głównie od mocy wiązki elektronowej. Stosowanie tej metody pozwala na ograniczenie emisji SO_2 o 95% i NO_x o 85% [125]. Zaletą tej metody jest mała ilość potrzebnego miejsca na budowę instalacji. Proces ten nie generuje odpadów, a koszty jednoczesnego usuwania NO_x i SO_2 nie przekraczają kosztów utrzymania konwencjonalnej instalacji do odsiarczania spalin [125].

Selektywna redukcja katalityczna

Spaliny pochodzące z kotłów zawierają przynajmniej o jeden rząd wyższe stężenie O_2 od NO . Tlen jest utleniaczem o większej reaktywności niż NO , więc konieczne staje się stosowanie wysokiego nadmiaru reduktora w celu zredukowania obu utleniaczy lub zastosowanie selektywnego reduktora [115].

Selektywna katalityczna redukcja (SCR) tlenków azotu wykorzystuje amoniak, mocznik lub kwas cyjanurowy w celu selektywnego przekształcenia tlenków azotu do wody oraz azotu cząsteczkowego [7]. Obecność tlenu w procesie SCR pozytywnie wpływa na jego przebieg. Zawartość tlenu (0,1-1%) zwiększa stopień konwersji. Proces zachodzi w temperaturze 150-600°C na powierzchni katalizatora. Temperatura procesu zależy głównie od rodzaju stosowanego katalizatora [127].

Technologia SCR uważana jest za najbardziej wydajną i korzystną ekonomicznie metodę pogłębionej redukcji tlenków azotu. Istnieje również możliwość wykorzystywania technologii SCR do łącznego zmniejszania ilości NO_x i SO_x lub NO_x i CO w spalinach. Katalizatory SCR w niewielkim stopniu zmniejszają emisję dioksyn i furanów poprzez ich częściowe utlenianie [118]. Instalacje SCR, które obecnie oddawane są do użytku muszą ograniczać emisje NO_x na poziomie nie mniejszym niż 90%. Aby spełnić tak wysoki poziom redukcji NO_x , musi być utrzymany stały przepływ gazów przez złożę katalizatora oraz odpowiedni strumień wprowadzanego amoniaku. Jedynym negatywnym wpływem na środowisko wynikającym ze stosowania technologii SCR jest wprowadzanie do atmosfery nieprzereagowanego w procesie amoniaku o stężeniu nieprzekraczającym 10 ppm [115].

Wyróżnia się trzy grupy komercyjnych katalizatorów wykorzystywanych do selektywnej redukcji katalitycznej, tj. bazujące na metalach szlachetnych, tlenkach metali lub zeolitach [118].

Katalizatory bazujące na aktywności metali szlachetnych (Pt, Rh, Pd) są stosowane przy oczyszczaniu spalin pochodzących z niskotemperaturowych źródeł, w których znajdują się duże ilości NO_x [128].

Szeroko stosowanym katalizatorem tlenkowym w procesie SCR jest katalizator wanadowy na dwutlenku tytanu o strukturze anatazu promowany dodatkiem wolframu lub molibdenu [129, 130]. Wanad jest odpowiedzialny za katalizę ubocznej reakcji utleniania SO_2 do SO_3 [129]. Zawartość wanadu w katalizatorze jest niska (0,3-1,5% wag.), zwłaszcza w przypadku pracy przy wysokich stężeniach SO_2 w spalinach [131]. Tlenki wolframu i molibdenu stosowane są w ilościach 10 i 6% wag. Głównym ich zadaniem jest zwiększenie aktywności katalizatora, jego kwasowości, stabilności termicznej oraz ograniczenie aktywności w procesie utleniania SO_2 do SO_3 [131]. Tlenek molibdenu zabezpiecza anataz przed spiekaniem, przemianą fazową do rutylu w obecności wanadu oraz chroni katalizator przed dezaktywacją wywołaną związkami arsenu. Tlenek wolframu powoduje zwiększenie okna temperaturowego, w którym może pracować katalizator [131]. Molibden i wolfram występują na powierzchni nośnika w formie monowarstw. Molibden pokrywa ok. 60-70% powierzchni katalizatora, resztę powszechni zajmuje wanad (ok. 20-30%). W celu poprawy właściwości mechanicznych katalizatora dodawane są włókna szklane i glinokrzemiany. Komercyjne katalizatory wanadowe pracują w zakresie temperatur 300-400°C [118]. Główną wadą katalizatorów wanadowych jest ich toksyczność, wysoka aktywność w utlenianiu SO_2 do SO_3 oraz tworzenie N_2O w wysokiej temperaturze [132].

Katalizatory zeolitowe najczęściej są stosowane w instalacjach wysokotemperaturowych, które spalają paliwa gazowe [118]. Wykazują się aktywnością w szerszym zakresie temperatur niż katalizatory wanadowe. Katalizatory zeolitowe są odporniejsze na przegrzanie oraz znacznie łatwiej je zutylizować po pracy. Aktywność katalityczną w reakcji SCR wykazują w formie zredukowanej oraz z wprowadzonymi jonami m.in. żelaza i miedzi [133]. Katalizatory te pracują w temperaturach do 600°C, w których tlenki metali nie są stabilne. Stabilność termiczna i odporność na sulfonowanie są modyfikowane poprzez zmianę modułu Si/Al w matrycy krystalicznej zeolitu [118]. Obecnie coraz większą popularność w selektywnej katalitycznej redukcji NO_x amoniakiem i węglowodorami zdobywa rozwiązanie oparte o katalizator Fe-ZSM-5. Wynika to z wysokiej aktywności katalitycznej oraz wysokiej odporności na SO_2 i H_2O , które występują w środowisku pracy katalizatora [132].

Komercyjne katalizatory SCR są formowane w ceramiczne lub metaliczne monolity wyglądem przypominające plaster miodu, lub metaliczną płytę [134]. Dzięki takiej formie katalizatora ograniczany jest spadek ciśnienia podczas przepływu gazu przez złożę. Odpowiednia budowa wpływa również na zwiększenie odporności na zapychanie złoża depozytami popiołu lotnego. Monolity ceramiczne otrzymywane są poprzez wytłaczanie masy formierskiej poprzez odpowiednie ustniki. Masa formierska zawiera składniki katalizatora, wodę i lepiszcze organiczne. Katalizatory płytowe otrzymywane są poprzez nanoszenie zawiesiny na płyty ze stali nierdzewnej lub płyty perforowane o odpowiednim profilu [118].

Reakcje chemiczne zachodzące w trakcie procesu SCR są reakcjami względnie szybkimi. Przebiegają w głównej mierze na powierzchni zewnętrznej katalizatora. Wzrost aktywności zyskuje się poprzez zwiększenie gęstości kanałów o niewielkiej średnicy oraz zmniejszeniu grubości ścianek. Typowe monolity stosowane do oczyszczania spalin o niskim zapyleniu posiadają ścianki o grubości 0,5-0,6 mm i kanały o przekroju 3-5 mm. W przypadku występowania spalin o wysokim zapyleniu stosuje się monolity, których ścianki mają grubość >1 mm a kanały posiadają przekrój >7 mm. [134].

2.9. Katalizatory

2.9.1. Zjawisko katalizy

Pojęcie katalizy zostało wprowadzone przez Berzeliusa w 1836 roku w celu wyjaśnienia przebiegu reakcji dekompozycji i transformacji [135].

Reakcje przebiegające na powierzchni katalizatora charakteryzują się cyklicznością. W pierwszej fazie cyklu katalizator tworzy wiązania chemiczne z reagentami. Kolejno przebiega reakcja chemiczna, po czym uwalniane są z powierzchni katalizatora produkty reakcji z jednoczesnym odtworzeniem pierwotnej formy katalizatora [136]. W praktyce podczas pracy katalizatora jego aktywność maleje, w wyniku destrukcji katalizatora i jego zatrucia [137].

Głównym zadaniem katalizatora jest zmniejszenie energii aktywacji, powodując skrócenie czasu dążenia układu do równowagi. Zmiana barier energetycznych dla poszczególnych reakcji może być różna. Zmieniając szybkość poszczególnych reakcji, można wpływać na zmianę selektywności [137].

2.9.2. Budowa katalizatorów SCR

2.9.2.1. Podłoże

Podłoże katalizatora stanowi zwykle nieaktywna struktura monolityczna, która jest zbudowana z materiału ceramicznego lub materiału metalicznego [138]. Dzięki monolitycznemu ukształtowaniu możliwy jest wysoki transfer masy i ciepła przez złożę katalizatora przy małym spadku ciśnienia oraz wysokiej powierzchni międzyfazowej. Wielkość złoża katalitycznego można w prosty sposób skalować poprzez zwiększanie bądź zmniejszanie liczby elementów katalizatora monolitycznego [4].

Podłoże jest podstawą do nanoszenia nośnika fazy aktywnej i promotorów katalizatora. Bezpośrednio na podłoże nanoszona jest pośrednia warstwa nośnika, której grubość wynosi 10-50 μm [4]. Pokrycie podłoża ceramicznego przeprowadza się z wykorzystaniem: roztworu koloidalnego nośnika, metody zol-żel, zawiesiny wodnej nośnika lub innej [138]. Monolityczne podłoża metaliczne pokrywa się przy pomocy metod termicznych, chemicznych lub elektrochemicznych [138].

2.9.2.2. Nośnik

Nośnik jest elementem katalizatora odpowiedzialnym za wzmacnianie aktywności i dyspersji fazy aktywnej [72] oraz determinowanie odpowiedniej morfologii i powierzchni właściwej. Najczęściej rolę nośnika pełnią tlenki o wysokiej temperaturze topnienia, m.in. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO , CaO , CaSiO_4 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3 , TiO_2 , MgAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 oraz węgiel aktywny [136]. Wynika to z niekorzystnej zdolności do przemieszczania się jonów metali w momencie przekroczenia temperatury Tammana (ok. połowy bezwzględnej temperatury topnienia). Wysoka odporność termiczna zapewnia odpowiednią stabilność materiału katalitycznego w warunkach jego pracy [136].

Jednym z zadań nośnika jest ograniczenie przemieszczania się zdyspergowanej fazy aktywnej poprzez zabezpieczenie jej przed spiekaniem, które prowadzi do zmniejszenia jej powierzchni, a w konsekwencji zmniejszenia aktywności katalizatora [139]. Niektóre tlenki metali posiadają zdolność do zmiany struktury fazowej w wyniku działania temperatury, co prowadzi do zmiany ich właściwości [139]. Porowata struktura nośnika powinna być dobrana pod kątem prowadzonej reakcji chemicznej. Rozmiar porów powinien umożliwiać łatwy transport substratów do miejsc aktywnych katalizatora oraz transport produktów do przestrzeni zewnętrznej [139]. Właściwości kwasowo-zasadowe powierzchni nośnika mogą wpływać na strukturę i właściwości chemiczne fazy aktywnej [72].

Dwutlenek krzemu charakteryzuje się wysoką powierzchnią właściwą ($750 \text{ m}^2/\text{g}$) oraz dużą objętością porów ($0,4\text{-}1,7 \text{ cm}^3/\text{g}$) [136]. Temperaturę, w jakiej może pracować ogranicza temperatura Tammana, która wynosi w tym przypadku ok. 700°C . Dwutlenek krzemu wchodzi w reakcje z parą wodną tworząc lotne wodorokrzemiany oraz z metalami alkalicznymi tworząc krzemiany. Produkty tych reakcji są problematyczne, gdyż mogą powodować m.in. blokowanie porów katalizatora [139]. Dwutlenek krzemu wykazuje odporność na zatrucie związkami siarki [124].

Tlenek glinu cechuje się wysoką powierzchnią właściwą wynoszącą ok. $200\text{-}400 \text{ m}^2/\text{g}$. Jest odporny na reakcję z materiałami fazy aktywnej i promotorami. Najpopularniejszą formą jest $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, który jest stosowany w preparatyce katalizatorów przeznaczonych do pracy w zakresie temperatur do 500°C . Ograniczenie to wynika z przejścia fazowego w temperaturze 600°C do $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Kwasowy charakter powierzchni $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ nadaje obecność w nim grup hydroksylowych [139].

Glinokrzemiany amorficzne są mieszaninami tlenków glinu i krzemu. Obecność grup hydroksylowych skutkuje kwasowością powierzchni, której moc może być modyfikowana poprzez zmianę stosunku Si/Al w matrycy [139].

W procesach SCR najczęściej stosuje się dwutlenek tytanu o strukturze anatazu. Powierzchnia właściwa anatazu wynosi ok. $80 \text{ m}^2/\text{g}$. Stosowany on jest w procesach zachodzących w temperaturze $300\text{-}400^\circ\text{C}$ [136]. W temperaturze powyżej 550°C zachodzi jego przemiana fazowa do rutylu [5]. Anataz jest odporny na zatrucie związkami siarki oraz stabilizuje fazę aktywną, zabezpieczając ją przed spiekaniem [124].

2.9.2.3. Faza aktywna

Faza aktywna jest elementem katalizatora odpowiedzialnym za działanie katalityczne [136]. Najczęściej jako fazę aktywną katalizatora stosuje się metale, tlenki oraz siarczki metali. Na działanie fazy aktywnej wpływa jej rozmiar, kształt, skład, dyspersja, właściwości powierzchniowe oraz oddziaływanie z nośnikiem [72].

Prekursory fazy aktywnej wprowadza się do struktury nośnika za pomocą impregnacji, strącania osadu, współstrącania itp. Faza aktywna powstaje w wyniku obróbki termicznej (suszenia i kalcynacji).

Sucha impregnacja polega na wprowadzaniu roztworu jonów prekursora fazy aktywnej o objętości równej chłonności wodnej. Kontrola nad ilością wprowadzanych prekursorów fazy aktywnej jest sprawowana poprzez dobór odpowiedniej objętości i stężenia wprowadzanego roztworu. Rozmieszczenie wprowadzanych związków chemicznych może

być niejednorodne. Wpływa na to fakt, iż m.in. w szerszych porach może odkładać się więcej roztworu, który po suszeniu i kalcynacji tworzy większe krystality [139].

Mokra impregnacja polega na wprowadzaniu roztworu jonów prekursora fazy aktywnej w objętości większej chłonności wodnej. Kontrola nad tym procesem jest trudniejsza w porównaniu z suchą impregnacją. Zastosowanie roztworu o niskim stężeniu prekursorów fazy aktywnej może spowodować, że cały materiał katalityczny zostanie zaabsorbowany na wejściu do porów, np. w wyniku wymiany jonowej na kwasowych grupach powierzchniowych. W wyniku tego, pory wewnętrzne pozostają niewypełnione. Zjawisko to może być korzystne tylko wówczas, gdy reakcja przebiega na powierzchni zewnętrznej nośnika ze względu na ograniczenia dyfuzyjne. W przypadku, gdy szybkość reakcji jest uzależniona od ograniczeń kinetycznych, korzystne jest wypełnienie całej struktury porowatej fazą aktywną. Zazwyczaj niezbędne jest kilkukrotne przeprowadzenie impregnacji [139].

Obróbka termiczna zaimpregnowanych nośników ma na celu usunięcie rozpuszczalnika oraz rozkład zastosowanych soli z utworzeniem tlenków [140]. Zbyt szybki przyrost temperatury podczas procesu wygrzewania może doprowadzić do powstania pęcherzyków par w porach wewnętrznych i wypchnięcie prekursorów fazy aktywnej na powierzchnię zewnętrzną. Powstające pary mogą być przyczyną niszczenia struktury nośnika, czego efektem jest jego pylenie [139].

2.9.2.4. Promotory

Promotory to elementy katalizatora, które wzmacniają aktywność katalityczną fazy aktywnej [136]. Jako promotory najczęściej stosuje się metale lub tlenki metali [72].

2.9.2.5. Stabilizatory

Stabilizatory są elementami katalizatora, które odpowiadają za inhibitowanie niepożądanych zjawisk, m.in. spiekania, przemian fazowych, formowania depozytów węglowych oraz sublimacji składników fazy aktywnej [136].

2.9.2.6. Dezaktywacja katalizatorów

Katalizator w sprzyjających warunkach podczas pracy może okresowo zwiększać swoją aktywność. Najczęściej jednak dochodzi do spadku aktywności na skutek spiekania, koksowania, zatrucia truciznami, przemianom fazowym, kruszeniu i erozji [136].

Zatrucie to depozycja zanieczyszczeń, w wyniku której dochodzi do zmiany struktury fazy aktywnej w formę nieaktywną. Do trucizn zalicza się związki, na które dany katalizator jest wrażliwy. Do związków zatrujących katalizatory należą, m.in. związki arsenu, ołowiu, rtęci, siarki, chloru oraz tlenu z wyłączeniem wody. Część trucizn zaglomerowana na katalizatorze może być usunięta podczas jego regeneracji, inne zaś są trwale połączone z materiałem katalitycznym [136].

Obecne w spalinach węglowodory w kontakcie z powierzchnią katalizatora mogą ulegać reakcjom koksowania. Powstały w ten sposób koks zalega na powierzchni katalizatora, utrudniając dostęp reagentów. Reakcja koksowania jest korzystna termodynamicznie w temperaturach powyżej 200°C [136].

Spiekanie to proces łączenia składników fazy aktywnej z jednoczesnym wytworzeniem większych elementów o mniejszej powierzchni oraz mniejszej gęstości defektów narożnych, które mogą stanowić miejsca aktywne. Pod wpływem temperatury może dochodzić do przejść fazowych, których wynikiem jest zmniejszenie aktywności katalitycznej układu katalitycznego. Powstała w ten sposób odmiana polimorficzna może charakteryzować się mniej korzystnymi właściwościami tekstualnymi oraz kwasowo-zasadowymi. W wyniku oddziaływania wysokich temperatur mogą zachodzić reakcje w fazie stałej między związkami chemicznymi budującymi nośnik, fazę aktywną i promotorami. Produktem takich reakcji mogą być, np. nieaktywne spinele. Katalizator osadzony na formowanym nośniku może w trakcie pracy ulegać kruszeniu i erozji. Wzrost ilości drobnych elementów katalizatora wpływa na zwiększenie spadku ciśnienia podczas transportu pyłu przez złożę katalizatora [136].

Jedną z głównych przyczyn dezaktywacji katalizatorów SCR są depozyty soli amonowych oraz popiołu lotnego, który zawiera metale alkaliczne [7]. Sole amonowe powstają podczas pracy jednostki SCR w temperaturze poniżej 240°C. Drobiny popiołu są odpowiedzialne za blokowanie mikroporów katalizatora oraz za zmniejszanie ilości i mocy miejsc aktywnych [141]. Adsorpcja metali alkalicznych na kwasowych centrach Brønsteda może mieć większy wpływ na zmniejszenie aktywności katalitycznej od ograniczenia powierzchni czynnej czy niedrożności porów [142]. W przypadku wanadowego katalizatora pracującego w temperaturze 350-400°C dwutlenek siarki nie powoduje znaczącej dezaktywacji. W niższych temperaturach (250-300°C) [142] może dochodzić do powstawania wodorosiarczanu amonu, który blokuje dostęp reagentów do powierzchni katalizatora. Wapń zawarty w cząsteczkach popiołu lotnego może tworzyć CaSO₄ w wyniku reakcji z tlenkami siarki, który pokrywa miejsca aktywne blokując przepływ przez kanały

katalizatora monolitycznego [141]. W procesach termicznych powstający chlorowódor wraz z amoniakiem może tworzyć chlorek amonu, który uczestniczy w blokowaniu miejsc adsorpcji NH_3 . Związki fosforu (P_2O_5 i H_3PO_4) wpływają na zmniejszenie aktywności przez zatrucie powierzchni, kondensację kwasów polifosforowych oraz depozycję fosforanów. W przypadku dużych stężeń As_2O_3 w gazach spalinowych dochodzi do blokowania porów lub kondensacji, co skutkuje zmniejszeniem powierzchni właściwej katalizatora. Ołów jest trucizną adsorbującą się na kwasowych centrach Brønsteda ograniczając w ten sposób adsorpcję NH_3 . Zalegające depozyty PbO i Pb_3O_4 mogą powodować fizyczne zablokowanie dostępu do powierzchni katalizatora [142].

2.9.2.7. Katalizatory do redukcji NO_x

Aktywność katalityczna faz aktywnych opartych na metalach szlachetnych, tlenkach metali, zeolitach oraz glinach kolumnowych była szeroko badana [144, 145]. Obecnie prowadzone są poszukiwania nowych materiałów katalitycznych, które mogą być wykorzystywane w instalacjach niskotemperaturowych lub wysokotemperaturowych. W przemysłowych instalacjach katalizatory niskotemperaturowe ($150\text{-}160^\circ\text{C}$) przeznaczone są do pracy za systemem odsiarczania i odpylania spalin [146]. Z racji niskiej temperatury tlenki azotu są podatne na tworzenie depozytów $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oraz azotanów (NH_4NO_3) [132]. Takie umiejscowienie katalizatora ma również zaletę, którą jest mniejsza zawartość w spalinach niektórych czynników dezaktywujących katalizator, np. SO_x i pyłu [146]. Podczas ograniczania emisji NO_x metodą NH_3 -SCR emitowany jest nieprzereagowany amoniak do atmosfery. Dlatego też prowadzi się intensywne badania w kierunku opracowania katalizatorów utleniających resztkowy amoniak do N_2 i H_2O [147].

Największy nacisk obecnie kładzie się na rozwój badań nad katalizatorami do tzw. procesu FAST SCR. Szybkość takiego procesu jest ok. 10 razy wyższa od tradycyjnego SCR. Proces ten polega na redukcji tlenków azotu amoniakiem ze strumienia, który zawiera równe ilości NO i NO_2 . W większości strumieni spalin znajduje się powyżej 90% NO , dlatego część NO wymaga utlenienia do NO_2 [148].

2.9.2.8. Regeneracja katalizatorów DeNO_x

Katalizatory podczas swojej pracy mogą ulegać odwracalnej dezaktywacji, po której można je poddać regeneracji w celu ponownego wykorzystania. O sposobie regeneracji decyduje czas, w jakim doszło do dezaktywacji. Katalizatory, których dezaktywacja przebiegała przez kilka lat najczęściej są wymieniane na nowe, rzadziej oddawane do regeneracji

w przeznaczonych do tego instalacjach. Katalizatory ulegające dezaktywacji w ciągu kilku miesięcy lub tygodni najczęściej pracują okresowo i są regenerowane w miejscach ich działania. Reaktor z nieaktywnym katalizatorem zostaje wyłączony z pracy instalacji, by kolejno wdrożyć proces regeneracji. W czasie przestoju jednego reaktora obciążenie robocze przejmuje inny reaktor katalityczny [136].

Katalizatory pokryte warstwą koksu mogą zostać zregenerowane poprzez wypalenie depozytu węglowego. Podczas preparatyki katalizatorów można dodatkowo dodać śladowe ilości metali szlachetnych, co ułatwia wypalanie depozytów węglowych. Wypalenie koksu może być prowadzone w miejscu pracy katalizatora, a jego inicjatorem jest zwiększenie temperatury. Do regeneracji stosuje się również parę wodną w gazie regeneracyjnym [136]. Rzadziej stosowanym sposobem regeneracji katalizatorów zawierających śladowe ilości metali szlachetnych jest proces uwodornienia koksu. Niektóre zanieczyszczenia usuwa się poprzez przepłukiwanie złoża katalizatora odpowiednimi gazami lub rozpuszczalnikami [136].

Do regeneracji katalizatorów SCR zalicza się przedmuchiwanie mechaniczne powietrzem, eliminację składników toksycznych i oczyszczanie kanałów monolitów, wszczepianie substancji aktywnych, suszenie i kalcynację [142]. Do usuwania metali alkalicznych stosuje się rozcieńczone roztwory kwasu siarkowego [143]. Podczas stosowania kwasu ponoszone jest ryzyko utraty części miejsc aktywnych oraz korozji aparatury. Usuwanie siarczanu wapnia zachodzi w wyniku stosowania roztworów kwasu nitrylotrioctowego. Pozbywanie się As_2O_3 prowadzone jest poprzez utlenianie do lepiej rozpuszczalnego As_2O_5 z wykorzystaniem 4% H_2O_2 i mycia wodnego. Powstałe ubytki w fazie aktywnej uzupełnia się stosując rozcieńczony roztwór $VOSO_4$. Po procesie suszenia i kalcynacji faza aktywna w postaci V_2O_5 pozostaje na powierzchni zewnętrznej [142]. Katalizatory zeolitowe, które uległy zasiarczeniu poddaje się regeneracji w procesie wygrzewania (temp. ok. $600^\circ C$) w przepływie wodoru o stężeniu 1% obj. Zasiarczone katalizatory, które posiadają mniejszą odporność termiczną, są regenerowane poprzez przemywanie wodą oraz oddziaływanie ultradźwiękami [4].

2.9.2.9. Katalizatory na bazie metali szlachetnych

Amoniak jako czynnik redukcyjny

Katalizator $Ag/\gamma-Al_2O_3$ był badany podczas jego pracy w procesach SCR i fast SCR. Zaobserwowano istotny wzrost aktywności w redukcji gazów spalinowych, które zawierały zbliżone wartości NO i NO_2 , zwłaszcza w zakresie niskich temperatur (niezależnie od metody

utleniania) [145]. Wielu naukowców badało aktywność katalizatorów Pt/TiO₂ i Pt/SiO₂ w redukcji tlenku azotu (II) amoniakiem. W wyniku zastosowania dodatku WO₃ do katalizatora Pt/TiO₂ wzrósł stopień konwersji NO. Wprowadzenie dodatku WO₃ spowodowało również zwiększenie kwasowości katalizatora oraz wzrost jego odporności na zatrucie SO₂ [124].

Tlenek węgla jako czynnik redukcyjny

Istnieje kilka możliwości przeprowadzenia procesu redukcji na katalizatorze z wykorzystaniem tlenku węgla. Jedną z nich opisano w pracy [149], gdzie zaproponowano mechanizm, według którego redukcja NO zachodzi na katalizatorze Rh/ γ -Al₂O₃. Tlenek azotu(II) i tlenek węgla(II) ulegają adsorpcji na powierzchni katalizatora. Kolejno zachodzi dysocjacja NO, formowanie i dysocjacja N₂O by w końcowym etapie powstał CO₂ i N₂. Zastosowanie sodu jako promotora katalizatora Rh/ γ -Al₂O₃ spowodowało obniżenie konwersji CO z jednoczesnym wzrostem aktywności katalizatora w redukcji NO. Zaobserwowano również wzrost odporności na dezaktywację HCl i SO₂ [150]. W badaniach nad wpływem doboru fazy aktywnej prekursora w postaci platyny i palladu na aktywność katalizatorów stosowanych w procesach CO-SCR stwierdzono, że prekursor ma istotny wpływ na aktywność katalizatora Pd/Al₂O₃, oraz że w przypadku katalizatora Pt/Al₂O₃ wpływ ten jest znikomy [151].

Wodór jako czynnik redukcyjny

Dzięki zastosowaniu wodoru na katalizatorze palladowym (większa ilość zaadsorbowanego wodoru na powierzchni) uzyskano wyższe stopnie konwersji NO [152]. W wielu pracach badawczych wskazywano na katalizator Pt/MgO-CeO₂ jako najaktywniejszy i najbardziej odporny na dezaktywację H₂O, CO, CO₂ i SO₂ [153]. Aktywność katalityczna w redukcji NO wodorem w głównej mierze zależy od stopnia utlenienia platyny, natomiast selektywność do N₂ skorelowana jest mocą centrów kwasowych nośnika [154]. Aby otrzymać katalizatory aktywne w H₂-SCR, można zastosować różne nośniki. Stosowanie zeolitów skutkuje uzyskaniem wysokiego stopnia selektywności redukcji NO do N₂ [154]. Zastosowanie dodatku Mn do katalizatora Pd/TiO₂-Al₂O₃ ma synergiczny wpływ. Pierwotnie powstające formy NH_x (x=0-3) adsorbowane były na kwasowych centrach Lewisa, natomiast po wprowadzeniu Mn, jony NH₄⁺ były sorbowane na kwasowych centrach Brønsteda. Wprowadzenie domieszki Pd do katalizatora skutkowało zmianą jego kwasowości oraz wpływało na moc centrów redoks, zwiększając stopień redukcji NO. Zauważono synergiczny wpływ zastosowania bimetalicznego układu pallad-iryd [155]. Aktywność katalizatora Pd-Ir/TiO₂ znacznie przewyższa aktywność

takich katalizatorów jak: Pd/TiO₂, Ir/TiO₂, Rh/TiO₂ oraz bimetalicznego Pd-Rh/TiO₂, w którym nie zaobserwowano efektu synergicznego [156].

2.9.2.10. Katalizatory na bazie tlenków

Amoniak jako czynnik redukcyjny

Katalizatory Mn/TiO₂ oraz Mn-Fe/TiO₂ były przedmiotem wielu badań. W wyniku analiz stwierdzono, że jednoczesne wprowadzanie Mn i Fe skutkuje wzrostem stopnia konwersji NO i powierzchni katalizatora. Dodatki te powodują również wzrost dyspersji oraz zmniejszenie krystaliczności. W trakcie pracy tego rodzaju katalizatorów dochodziło do ich dezaktywacji (H₂O i SO₂), lecz miała ona charakter odwracalny [146].

Badania nad aktywnością katalityczną CuO/γ-Al₂O₃ wykazały wzrost aktywności katalizatora po jego nasiarczeniu szczególnie w wysokiej temperaturze. Taki rezultat jest wynikiem ograniczenia utleniania amoniaku. Obecność pary wodnej w spalinach powodowała rozszerzenie okna temperaturowego, w jakim może pracować katalizator [157].

Irfan i in. analizowali m.in. aktywność beznośnikowych, osadzonych na TiO₂ katalizatorów tlenkowych Ce, Mn, Cu, Co oraz katalizatorów tlenków mieszanych Co-Mn, Ce-Mn, Co-W w procesie SCR i fast SCR. Największym osiągniętym stopniem redukcji NO cechował się katalizator Co₃O₄-WO₃ [124].

Podczas badań nad aktywnością katalizatorów CeO₂ oraz CeO₂/TiO₂ dowiedziono, że katalizator CeO₂ cechował się nieznacznym stopniem redukcji NO, natomiast katalizatory osadzone na TiO₂ wykazywały kilkukrotnie większą aktywność [158].

Wang i in. prowadzili badania nad wpływem domieszki Ce do katalizatora Fe₂O₃/TiO₂. W wyniku stosowania dodatku zaobserwowano wzrost powierzchni właściwej, większą dyspersję fazy aktywnej, wzrost liczby centrów kwasowych i poprawienie właściwości utleniająco-redukcyjnych. W wyniku łatwiejszej adsorpcji tlenu na powierzchni katalizatora dochodziło do wzrostu odporności na dezaktywację (H₂O i SO₂) [159].

Podczas badań nad wpływem dodatku CeO₂ do katalizatora V₂O₅/SiO₂ stwierdzono, że obecność dodatku stabilizowała pracę katalizatora, zwiększała dyspersję V₂O₅ oraz wpływała na zmianę porowatości mikrostruktury katalizatora [160].

Tlenek węgla jako czynnik redukcyjny

Shu i in. prowadzili badania nad katalizatorami CuO/Fe₂O₃ i CuO/Co₃O₄ stosowanymi w redukcji NO tlenkiem węgla(II). Z otrzymanych rezultatów wynika, iż badane katalizatory osiągały znacznie wyższe stopnie konwersji NO w porównaniu do wyizolowanych CuO,

Fe_2O_3 oraz Co_3O_4 [161]. Przeprowadzono również badania nad aktywnością i właściwościami mieszanych tlenków $\text{CuO}_x\text{-MnO}_x$ w redukcji NO tlenkiem węgla. Zaobserwowano wyższą aktywność katalizatora dwuskładnikowego od MnO_x . Obecność CuO_x wpływała na poprawę właściwości utleniająco-redukcyjnych i zwiększoną adsorpcję NO_x [162].

2.9.2.11. Katalizatory na bazie zeolitów

Zeolity w zredukowanej formie bardzo silnie wiążą amoniak w centrach aktywnych Brønsteda doprowadzając do ich zablokowania, co w konsekwencji uniemożliwia przebieg pozostałych reakcji. W wyniku wprowadzenia jonów metali na powierzchnię zeolitów wzrasta szybkość reakcji utleniania NO do NO_2 . Prawidłowość ta sprawdza się szczególnie w przypadku redukcji stężenia NO_x w gazach spalinowych o wysokiej zawartości stosunku NO/NO_2 [133].

Amoniak jako czynnik redukcyjny

W badaniach katalizatora $\text{FeO}_x\text{-CeO}_2/\text{ZSM-5}$ zaobserwowano wysoką jego aktywność. Wynikała ona z zastosowanej metody preparatyki (impregnacja roztworem acetylonitrylowym acetyloacetonianu żelaza i azotanu ceru), która wpływała na silne oddziaływanie związków żelaza i ceru na strukturę zeolitu [163].

Long i Yang prowadzili badania nad aktywnością katalizatorów Fe-ZSM-5 i Ce-Fe-ZSM-5, które otrzymano poprzez wymianę jonową. Po wprowadzeniu ceru do struktury katalizatora uzyskano zwiększenie aktywności i stabilności pracy katalizatora [164].

Katalizatory Cu-ZSM-5, Cu-HM, Cu-HY, Cu-USY oraz Cu-FER otrzymane metodą wymiany jonowej zostały przebadane pod kątem ich aktywności przez Baik i in. W wyniku badań stwierdzono, że katalizatory Cu-ZSM-5 i Cu-HY charakteryzowały się wysokim stopniem konwersji NO amoniakiem. Podczas użycia mocznika jako reduktora nie zaobserwowano istotnych zmian w stopniu przereagowania NO [165].

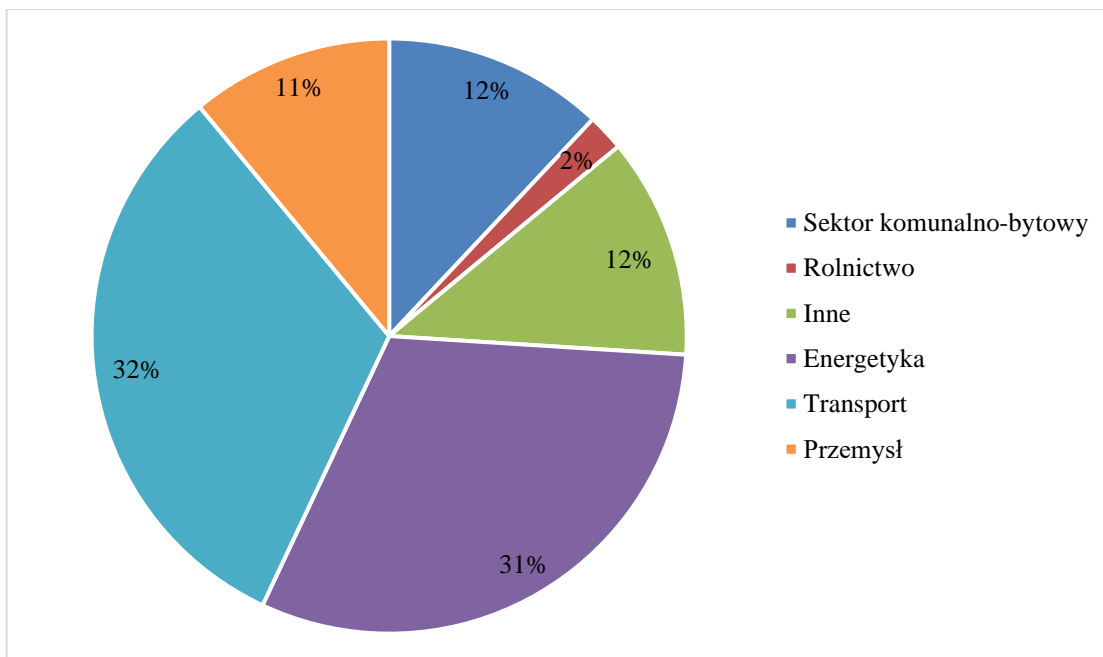
Kim i in. badali katalizatory Mn/ZSM-5, Fe-ZSM-5, Mn-Fe/ZSM-5 i Mn-Fe-Er/ZSM-5 otrzymane metodą suchej impregnacji oraz katalizatory Mn-ZSM-5 i Cu-ZSM-5 uzyskane w wyniku wymiany jonowej. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że dodatek Mn i Er zwiększył odporność na dezaktywację hydrotermalną katalizatora. Podczas procesu starzenia hydrotermalnego Er stabilizował dyspersję Mn. Zaobserwowano również zmniejszenie inhibującego wpływu węglowodorów na aktywność katalizatora [166].

Shwan i in. badający wpływ redukcji wodorem na aktywność katalizatora Fe/BEA stwierdzili, że redukcja wodorem powoduje zwiększenie dyspersji żelaza.

W wyniku tego obserwowano wzrost aktywności katalizatora w niskiej temperaturze oraz spadek aktywności w zakresie wysokich temperatur [167].

2.10. Problem niskiej emisji w Polsce

Źródła emisji zanieczyszczeń w Polsce są zróżnicowane, jednak najbardziej szkodliwe zanieczyszczenia pochodzą z sektora komunalno-bytowego (rys. 17). Grupa tych emitatorów nazywana jest sektorem niskiej emisji [168].



Rys. 17. Udział największych sektorów emisji NO_x na podstawie [169]

Pojęciem niskiej emisji określa się emisję szkodliwych pyłów i gazów, która pochodzi z emitatorów nieprzekraczających 40 m wysokości [170]. Niska emisja jest problemem związanym głównie z emisją szkodliwych pyłów i gazów powstałych podczas nieefektywnego spalania paliw w domowych kotłach i piecykach. Za powstawanie tego negatywnego zjawiska w głównej mierze są odpowiedzialne lokalne kotłownie oraz indywidualne paleniska domowe. To właśnie w tych miejscach do produkcji ciepła wykorzystuje się przestarzałe technologicznie urządzenia grzewcze, a do ich zasilania stosowane są głównie paliwa kopalne oraz biomasa często niskiej jakości. Wspomniana emisja jest bardzo niebezpieczna ze względu na nisko usytuowane źródła zanieczyszczeń. Taka sytuacja prowadzi do akumulacji zanieczyszczeń w strefie stałego przebywania ludzi [171].

Oszacowanie wielkości emisji oraz jej ograniczenie jest skomplikowane. Związane jest to z występowaniem sezonowości w użytkowaniu kotłów małej mocy. W dużych miastach do

niskiej emisji przyczynia się również transport. Władze miast starają się zminimalizować negatywny wpływ sektora transportu. Wprowadzane są m.in. zakazy wjazdu pojazdom niespełniającym normy euro 6 do centrum miast. Propagowane są różnego rodzaju rozwiązania zachęcające do korzystania z transportu publicznego. Obecnie przemysł ma niewielki wpływ na zjawisko niskiej emisji. Przyczyną są rygorystyczne przepisy i normy, jakie muszą spełnić przedsiębiorcy, by nie ponieść dotkliwych kar za ponadnormatywną emisję [172].

Aby zminimalizować wpływ głównej składowej niskiej emisji (sektora komunalno-bytowego) państwo wprowadza regulacje prawne dotyczące jakości paliwa oraz efektywności urządzeń grzewczych.

Zgodnie z wymogami klasyfikacji kotłów (piąta klasa) wprowadzoną w 2017 roku, emisja szkodliwych substancji, z wyjątkiem NO_x, została zaostrzona i uregulowana. Do roku 2020 (okres wejścia w życie dyrektywy Ecodesign), emisja tlenków azotu pochodząca z kotłów małej mocy nie była ujęta w przepisach. Dyrektywa Ecodesign wprowadziła limit emisji NO_x na poziomie 200 mg/m³ dla kotłów na biomasę oraz 350 mg/m³ dla kotłów na pozostałe paliwa stałe. Limity te zmusiły producentów kotłów do ingerencji w proces spalania lub zastosowanie odpowiedniego systemu oczyszczania spalin [173, 174, 175].

3. Cel i zakres pracy

Podstawowym celem pracy było opracowanie układu katalitycznego, zbadanie i przeanalizowanie koncepcji selektywnej redukcji katalitycznej tlenków azotu w układzie komory paleniskowej kotła biomasowego małej mocy w perspektywie wymogów normy Ecodesign. Dla realizacji postawionego celu wyznaczono szereg celów szczegółowych pracy prowadzących do osiągnięcia celu głównego:

- wybór paliw do zasilania stanowiska kotłowego: pellet z drewna iglastego (paliwo referencyjne), słoma pszenna i wytloki z konopi uprawnej,
- pelletowanie biomasy odpadowej jako paliwa zasilającego stanowisko kotłowe oraz określenie jej właściwości fizykochemicznych,
- wykonanie odpowiednich mieszanek pelletów z mocznikiem,
- budowa stanowiska badawczego wyposażonego w odpowiednie króćce umożliwiające pomiar rozkładu temperatury wewnątrz komory paleniskowej kotła,

- modelowe i doświadczalne określenie rozkładu temperatury w komorze paleniskowej kotła, celem zoptymalizowania lokalizacji katalizatora,
- wykonanie katalizatorów z udziałem jako fazy aktywnej Pt, CuO, TiO₂, MnO₂ i ich instalacja w komorze paleniskowej kotła biomasowego,
- pomiary i analiza składu spalin,
- analiza wpływu rodzaju stosowanego paliwa biomasowego na stężenie tlenków azotu w spalinach badanego kotła,
- określenie wpływu spreparowanych katalizatorów na wielkość emisji: CO, NO_x, PM, LZO, WWA, pochodzącej ze spalania trzech rodzajów biomasy,
- określenie wpływu dodatku mocznika jako reduktora tlenków azotu powstających ze spalania paliwa biomasowego,
- określenie ilości niedopału znajdującego się w popiele dennym dla kotła biomasowego wyposażonego w układy katalityczne,
- wyznaczenie rzeczywistej sprawności kotła biomasowego (przy uwzględnieniu strat), w zależności od konfiguracji zastosowanego katalizatora i paliwa.

Celem dodatkowym dla określenia przydatności nawozowej popiołów powstałych podczas procesu spalania różnych rodzajów biomasy z udziałem układów katalitycznych, było określenie ich właściwości fizykochemicznych.

4. Część eksperymentalna

4.1. Metodyka badań

4.1.1. Materiały i surowce

Do zasilania kotła wykorzystywano trzy paliwa biomasowe: pellet z drewna iglastego, pellet ze słomy pszennej oraz pellet z konopi uprawnej. Pellet z drewna iglastego jest produktem komercyjnym (Olimp producent Barlinek) i stanowi najpopularniejszy biomasowy nośnik energii. Pozostałe przygotowane pellety zostały wykonane przy wykorzystaniu linii produkcji pelletu o mocy 11 kW (rys. 18).



Rys. 18. Linia do produkcji pelletu Kovo Novak model MGL 200

W procesie preparowania katalizatorów wykorzystywano tlenki TiO_2 (WarChem), MnO_2 (WarChem), azotan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ (WarChem) oraz roztwór H_2PtCl_6 (Avantor Performance Materials Poland S.A.). Tlenki nanoszono na powierzchnię nośnika w formie przygotowanego wcześniej roztworu.

Wszystkie katalizatory zostały spreparowane na komercyjnym materiale glinokrzemianowym wykorzystywanym do wypełnienia deflektora. Materiał został dostarczony przez producenta kotła wykorzystywanego w badaniach tj. Z.Ś. GREŃ Sp. J.

W procesie nanoszenia cząsteczek mocznika na powierzchnię pelletów wykorzystywano mocznik o czystości 99,5% (producent Pol-Aura). Mocznik nanoszono w formie wodnego roztworu przy pomocy urządzenia rozpylającego i mieszadła obrotowego.

4.1.2. Preparatyka nośników i katalizatorów

Spreparowano cztery katalizatory (miedziowy, manganowy, tytanowy i platynowy). Każdy katalizator posiadał cztery warianty koncentracji substancji aktywnej na powierzchni nośnika: 17,5g, 35g, 52,5g, 70g dla preparowanych katalizatorów z udziałem: CuO , TiO_2 , MnO_2 oraz odpowiednio 0,05g, 0,1g, 0,15g, 0,2g dla katalizatorów platynowych. W odniesieniu do powierzchni deflektora koncentracja ta odpowiadała 140, 280, 420 i 560 g/m^2 dla CuO , TiO_2 , MnO_2 oraz 0,4, 0,8, 1,2, 1,6 g/m^2 dla katalizatorów platynowych.

Katalizator miedziowy (rys. 19) preparowano w wyniku wprowadzenia roztworu azotanu miedzi(II) na powierzchnię deflektora kotła metodą natryskową. Natrysk prowadzony był przez urządzenie rozpylające MAROLEX model RX z dyszą o strumieniu stożkowym

pełnym. W urządzeniu była zainstalowana pompka membranowa z regulatorem ciśnienia i przepływu. Urządzenie wyłączało się samoistnie po naniesieniu założonej ilości roztworu na powierzchnię deflektora. W celu odparowania wilgoci z nośnika wykorzystywano suszarkę laboratoryjną Wamed KBC-65W. Suszenie prowadzone było w temperaturze 110 °C przez 24h. Cały proces był powtarzany, aż do momentu uzyskania odpowiedniej koncentracji cząstek miedzi na powierzchni nośnika. Każdy kolejny katalizator został wykonany w oparciu o tę samą procedurę.



Rys. 19. Katalizator zawierający cząstki miedzi chwilę po natrysku (po lewej) oraz po procesie suszenia (po prawej)

4.1.3. Preparatyka mieszanki pelletu z mocznikiem

Na wytworzone pellety z odpadów biomasowych nanoszono wodny roztwór mocznika o stężeniu 1% mas.. Substancja była nanoszona do chwili uzyskania odpowiedniej koncentracji w strukturze pelletu odpowiadającej 0,1% w stosunku do masy spalanego paliwa. Dawka substancji aktywnej dobrana została na podstawie wstępnych badań wpływu mocznika na wielkość emisji NO_x [176]. Roztwór mocznika nanoszono przy pomocy urządzenia rozpylającego MAROLEX model RX z dyszą o strumieniu stożkowym pełnym. W celu równomiernego wprowadzenia mocznika na pellet zastosowano podczas natrysku mieszanie w półotwartym obrotowym mieszadle łopatkowym (60 rpm). Po zakończeniu procesu wprowadzania mocznika, paliwo było suszone w temperaturze pokojowej, aż do osiągnięcia wilgotności paliwa w stanie roboczym.

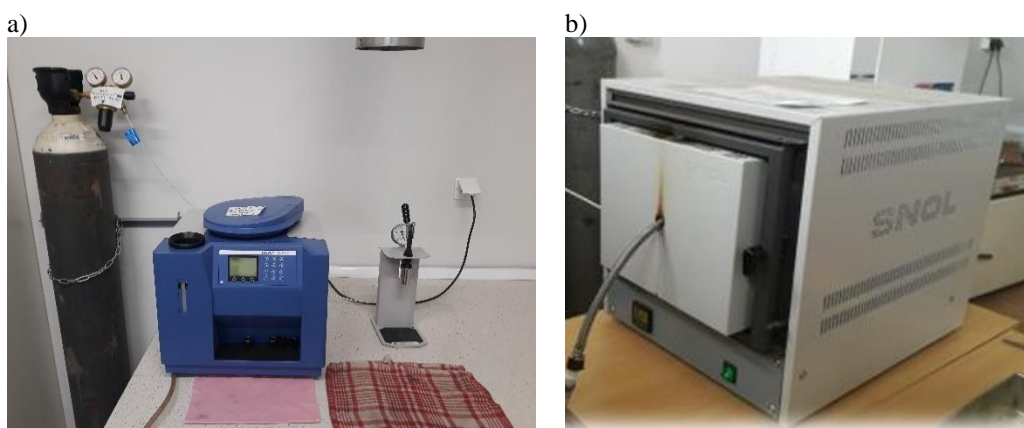
4.1.4. Badania fizykochemiczne surowców i produktów

4.1.4.1. Analiza techniczna i pomiar ciepła spalania

Analizę techniczną stosowanych surowców biomasowych wykorzystywanych do zasilania kotła przeprowadzono zgodnie z normami obowiązującymi dla biopaliw stałych. Przygotowanie próbek do analizy technicznej wykonano zgodnie z obowiązującą normą [177]. Analiza techniczna zawierała oznaczenie takich właściwości paliwa jak: zawartość wilgoci, zawartość popiołu, zawartość części lotnych, ciepło spalania oraz wartość opałową.

Zawartość wilgoci w paliwie wyznaczono za pomocą metody wagowo-suszarkowej przy wykorzystaniu suszarki laboratoryjnej (WAMED KBC–65W), zgodnie z normą [178].

Wartość ciepła spalania wyznaczono przy wykorzystaniu kalorymetru IKA C 200 (rys. 20a). Wartość opałową wyznaczono zgodnie z normą [179].



Rys. 20. Urządzenia laboratoryjne: a- kalorymetr IKA C200, b- piec muflowy SNOL 8,2/1100

Zawartość części mineralnych w paliwie (zawartość po spopieleniu) wyznaczono poprzez wygrzewania tygli zawierających określoną ilość paliw w piecu muflowym (SNOL 8,2/1100) (rys. 20b) w temperaturze 550°C, zgodnie z wymaganiami normy [180]. Zawartość części mineralnych wyznaczono na podstawie równania (1):

$$AC = \frac{m_A - m_C}{m_M - m_C} \cdot 100\% \quad (1)$$

w którym:

AC- zawartość części mineralnych w próbce paliwa (%),

m_A - masa tygielka z próbką paliwa po spaleniu (g),

m_C - masa pustego tygielka (g),

m_M - masa tygielka z próbką paliwa przed spalaniem (g).

Zawartość części lotnych w paliwie wyznaczono poprzez wygrzewanie w atmosferze obojętnej w piecu muflowym zgodnie z normą [181]. Atmosferę obojętną w komorze pieca muflowego uzyskano poprzez wprowadzenie do niej w czasie analizy dwutlenku węgla. Zawartość części lotnych w paliwie wyznaczono na podstawie równania (2):

$$VM = \frac{1-(m_S-m_C)}{m_M} \cdot 100\% \quad (2)$$

w którym:

VM - zawartość części lotnych w próbce paliwa (%),

m_S - masa tygielka z frakcją stałą (g),

m_C - masa pustego tygielka (g),

m_M - masa tygielka z materiałem przed wygrzewaniem (g).

4.1.4.2. Badania wytrzymałości pelletu

Badania wytrzymałości na ścieranie pelletów biomasowych (o średnicy 6 mm i długości 30 mm) wykonano w specjalnie skonstruowanym urządzeniu (rys. 21) zgodnie z procedurą badawczą zawartą w normie [182]. Test wytrzymałości mechanicznej polegał na obrocie określonej próbki paliwa (500 ± 10 g) w obrotowej komorze z częstotliwością 50 rpm przez 10 minut. Po zakończonym teście próbkę paliwa przesiewano przez sito o średnicy oczek 3,15 mm. Następnie ważono frakcję nadsitową i wyznaczano współczynnik wytrzymałości mechanicznej jako stosunek masy frakcji nadsitowej do frakcji podsitowej.



Rys.21 Urządzenie do badania wytrzymałości pelletu

4.1.4.3. Badania składu elementarnego

Skład elementarny paliw biomasowych, tj. oznaczenie zawartości węgla, wodoru, azotu i siarki, wykonano z wykorzystaniem aparatu PerkinElmer CHNS/O 2400 (rys. 22). Badania zostały przeprowadzone na próbkach w stanie suchym, rozdrobnionych do ziarna poniżej 0,2 mm zgodnie z wymaganiami normy [183].



Rys. 22. Stanowisko badań składu elementarnego paliw stałych (PerkinElmer CHNS/O 2400)

4.1.4.4. Badania zawartości ligniny i celulozy

Paliwa biomasowe zostały poddane analizie na zawartość włókna surowego (CF) zgodnie z normą [184]. Wyznaczono również zawartość włókna kwaśno detergentowego (ADF) i ligniny (ADL) zgodnie z normą [185]. Ilość celulozy obliczono z sumy różnic między CF a ADF oraz CF a ADL.

4.1.5. Badania właściwości nośników i spreparowanych katalizatorów

4.1.5.1. Materiały i surowce

Nośniki i katalizatory wykonano z wykorzystaniem dwóch rodzajów naturalnych glinokrzemianów (oznaczonych jako N_I i N_{II}). Pierwszy nośnik (N_I) został dostarczony przez firmę Przedsiębiorstwo Innowacyjno-Wdrożeniowe Ekomotor Spółka z ograniczoną odpowiedzialnością. Jest to materiał wykorzystywany do produkcji przemysłowych katalizatorów oczyszczania spalin (m.in. w procesie SCR). Drugim nośnikiem (N_{II}) jest

materiał stosowany przez firmę Z.Ś. GREŃ Sp. J. do produkcji komercyjnych deflektorów umieszczanych w kotłach pelletowych z serii EG-PELLET.

4.1.5.2. Przygotowanie nośników i katalizatorów do badań

Oba nośniki były dostarczone w formie monolitycznej. Nośnik N_I był uformowany w kształcie sześcianu posiadającego kwadratowe otwory wzdłużne, zaś nośnik N_{II} był dostarczony w kształcie walca o średnicy 40 cm. W celu przygotowania próbek do badań rozdrobniono elementy nośników w młynku. Po procesie rozdrobnienia wyselekcjonowano ziarno o rozmiarze 0,315-0,63 mm, które poddano suszeniu w temperaturze 110°C przez 12h. Procedura ta była powtarzana w ten sam sposób dla katalizatorów z naniesioną warstwą katalizatora.

4.1.5.3. Analiza chłonności wodnej

Z wcześniej przygotowanego materiału nośnika N_I i N_{II} pobierano 1±0,1g i umieszczano w naczynku wagowym. Po zarejestrowaniu masy naważki zalewano ją wodą dejonizowaną w ilości zapewniającej całkowite przykrycie próbki. Po upływie 30 minut woda nad materiału została odsączona. Nadmiar wilgoci został odprowadzony przy użyciu bibuły filtracyjnej. Po tym zabiegu materiał ważono i wyznaczano chłonność wodną zgodnie z równaniem (3):

$$Ch = \frac{m_n - m_w}{m_n} \cdot 100\% \quad (3)$$

w którym:

Ch - chłonność wodna (%),

m_n - masa materiału przed nasączeniem (g),

m_w - masa materiału po nasączeniu (g).

4.1.5.4. Analiza porozymetryczna

Określenie struktury porowatej badano przy pomocy metody porozymetrii rtęciowej z wykorzystaniem aparatu Pascal 440 Carbo Erba.

4.1.5.5. Analiza składu pierwiastkowego nośników katalizatora

Pomiar zawartości pierwiastków w nośnikach katalizatorów wykonano metodą emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-AES)

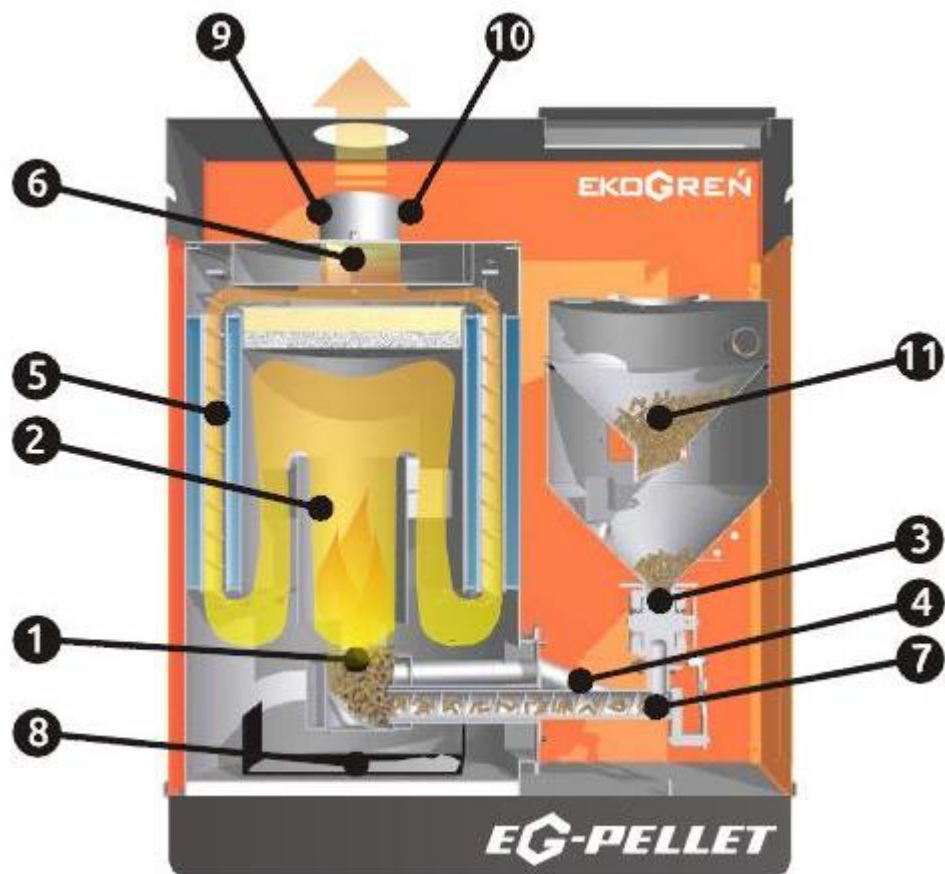
po mineralizacji mikrofalowej. Badania przeprowadzono przy pomocy aparatu iCAP 7400 firmy Thermo Scientific.

4.1.6. Opis stanowiska badawczego

Stanowisko badawcze składało się z kotła biomasowego EG-PELLET (15 kW), układu odbioru ciepła, układu odprowadzania spalin oraz układu zabezpieczeń chroniących przed przegrzaniem oraz wybuchem. Dodatkowo stanowisko było wyposażone w oprzyrządowanie pomiarowe wykorzystywane do określenia składu spalin oraz do wyznaczenia rozkładu temperatury wewnątrz komory spalania.

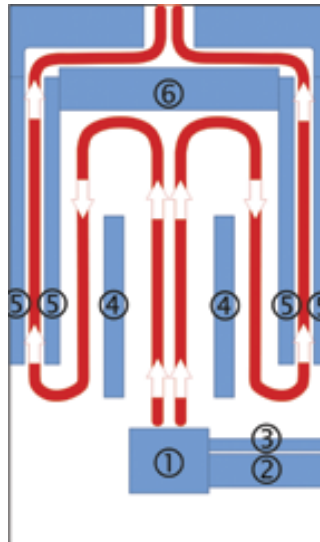
Do energetycznej konwersji biomasy w procesie spalania był wykorzystywany kocioł retortowy o cylindrycznej komorze spalania (rys. 23). Kocioł został wyprodukowany przez firmę Z.Ś. GREŃ Sp. J.. Komercyjny kocioł został zmodyfikowany zgodnie z dostarczonymi wytycznymi. Zmiany dotyczyły usytuowania króćców pomiarowych przechodzących przez płaszcz wodny wprost do komory spalania, zmiany umiejscowienia sterownika, systemu sterującego umożliwiającego ręczną zmianę parametrów pracy wszystkich podzespołów oraz wyposażenia części demontowalnych z udziałem szybkozłączek, by umożliwić łatwy i szybki dostęp do komory spalania, palnika i deflektora.

Parametry pracy kotła były kontrolowane przez sterownik ESTYMA Control M RS 420. System regulacji kontrolował pracę podajnika ślimakowego, systemu zapłonowego, układu turbulatorów oraz układu elektrozaworów wraz z pompą obiegową czynnika roboczego. Moc, z jaką pracował kocioł, była regulowana poprzez zadaną temperaturę dla czynnika roboczego. Przyrost temperatury oraz ustabilizowana praca kotła regulowana była poprzez modyfikację przebiegu histerezy temperatur.



Rys. 23. Schemat budowy kotła retortowego EG-PELLET o mocy 15 kW; 1- palnik, 2- komora spalania, 3- śluza dozująca pellet, 4- aparat zapłonowy, 5- turbulatory, 6- wylot spalin, 7- podajnik ślimakowy, 8- popielnik, 9- termopara, 10- sonda lambda, 11- zasobnik pelletu [186].

Kocioł posiada komorę spalania (rys. 24) o przekroju kołowym. Średnica komory spalania wynosi 40 cm. Bezpośrednio nad palnikiem umiejscowiona była kierownica spalin determinująca ich przepływ z palnika do deflektora, który umieszczony był w górnej części komory spalania. Spaliny omywały całą powierzchnię deflektora, by kolejno zostać skierowane w dół, promieniście rozchodząc się wzdłuż zewnętrznych ścian komory spalania. Kolejnym etapem była wymiana ciepła w wymienniku zbudowanym z 10 płomieniówek. Przepływ spalin wymuszała wentylator wyciągowy i to za jego pośrednictwem spaliny trafiały do przewodu kominowego.



Rys. 24. Schemat budowy komory spalania wraz z przepływem spalin: 1-palnik, 2-podajnik pelletu, 3-przewód dystrybucji powietrza, 4-przegroda, 5-płaszcz wodny, 6-deflektor spalin (miejsce umieszczenia katalizatora)

Układ spalania zbudowany był z palnika retortowego wyposażonego w system dolnego napowietrzania złoża retorty oraz w system podawania paliwa. Pellet magazynowany był w zasobniku o pojemności $0,17 \text{ m}^3$. Do retorty transportowano go przy wykorzystaniu podajnika ślimakowego. Ilość powietrza trafiająca do złoża retorty, jak i dawka paliwa były regulowane przez sterownik sprzężony z sondą lambda i termoparą. Rejestrowane parametry wpływały na regulację obrotów wentylatora wyciągowego oraz na ilość obrotów podajnika. Powstały popiół podczas procesu spalania opadał grawitacyjnie do popielnika.

Układ odbioru ciepła składał się z dwóch nagrzewnic wentylatorowych oraz układu izolowanych termicznie połączeń rurowych, zaworów, zbiornika wyrównawczego, przepływomierzy i pompy obiegowej. Czynnikiem roboczym wykorzystywanym w układzie był glikol. Odpowiedzialne za odprowadzanie wyprodukowanego ciepła do otoczenia były nagrzewnice wentylatorowe (rys. 25) dostarczone przez firmę Volcano. Moc grzewcza układu składającego się z dwóch szeregowo połączonych nagrzewnic wynosiła 40 kW . W ten sposób zapewniono odbiór całej ilości ciepła wytwarzanej przez kocioł w trakcie badań. Nagrzewnice posiadały dwa typy sterowników (automatyczny i ręczny). Sterownik automatyczny regulował poprzez falownik obroty wentylatora w ten sposób, by utrzymać odpowiednią zadaną temperaturę w pomieszczeniu bądź w układzie. Regulator ręczny nastawiał 4 prędkości wentylatora z pominięciem systemu czujników temperatury.

Taki system zapewniał możliwość ciągłej pracy kotła z mocą nominalną bez konieczności

ograniczania ilości produkowanej energii cieplnej. Obieg czynnika roboczego sterowny był przez regulator pracy kotła, który sterował pracą pompy obiegowej oraz pracą zaworu trójdrożnego. Pompa obiegowa była załączana w chwili osiągnięcia temperatury 50°C przez czynniki robocze.



Rys. 25. Widok nagrzewnic wentylatorowych układu obioru ciepła

Układ odprowadzania spalin zbudowany był z rury DN180 odprowadzającej spaliny do izolowanego komina DN180. Rura była wyposażona w króćce pomiarowe, w których umieszczano sondy analizatora spalin TESTO 350, pyłomierza TESTO 380 (rys. 26) oraz aspiratora dwukanałowego ASP-3 II (rys. 26).



Rys. 26. Widok króćców pomiarowych w przewodzie kominowym wraz z sondami aspiratora, pyłomierza i analizatora spalin

Badania rozkładu temperatury prowadzono z wykorzystaniem 4 termopar typu K o długości 70 cm każda (rys. 27). Wskazania termopar były zapisywane przez czterokanałowy rejestrator danych APAR AR205. Zapis wartości temperatury prowadzony był co 1 sekundę przez cały okres pracy kotła. Dwie termopary umieszczone były bezpośrednio pod powierzchnią deflektora, a dwie kolejne znajdowały się bezpośrednio nad palnikiem w odległości 10 cm od centralnej części komory paleniskowej. Termopary zamontowano w specjalnych przewodnicach prowadzących przez płaszcz wodny wprost do komory spalania.



Rys. 27. Widok rozmieszczenia króćców pomiarowych przechodzących przez płaszcz wodny do komory spalania wraz z termoparami typu K

4.1.7. Parametry pracy kotła

Podczas wszystkich serii pomiarowych kocioł pracował z mocą nominalną. Rozpoczęcie pomiarów odbywało się po wcześniejszym 2-godzinnym kondycjonowaniu warunków pracy kotła. W czasie realizacji badań zadana temperatura czynnika roboczego w kotle wynosiła 75°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$). Nagrzewnice wentylatorowe odprowadzały ciepło w taki sposób, by temperatura czynnika roboczego na wejściu do kotła nie obniżyła się poniżej 55°C . Kocioł pracował w sposób zautomatyzowany, zaś jego parametry pracy regulowano za pomocą sterownika. Odpowiednia dawka paliwa i powietrza podawana była do komory

spalania na podstawie wskazań termopary oraz sondy lambda. Dawkę powietrza dostarczał wentylator wyciągowy zaś paliwa podajnik ślimakowy sprzężony z zasobnikiem.

4.1.8. Pomiar rozkładu temperatury pod powierzchnią deflektora

Rozkład temperatury został wyznaczony przy pomocy zainstalowanych czterech termopar typu K sprzężonych z czterokanałowym rejestratorem danych (rys. 28). Termopary wprowadzono do komory spalania kotła po wcześniejszym jego kondycjonowaniu. Wprowadzono cztery termopary, końce dwóch termopar znajdowały się bezpośrednio nad palnikiem zaś trzecia i czwarta umieszczona była bezpośrednio pod powierzchnią deflektora. Termopary umieszczone nad palnikiem znajdowały się na wysokości 15 i 30 cm. Podczas cyklu pomiarowego termopary były unieruchomione, a ich wskazania potwierdzały stabilność przebiegu procesu spalania. Czwarta termopara została wprowadzona pod powierzchnię deflektora, tak aby jej koniec znajdował się przy ścianie komory spalania. Po uruchomieniu rejestracji temperatury, termoparę przesuwano co 1 cm w głąb komory spalania w odstępach 5-minutowych. Z każdego punktu pomiarowego pomijano zarejestrowaną temperaturę z pierwszych 3 minut, a pomiary z ostatnich 2 minut uśredniano.



Rys. 28. Widok czterokanałowego rejestratora danych (APAR AR205)

4.1.9. Badanie aktywności katalitycznej spreparowanych katalizatorów

Przeprowadzono pomiary stężenia: CO, NO_x, PM, WWA i LZO w spalinach na wyjściu z kotła zasilanego pelletami wytworzonymi z odpadów biomasowych. W komorze spalania umieszczano deflektor stosowany komercyjnie (bez układu katalitycznego) lub deflektory z naniesionymi fazami aktywnymi. Każdorazowo przed rozpoczęciem cyklu pomiarowego kocioł kondycjonowano przez 2h. Po czym przystępowano do rejestracji składu spalin.

4.1.9.1. Badanie stężenia CO i NO_x w spalinach

Stężenie tlenku węgla i tlenków azotu znajdujących się w spalinach mierzono przy pomocy analizatora spalin TESTO 350 (rys. 29). Sonda analizatora była umieszczana w specjalnym króćcu znajdującym się w przewodzie kominowym w odległości 40 cm za kotłem. Połączenie sonda króciec było szczelne, co eliminowało przedostawanie się powietrza atmosferycznego do przewodu kominowego. Głębokość umiejscowienia lancy pomiarowej w przewodzie była wyznaczona poprzez zbadanie przepływu i temperatury strugi spalin (zgodnie z instrukcją pomiarową analizatora). Analizator spalin rejestrował co 1 sekundę stężenia składników spalin, a cały okres rejestracji danych trwał 4h. Po zakończeniu pracy analizator poddawano płukaniu powietrzem atmosferycznym.



Rys. 29. Widok analizatora spalin (TESTO 350)

4.1.9.2. Badanie stężenia PM w spalinach

Stężenie pyłów zawieszonych (PM) w spalinach badano przy pomocy pyłomierza TESTO 380 (rys. 30). Przed przystąpieniem do pomiaru pyłomierz przechodził proces kondycjonowania wraz z nagrzewaniem sondy pomiarowej do temperatury 120°C. Umiejscowienie lancy pomiarowej opisano w punkcie 4.2.9.1. Pyłomierz rejestrował stężenie sumy pyłów zawieszonych co 1 sekundę przez 4 h.



Rys. 30. Widok pyłomierza (TESTO 380)

4.1.9.3. Badanie stężenia WWA i LZO w spalinach

Pobór prób węglowodorów aromatycznych (WWA) oraz lotnych związków organicznych (LZO) odbywał się za pomocą układu aspiracyjnego (rys. 31) z adsorpcją na węglu aktywnym (SKC LAT 120) oraz hydrofobowym organicznym polimerze (XAD-2). Układ składał się z dwóch torów pomiarowych (niezależny dla LZO i WWA). W skład każdego toru wchodziła sonda aspiracyjna zamontowana szczelnie w króćcu przewodu kominowego, filtra, skraplacza, rurek sorbentowych (z węglem aktywnym dla LZO i XAD-2 dla WWA) oraz aspiratora (ASP-3 II). Sonda aspiracyjna zamontowana była w osi przewodu (zasadę umiejscowienia opisano w punkcie 4.2.9.1). Aspirator w trakcie pracy prowadził rejestrację temperatury zasysanego gazu, ciśnienia, przepływu gazu oraz czasu pobytu. Sterowanie przepływem (prędkością oraz czasem poboru próby) odbywało się za pomocą sterownika aspiratora. Dla toru pierwszego (LZO) przepływ pobieranego gazu wynosił 60 l/h, a dla toru drugiego (WWA) 70 l/h. Czas poboru próbek dla toru pierwszego trwał 1h a dla toru drugiego 4h zgodnie z normą [187]. Po pobraniu próbek sorbenty zabezpieczano i transportowano do laboratorium. W warunkach laboratoryjnych prowadzono desorpcję za pomocą dwusiarczku węgla w celu wykonania analizy ilościowo-jakościowej WWA i LZO za pomocą chromatografu gazowego Varian 450GC z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i odpowiednimi kolumnami kapilarnymi.

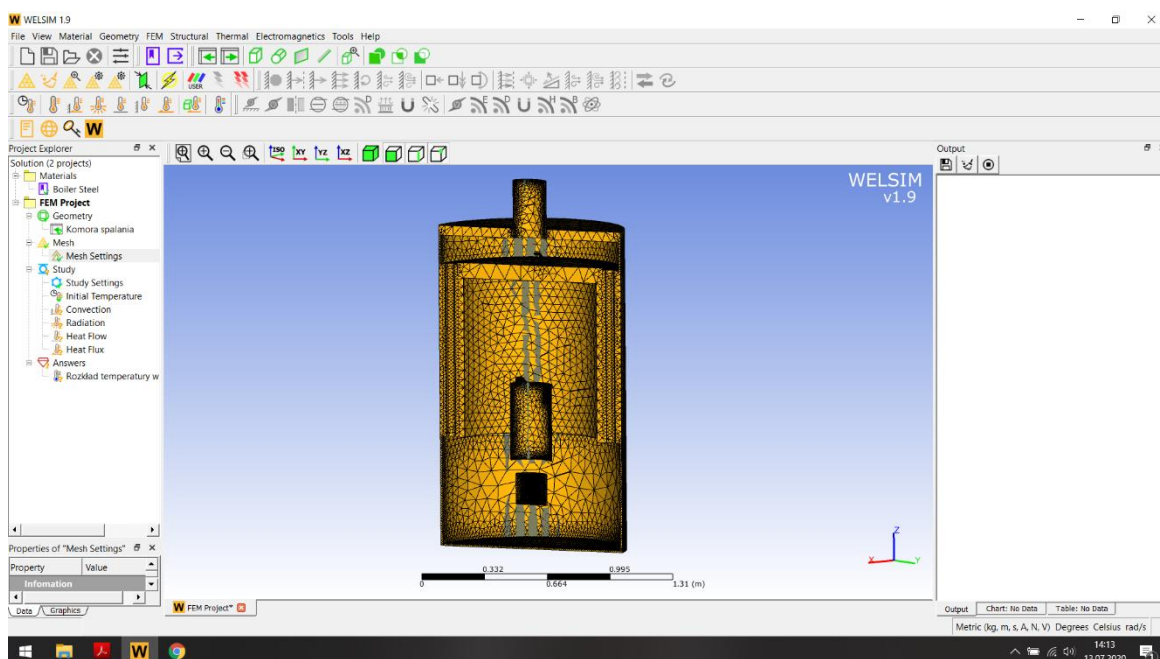


Rys. 31. Widok układu aspiracyjnego z sorbentami i aspiratorem dwu kanałowym (ASP-3 II)

4.2. Metodyka obliczeń numerycznych

4.2.1. Środowisko i metody obliczeniowe

Modelowanie numeryczne wykonano przy pomocy programu WELSIM w wersji v1.9 (rys. 32). Jest to narzędzie do symulacji zjawisk strukturalnych, termicznych i elektromagnetycznych. Oprogramowanie umożliwia prowadzenie symulacji na obiektach 3D w czasie rzeczywistym. Program WELSIM dokonuje analizy metodą elementów skończonych, bazując na zaprogramowanych zjawiskach fizycznych lub zdefiniowanych bezpośrednio przez użytkownika.



Rys. 32. Widok podstawowej część złożonego interfejsu programu WELSIM

Trójwymiarowy model geometryczny komory spalania w skali 1:1 wykonano w programie Solid Edge 2020. Tak wykonany model importowano do programu WELSIM w celu nałożenia odpowiedniej siatki obliczeniowej (w podprogramie Meshing).

Po wykonaniu siatki obliczeniowej definiowano poszczególne materiały, z których zbudowana była komora spalania oraz deflektor i określono ich właściwości. Wprowadzono dane fizykochemiczne spalane paliwa oraz czynnika roboczego (odbierającego ciepło). Określono wszystkie metody obliczeniowe, zależności fizyczne, warunki brzegowe m.in. dla warunków początkowych, konwekcji, radiacji, przepływu i przewodzenia ciepła. Po dokonaniu konfiguracji wszystkich parametrów uruchamiano procedury rozwiązywania założonych równań. Proces kończył się otrzymaniem wyników w formie tabelarycznej i graficznej.

4.2.2. Zastosowane modele zjawisk fizycznych

Opracowanie modelu analizy rozkładu temperatury w kotle małej mocy podczas procesu spalania pelletu jest procesem złożonym ze względu na bardzo skomplikowany charakter procesów przebiegających zarówno w fazie stałej, jak i gazowej. Modelowanie samego procesu spalania oparto na dwóch modelach. Pierwszym było heterogeniczne spalanie zachodzące na zewnętrznej warstwie paliwa drugim zaś turbulencyjne spalanie homogeniczne zachodzące w objętości komory spalania. Oba modele analizowano w tym samym czasie zachodzących procesów spalania, a wyniki uzyskiwane z modelu heterogenicznego były zarazem danymi wejściowymi dla modelu spalania w fazie gazowej. Sam przebieg spalania modelowano jako porowatą strefę wydzielającą H_2O , CO , CO_2 i O_2 .

Obliczenia interpolacji ciśnienia wykonano według metody PRESTO. Przyjęto model sprzężonego ciśnienia z prędkością poprzez zastosowanie algorytmu SIMPLEC, który opiera się o niestrukturalną siatkę, gdzie równanie korekcyjne ciśnienia pochodzi z równania ciągłości. Wykorzystano model Reynoldsa (Reynolds Stress Model), równania turbulentnego transportu energii kinetycznej oraz szybkości rozpraszania kinetycznej energii turbulencji. Warunkami wejściowymi przyjętymi do modelu były wyniki uzyskane podczas przeprowadzonych wcześniej eksperymentalnych badań kotłowych. Przyjęto założenia, że wektory wszystkich wartości uzyskiwanych na wyjściu z kotła są prostopadłe do płaszczyzny wyjścia zaś gradienty osiowe wszystkich zmiennych są równe 0 (z wyjątkiem prędkości). W warunkach brzegowych założono tę samą prędkość gazów na wejściu i wyjściu z kotła. Został spełniony w ten sposób warunek zachowania masy.

Wprowadzono relację polegającą na założeniu, iż prędkość przepływu gazów w pobliżu ścianek komory spalania wynika z lepkości molekularnej, a nie z turbulencji. Dodatkowo przyjęto brak możliwości ruchu części składowych kotła oraz brak przepuszczalności gazu.

4.3. Metodyka wyznaczania sprawności kotła

Sprawność kotła EG-Pellet została wyznaczona metodą pośrednią, głównie ze względu na zróżnicowanie właściwości fizykochemicznych zastosowanych paliw biomasowych. Dzięki tej metodzie można było również pominąć trudne do określenia strumienie masy i przepływów.

Metoda pośrednia (określania strat) polegała na różnicy 100-procentowej sprawności i oznaczonej sumy strat ciepła kotła biomasowego, włączając w ten bilans strumień energii dostarczanej w paliwie (4):

$$\eta_k = 100 - \sum S \quad (4)$$

w którym:

η_k - rzeczywista sprawność kotła (%),

$\sum S$ - suma strat ciepła kotła biomasowego (%).

Suma strat ciepła dla kotła biomasowego małej mocy wyrażona jest równaniem (5):

$$\sum S = S_w + S_n + S_z + S_p + S_r \quad (5)$$

w którym:

S_w - strata wylotowa (%),

S_n - strata niezupełnego spalania (%),

S_z - strata niecałkowitego spalania w żużlu (%),

S_p - strata niecałkowitego spalania w popiele lotnym (%),

S_r - strata promieniowania (%).

4.3.1. Metodyka wyznaczania strat ciepłych kotła

W celu obliczenia poszczególnych strat ciepła określono w badaniach kotłowych m.in. temperaturę otoczenia, temperaturę poszczególnych elementów kotła, temperaturę spalin oraz zawartości CO, CO₂, O₂ w spalinach. Kolejnym etapem były badania laboratoryjne przeprowadzone w celu wyznaczenia m.in. właściwości fizykochemicznych spreparowanych paliw oraz zawartości części palnych w żużlu i popiele lotnym.

4.3.1.1. Strata wylotowa

Strata wylotowa (kominowa) wynika głównie z różnicy temperatury między spalinami za ostatnią powierzchnią ogrzewalną kotła a temperaturą powietrza wprowadzanego do komory spalania. W celu wyznaczenia straty kominowej skorzystano ze wzoru Siegert'a (6):

$$S_w = (T_{sw} - T_{ot}) \cdot \left(\frac{A}{[CO_2]} + B \right) \quad (6)$$

w którym:

S_w - strata wylotowa (%),

T_{sw} - temperatura spalin (K),

T_{ot} - temperatura powietrza wprowadzanego do komory spalania (K),

$[CO_2]$ - udział objętościowy dwutlenku węgla w spalinach suchych (%),

A,B - współczynniki zależne od rodzaju spalanej paliwa (przyjęte dla spalanej biomasy A=0,65 i B=0).

4.3.1.2. Strata niepełnego spalania

Strata niepełnego spalania powstaje w wyniku obecności w spalinach gazów palnych np. CO, CH₄ i H₂. Ze względu na trudności w wyznaczeniu zawartości wodoru i węglowodorów w spalinach przyjęto założenia, że jedynym produktem niepełnego spalania jest tlenek węgla. W wyniku tego uproszczenia równanie przybrało postać (7):

$$S_n = \frac{V_{ss} \cdot 12644 \cdot [CO]}{Q_w^r} \quad (7)$$

w którym:

S_n - strata niepełnego spalania (%),

V_{ss} - objętość spalin suchych dla danego λ (m^3/kg),

[CO] - zawartość tlenku węgla w spalinach suchych (%),

Q_w^r - wartość opałowa paliwa (kJ/kg),

wielkość liczbowa (12644) jest iloczynem gęstości i wartości opałowej CO (kJ/m^3).

4.3.1.3. Strata niecałkowitego spalania w żużlu i popiele lotnym

Strata powstaje tylko podczas spalania paliw stałych i spowodowana jest obecnością niespalonych cząstek paliwa zawartych w popiele dennym i lotnym. Założono zgodnie z danymi literaturowymi [92], że udział popiołów związanych w komorze paleniskowej kotłów biomasowych małej mocy wynosi 0,9 (dla popiołów dennych), a pozostałą część stanowią cząstki popiołu porywane ze spalinami- 0,1 (dla popiołu lotnego). W wyniku tych założeń równania określające stratę niecałkowitego spalania przyjęły postać (8-9):

dla niecałkowitego spalania w popiele dennym:

$$S_z = \frac{0,9 \cdot A^r \cdot Q_c^r}{Q_w^r} \cdot \left(\frac{C_z}{100 - C_z} \right) \quad (8)$$

dla niecałkowitego spalania w popiele lotnym:

$$S_p = \frac{0,1 \cdot A^r \cdot Q_c^r}{Q_w^r} \cdot \left(\frac{C_p}{100 - C_p} \right) \quad (9)$$

w którym:

S_z i S_p - odpowiednio strata niecałkowitego spalania w popiele dennym i popiele lotnym (%),

A^r - zawartość popiołu w paliwie (%),

Q_c^r - wartość opałowa pierwiastka węgla (kJ/kg),

Q_w^r - wartość opałowa paliwa (kJ/kg),

C_z, C_p - zawartość części palnych odpowiednio w popiele dennym i popiele lotnym (%).

4.3.1.4. Strata promieniowania

Strata ciepła do otoczenia wynika z utraty ciepła przez słabo izolowane ścianki kotła. Podczas nominalnej pracy kotła małej mocy temperatura zewnętrznych ścianek obudowy jest wyższa od temperatury otoczenia, na skutek przewodzenia ciepła przez warstwę izolacyjną. W ten sposób w wyniku promieniowania i konwekcji, część energii cieplnej dostarczanej wraz z paliwem jest bezpowrotnie tracona. Stratę promieniowania można wyznaczyć z zależności (10):

$$Q_x = A_x \cdot \alpha \cdot (T_m - T_o) \quad (10)$$

w którym:

Q_x - strata promieniowania (%),

A_x - powierzchnia danego elementu kotła (m^2),

α - współczynnik przejmowania ciepła ($W/m^2 \cdot K$),

T_m - średnia temperatura powierzchni danego elementu kotła (K),

T_o - średnia temperatura panująca w kotłowni (K).

W celu wyznaczenia średniej temperatury poszczególnych elementów kotła wykonano zdjęcia termowizyjne przy pomocy kamery termowizyjnej Flir i60 (rys. 33). Dla wszystkich powierzchni został ustalony indywidualny współczynnik emisyjności ε i odbicia ρ . Określono temperaturę tła i wykonano zdjęcia kamerą termowizyjną poszczególnych elementów kotła. W celu wyznaczenia średniej temperatury poszczególnych elementów zdjęcia zostały poddane obróbce w programie FLIR Tools+ 6.4.



Rys. 33. Widok kamery termowizyjnej Flir i60

4.4. Metodyka określenia przydatności popiołu po spaleniu biomasy jako elementu nawozowego

4.4.1. Określenie ilości niedopału w popiele

Ilość niedopału w popiele została określona metodą strat w prażeniu zgodnie z normą obowiązującą dla odpadów paleniskowych [188]. Metoda ta polega na pomiarze masy próbki (ok. 1 g) umieszczonej w tyglu, przed i po prażeniu w temp. 950°C, aż do uzyskania stałej masy. Czas przebywania próby w piecu muflowym wynosi min. 2h. Sposób ten wykorzystywany jest zarówno do badań popiołów, jak i żużli.

4.4.2. Określenie zawartości wybranych pierwiastków w popiele dennym

W celu określenia przydatności nawozowej popiołu dennego powstałego podczas spalania biomasy w kotle małej mocy wyznaczono zawartość metali ciężkich oraz pierwiastków poprawiających parametry żyzności gleby. W tym celu wykonano badania metodą emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-AES) po mineralizacji mikrofalowej (dla Ni, Cr, Zn, Cu, Pb, Cd, Ca, K, P, Mg) zgodnie z procedurą [189]. Zawartość rtęci została określona poprzez metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej z techniką amalgamacji [190]. Ilość węgla i azotu została określona przy pomocy chromatografii gazowej [191].

4.4.3. Określenie odczynu popiołu dennego

Aby określić przydatność popiołów po spaleniu biomasy do nawożenia, wyznaczono również pH metodą potencjometryczną zgodnie z normą [192]. Jest to ważny element określający możliwość zastosowania popiołów po spaleniu biomasy jako nawozów w zależności od rodzaju gleby.

4.5. Metodyka obliczeń efektu ekonomicznego stosowania katalizatorów

Aspekt ekonomiczny badanych rozwiązań jest współmiernie ważny z aspektem ekologicznym. Zgodnie ze światowym trendem 2 x E (Ecological & Economic) wdrażane rozwiązania powinny chronić środowisko, jak i również powinny być korzystne ekonomicznie dla przyszłych klientów.

Do symulacji ekonomicznej wykorzystano dane standardowego domu o powierzchni 100 m² zamieszkałego przez 4 osoby. Technologia i dane zapotrzebowania na c.o i c.w.u są zgodne z obecnymi WT (warunki techniczne, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie).

Pierwszym krokiem było obliczenie rocznych kosztów paliwa dla poszczególnych rozwiązań według równania (11):

$$K_p = K_{c.o} + K_{c.w.u} \quad (11)$$

w którym:

K_p - koszty poniesione na zakup paliwa (PLN/rok),

$K_{c.o}$ - koszty poniesione na zakup paliwa zużytego do celów ogrzewania (PLN/rok),

$K_{c.w.u}$ - koszty poniesione na zakup paliwa zużytego podczas przygotowania ciepłej wody użytkowej (PLN/rok).

Roczny koszt zakupu paliwa zużytego na c.o i c.w.u obliczono z zależności (12-13):

dla centralnego ogrzewania:

$$K_{c.o} = Z_{p.co} \cdot K_{j,p} \quad (12)$$

w którym:

$Z_{p.co}$ - roczne zużycie paliwa dla ogrzewania (Mg/rok),

$K_{j.p}$ - jednostkowy koszt paliwa (PLN/Mg).

dla przygotowania ciepłej wody użytkowej:

$$K_{c.w.u} = Z_{p.c.w.u} \cdot K_{j.p} \quad (13)$$

w którym:

$Z_{p.c.w.u}$ - roczne zużycie paliwa dla przygotowania ciepłej wody użytkowej (Mg/rok),

$K_{j.p}$ - jednostkowy koszt paliwa (PLN/Mg).

Zużycie paliwa na potrzeby c.o i c.w.u obliczono na podstawie równań (14-15):

dla zużycia paliwa w wyniku ogrzewania:

$$Z_{p.c.o} = \frac{Q_{c.o}}{Q_w^r \cdot \eta_{ins.}} \quad (14)$$

w którym:

$Z_{p.c.o}$ - roczne zużycie paliwa dla ogrzewania (kg/rok),

Q_w^r - wartość opałowa paliwa (kJ/kg),

$\eta_{ins.}$ - sprawność instalacji grzewczej (%).

dla zużycia paliwa w wyniku przygotowania ciepłej wody użytkowej:

$$Z_{p.c.w.u} = \frac{Q_{c.w.u}}{Q_w^r \cdot \eta_{ins.}} \quad (15)$$

w którym:

$Z_{p.c.w.u}$ - roczne zużycie paliwa dla przygotowania ciepłej wody użytkowej (kg/rok),

Q_w^r - wartość opałowa paliwa (kJ/kg),

$\eta_{ins.}$ - sprawność instalacji grzewczej (%).

Kolejnym krokiem do określenia ekonomicznej zasadności stosowania układów katalitycznych było wyznaczenie prostego okresu zwrotu takiej modyfikacji. Obliczenia wykonano według równania (16):

$$PP = \frac{K_{w.k}}{O_k} \quad (16)$$

w którym:

PP - prosty okres zwrotu (rok),

$K_{w.k}$ - koszt wykonania i montażu katalizatora (PLN),

O_k - oszczędności w zakupie paliwa wynikające ze stosowania katalizatora (PLN).

Oszczędności wynikające z zastosowania katalizatora wyznaczono, korzystając z równania (17):

$$O_k = K_p - K_{p.k} \quad (17)$$

w którym:

K_p - roczny koszt zakupu paliwa zużytego na c.o i c.w.u (PLN/rok),

$K_{p.k}$ - roczny koszt zakupu paliwa zużytego na c.o i c.w.u pomniejszony o procent redukcji zużycia paliwa w wyniku zastosowania katalizatora (PLN).

5. Wyniki i dyskusja

5.1. Badania fizykochemiczne stosowanych paliw

5.1.1. Analiza techniczna i oznaczenie ciepła spalania

Analiza techniczna paliw biomasowych stosowanych do zasilania kotła EG-PELLET została wykonana zgodnie z opisem zawartym w punkcie 4.2.4.1. Analizy zostały przeprowadzone na próbkach w stanie analitycznym. Wyniki badań poszczególnych parametrów przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wyniki analizy technicznej paliw biomasowych

Oznaczenie	Zawartość, %			Wartość opałowa (Q^a), MJ/kg
	Wilgoci (W^a)	Popiołu (A^a)	Części lotnych (V^a)	
Pellet drzewny Olimp	8,65	1,89	75,15	18,51
Pellet ze słomy pszennej	9,71	2,83	71,42	15,96
Pellet z konopi uprawnej	9,83	7,26	66,16	17,01

Dzięki przeprowadzonej analizie technicznej można scharakteryzować biomasę i określić jej walory energetyczne pod kątem energetycznego wykorzystania. Analizując otrzymane wyniki, można stwierdzić, że pellet drzewny charakteryzuje się najwyższą wartością opałową (18,51 MJ/kg) spośród badanych surowców biomasowych. Drugim materiałem pod względem tej wartości jest pellet z konopi uprawnej (17,01 MJ/kg) a trzecim pellet ze słomy (15,96 MJ/kg). Zawartość części lotnych dla wszystkich trzech paliw biomasowych jest zróżnicowana i wynosi 75,15% dla pelletu drzewnego, 71,42% dla pelletu ze słomy i 66,16% dla pelletu z konopi. Ważnym parametrem charakteryzującym paliwa energetyczne jest zawartość popiołu, która była najmniejsza dla pelletu drzewnego (1,89%) a najwyższa dla pelletu z konopi (7,26%). Analizując parametr wilgotności, można stwierdzić, że plasuje się na podobnym poziomie między 8,65% (dla pelletu drzewnego) a 9,83% (dla pelletu z konopi).

Badane paliwa charakteryzują się dość niską zawartością wilgoci, która bezpośrednio wpływa na wartość opałową paliwa. Wszystkie pellety posiadały niedużą ilość pozostałości po spopieleniu, co świadczy o braku większych zanieczyszczeń mineralnych w paliwie oraz prognozuje mniejsze obciążenia eksploatacyjne. Wszystkie paliwa charakteryzowały się wysoką zawartością części lotnych, co miało wpływ na ich temperaturę zapłonu. Można zatem stwierdzić, że energetyczne wykorzystanie badanych paliw jest zasadne a paliwa wytworzone z odpadów biomasowych posiadają zbliżone parametry do najpopularniejszego nośnika energii, jakim jest pellet drzewny.

5.1.2. Badania składu elementarnego

Analizę składu pierwiastkowego materiałów stosowanych do zasilania kotła biomasowego przeprowadzono zgodnie z opisem zawartym w punkcie 4.2.4.3. Oznaczenia zostały wykonane na próbkach w stanie analitycznym. Zawartość poszczególnych pierwiastków dla trzech paliw biomasowych przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Wyniki analizy składu elementarnego

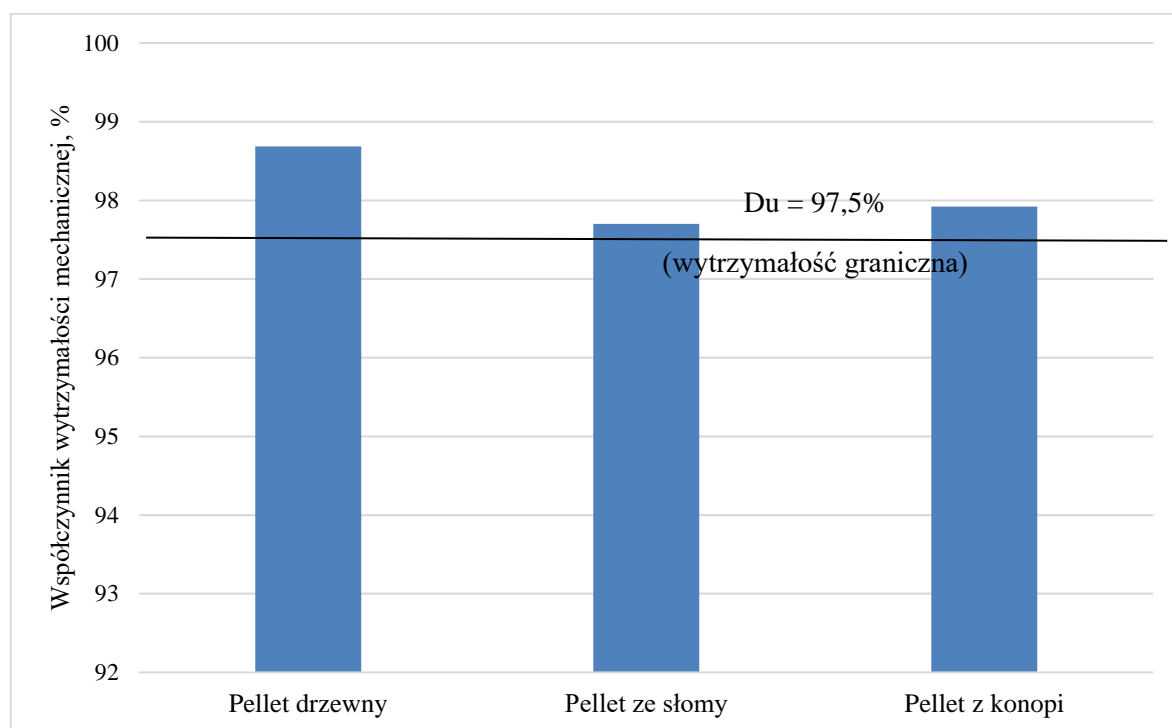
Oznaczenie	Azot całkowity (N), %	Węgiel całkowity (C), %	Wodór (H), %	Siarka (S), %
Pellet drzewny	0,08	48	5,7	0,017
Pellet ze słomy pszennej	0,58	44	6,2	0,068
Pellet z konopi uprawnej	4,90	46	6,8	0,270

Węgiel jest jednym z najważniejszych pierwiastków wchodzących w skład paliwa. Zawartość tego pierwiastka w głównej mierze determinuje walory energetyczne paliwa. W badanych paliwach biomasowych zawartość węgla jest zbliżona i wynosi 48% dla pelletu drzewnego, 46% dla pelletu z konopi uprawnej i 44% dla pelletu ze słomy pszennej. Zawartość wodoru jest zbliżona i mieści się w przedziale 5,7-6,8%. Pierwiastkiem, którego zawartość wpływa istotnie na wielkość emisji jego związków, jest siarka. Zawartość siarki w paliwach była niewielka i wynosiła 0,017% dla pelletu drzewnego, 0,068% dla pelletu

ze słomy oraz 0,270% dla pelletu z konopi. Zawartość azotu w badanych paliwach jest najbardziej zróżnicowana i wynosi 0,08% dla pelletu drzewnego, 0,58% dla pelletu ze słomy i 4,90% dla pelletu z konopi. Biorąc pod uwagę dominację paliwowego mechanizmu tworzenia się tlenków azotu podczas spalania paliw biomasowych w kotłach małej mocy, poszczególne zawartości będą miały odzwierciedlenie w emisji toksyn.

5.1.3. Badania wytrzymałości mechanicznej pelletu

Badania nad wytrzymałością pelletu (rys. 34) zostały przeprowadzone zgodnie z opisem zawartym w punkcie 4.2.4.2. Najważniejszym aspektem było zbadanie wytrzymałości pelletów wytworzonych z odpadów słomy pszennej i odpadów konopi uprawnej, które zostały wykonane przy pomocy linii produkcyjnej Kovo Novak.



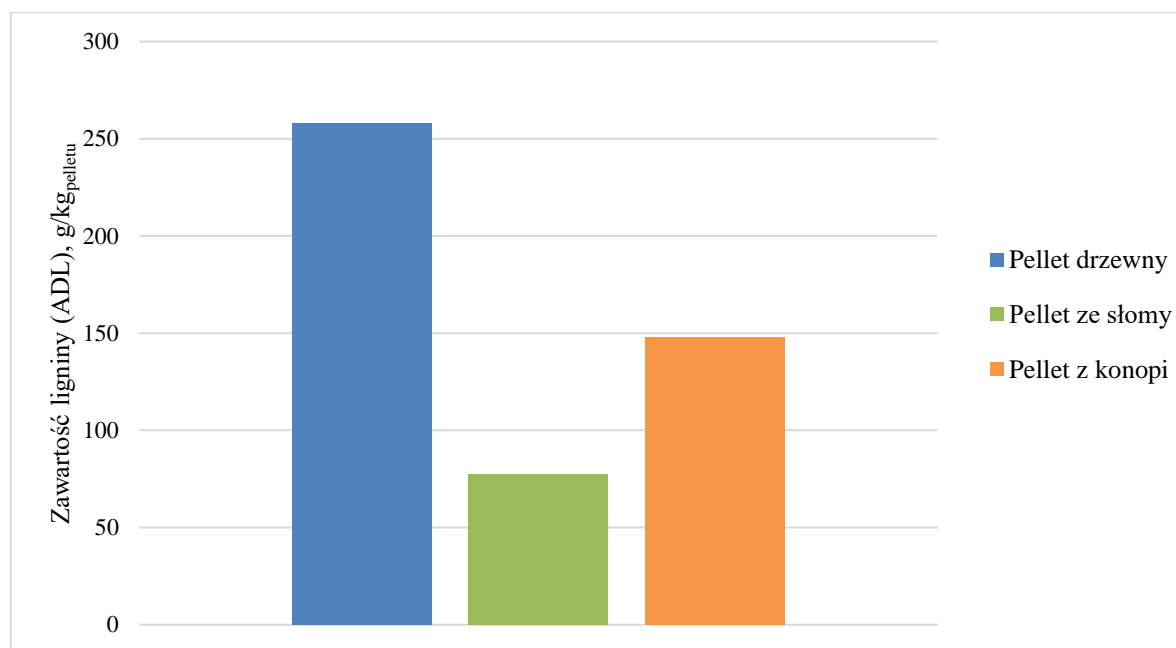
Rys. 34. Współczynnik wytrzymałości mechanicznej paliw

Wyniki analizy wytrzymałości paliw pozwoliły na określenie klasy jakości każdego z nich. Największą wytrzymałością i odpornością na ścieranie charakteryzował się pellet drzewny. Jego współczynnik wytrzymałości mechanicznej wynosił 98,7%. Pellet ze słomy posiadał niższy o jeden punkt procentowy współczynnik wytrzymałości (97,7%). Pellet z konopi charakteryzował się porównywalną wytrzymałością na ścieranie do pelletu ze słomy (wartość współczynnika 97,9%). Określone współczynniki przekroczyły graniczną wartość równą 97,5%, co pozwoliło zaklasyfikować je do najwyższej pod względem wytrzymałości

mechanicznej klasy paliw biomasowych (A1). Osiągnięta przez paliwa klasa jakości determinuje nie tylko cenę, sposób ich transportu, przechowywania czy stosowania, ale również wpływa na ilość niedopału w popiele lotnym i zawartość pyłów w spalinach. Rozkrusz o niewielkiej masie własnej jest często porywany z gazami spalinowymi i unoszony wprost do przewodów spalinowych przed jego całkowitym spalaniem.

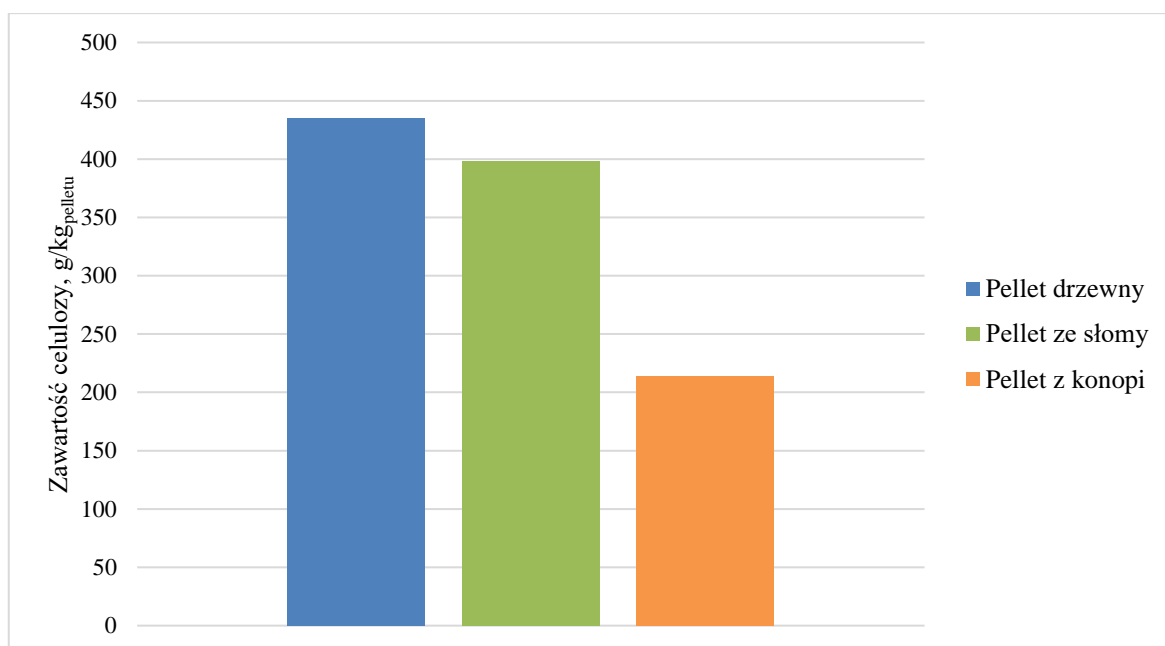
5.1.4. Badanie zawartości ligniny i celulozy

Pomiar zawartości ligniny i celulozy (rys. 35-36) został przeprowadzony zgodnie z opisem zawartym w punkcie 4.2.4.4.



Rys. 35. Zawartość ligniny w paliwach biomasowych

Największą zawartością ligniny wśród badanych paliw charakteryzował się pellet drzewny (258 g/kg_{pelletu}). Drugim materiałem pod względem ilości ligniny był pellet z konopi, który zawierał 148 g/kg_{pelletu}. Najmniejszą zawartość ligniny odnotowano dla pelletu ze słomy i wynosiła ona 77,6 g/kg_{pelletu}. Zawartość ligniny jest ważnym parametrem technicznym paliwa, który wpływa m.in. na sposób przygotowania materiału do procesu zagęszczania (paletyzacji) oraz na sposób podawania paliwa do kotła. Duża zawartość ligniny w biomacie wyklucza np. z użycia rozdrabniacze kulowe. Lignina jest naturalnym lepiszczem, co pozwala na uzyskanie lepszego produktu (pelletu) bez konieczności stosowania dużej ilości innych dodatkowych lepiszczy. Zawartość ligniny dla poszczególnych paliw ma odzwierciedlenie w ilości rozkruszu w paliwie, a tym samym wpływa na klasę jakości paliwa.



Rys. 36. Zawartość celulozy w paliwach biomasowych

Analizując zawartość celulozy można zaobserwować zbliżoną wartość dla pelletu drzewnego (435 g/kg_{pelletu}) i pelletu ze słomy (398,4 g/kg_{pelletu}). Określona ilość celulozy dla pelletu z konopi jest najniższą wartością i wynosi 214 g/kg_{pelletu}, co stanowi wartość o ponad połowę niższą w stosunku do pelletu drzewnego. Zawartość celulozy związana jest z energetycznymi walorami biomasy, gdyż to właśnie w niej zakumulowana jest największa ilość pierwiastka węgla w stosunku do reszty materiału budującego biomasę.

5.2. Badanie właściwości nośników

5.2.1. Analiza chłonności wodnej

Badania chłonności wodnej nośników katalizatora przeprowadzono zgodnie z opisem zawartym w punkcie 4.2.5.3. Chłonność wodna (tabela 5) wyrażana w % jest ważnym parametrem charakteryzującym materiał pod względem jego przydatności w preparatyce katalizatorów.

Tabela 5. Wyniki analizy chłonności wodnej

Oznaczenie	Chłonność wodna, %
N _I	18,8
N _{II}	18,4

Badane nośniki (N_I- nośnik wykorzystywany komercyjnie, N_{II}- nośnik wykorzystywany w deflektorze kotła EG-PELLET) mają zbliżone wartości chłonności wodnej. Otrzymane parametry wskazują, że oba materiały mogą być zastosowane w preparatyce katalizatorów nanoszonych metodą impregnacji.

5.2.2. Analiza porozymetryczna

Oznaczenie struktury porowatej metodą porozymetrii rtęciowej (tabela 6) wykonano zgodnie z opisem z punktu 4.2.5.4. Analizę tą wykonano w celu określenia porowatości nośników.

Tabela 6. Wyniki analizy porozymetrycznej

Oznaczenie	Całkowita objętość porów, mm ³ /g	Całkowita powierzchnia właściwa, m ² /g	Średni rozmiar porów, nm	Porowatość, %
N _I	156,4	20	15	23,7
N _{II}	194,4	28	15	31,7

Analiza porowatości nośników metodą porozymetrii wykazała, że większą objętość porów (194,4 mm³/g) i całkowitą powierzchnię właściwą (28 m²/g) posiada nośnik N_{II}. Ze względu na te wartości i porównywalną z nośnikiem N_I wartość średniego rozmiaru porów (15 nm) nośnik N_{II} posiada wyższy stopień porowatości (31,7%). Wartości uzyskane dzięki analizie porozymetrycznej potwierdziły zasadność stosowania materiału N_{II} jako nośnika katalizatorów nanoszonych metodą impregnacji.

5.2.3. Analiza składu pierwiastkowego nośników katalizatorów

Skład pierwiastkowy nośników N_I i N_{II} (tabela 7) został określony zgodnie z opisem zamieszczonym w punkcie 4.2.5.5. Analiza pozwoliła na określenie możliwości zastosowania badanych nośników oraz możliwości preparatyki nośnika z różnymi fazami aktywnymi.

Tabela 7. Wyniki analizy składu pierwiastkowego

Oznaczenie	Jednostka	Próbka	
		N _I	N _{II}
K	mg/kg _{nośnika}	8,30	0,70
Na		0,60	1,10
Mg		2,00	1,30
Ca		1,30	77,70
P		0,13	0,12
Fe		10,40	18,50
Al		72,50	83,10
Zn		0,03	0,09
Cu		0,01	0,02
Ni		0,01	0,04
Cr		0,03	0,11
Ti		0,71	2,23
Si		0,99	0,62

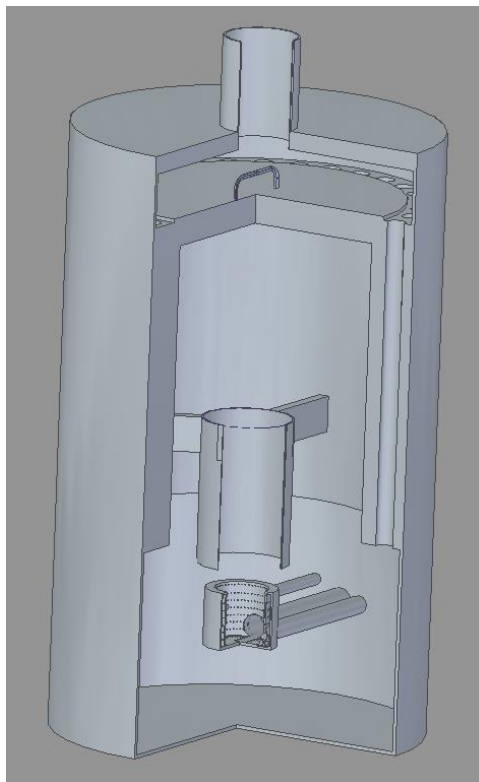
Analiza zawartości pierwiastków wykazała obecność 13 metali i jednego niemetalu w składzie nośników katalizatorów. W obu badanych materiałach dominowała zawartość Al, zauważalnie wysoka była również zawartość żelaza. Nośnik N_I w swoim składzie posiadał dużo więcej potasu (8,30 mg/kg_{nośnika}) i krzemu (0,99 mg/kg_{nośnika}). Nośnik N_{II} charakteryzował się większą zawartością: Ca, Cr, Ti. Zawartość glinu w obu badanych materiałach była większa od zawartości krzemu. Wyniki przeprowadzonej analizy potwierdzają zasadność stosowania obu materiałów jako nośników katalizatorów. Skład pierwiastkowy dowodzi, że sam nośnik może wykazywać niewielkie właściwości katalityczne.

5.3. Analiza rozkładu temperatury w komorze spalania

5.3.1. Wyznaczenie rozkładu temperatury w komorze spalania metodą obliczeń numerycznych

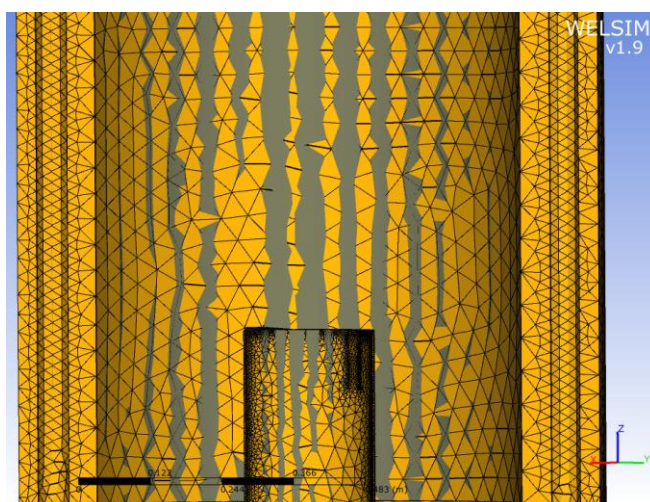
Obliczenia numeryczne prowadzono zgodnie z opisem zawartym w punkcie 4.3. W fazie tworzenia modelu obliczeniowego 3D uwzględniono geometrię palnika, kierownice spalin, komorę paleniskową, płomieniówki i strefę wyciągu spalin do przewodu kominowego.

Trójwymiarową geometrię komory spalania (rys. 37) wykonano w programie Solid Edge 2020.



Rys. 37. Widok geometrii komory spalania w $\frac{1}{4}$ przekroju, wykonanej w programie Solid

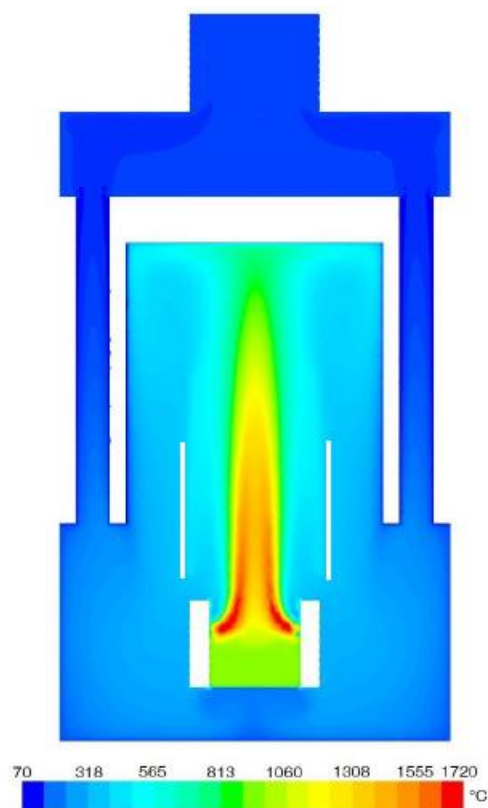
Kolejno przy pomocy programu WELSIM Meshing naniesiono siatkę obliczeniową (rys. 38). Siatka zbudowana została z 18 objętości, powstałych z elementów o rozmiarze wynoszącym 8 mm. Siatka zawierała 550 262 węzłów oraz 3 090 067 objętości skończonych.



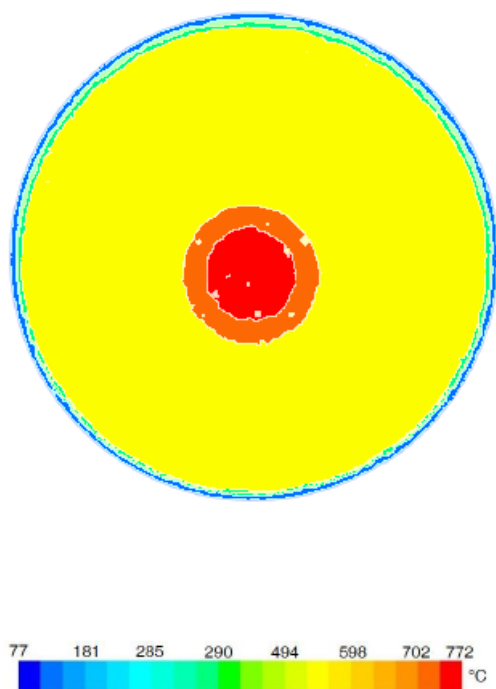
Rys. 38. Widok fragmentu geometrii komory spalania z naniesioną siatką obliczeniową

Powietrze do komory spalania było dostarczane dwoma strumieniami. Strumień główny stanowił 85% objętości wprowadzanego powietrza. Strumień główny powietrza podawany był do palnika, gdzie trafiał poprzez 48 otworów (φ 4 mm) napowietrzających umiejscowionych w 6 rzędach wprost do złoża paliwa. Pozostałe 15% powietrza wprowadzane było razem z paliwem. W ciągu godziny pracy kotła podawano do komory spalania 18 kg powietrza o temperaturze 20°C. Wprowadzona wartość ciepła spalania wynosiła 24 MJ/kg. Założono, że podczas procesu spalania połowa paliwa ulega konwersji do części lotnych o średniej masie molowej wynoszącej 30 g/mol. Proces spalania w fazie gazowej zachodził w reakcji jednostopniowej.

W celu lepszego zobrazowania rozkładu temperatury w komorze spalania (rys. 39) oraz pod powierzchnią deflektora (rys. 40) wyniki zaprezentowano dla poprzecznego przekroju komory.



Rys. 39. Rozkład temperatury w przekroju poprzecznym komory spalania kotła EG-PELLET



Rys. 40. Rozkład temperatury pod powierzchnią deflektora kotła EG-PELLET

Na podstawie obliczeń CFD stwierdzono, że temperatura pod powierzchnią deflektora oscyluje w szerokim zakresie (77-772°C). Bezpośrednio nad płomieniem w centralnej części deflektora temperatura wynosiła ponad 700°C. Obszar o takiej temperaturze zajmował okrąg o średnicy ok. 7 cm. Na większości powierzchni deflektora obserwowano temperaturę w pobliżu 500°C. Najniższą temperaturę (77°C) odnotowano przy ścianie, która łączyła się z wymiennikiem ciepła.

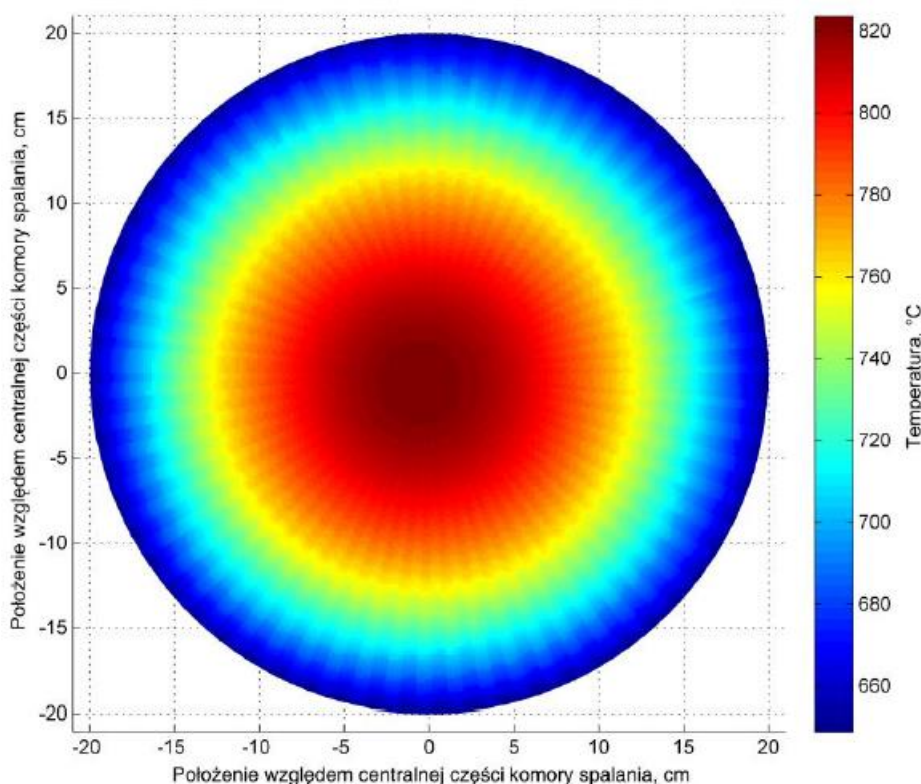
Trudny do odwzorowania w modelowaniu proces powierzchniowego spalania w palniku retortowym poddany został pewnemu uproszczeniu, polegającemu na pokazaniu spalania miejscowego u wylotów powietrza. Zabieg taki spowodował powstanie miejscowych przekroczeń realnej temperatury maksymalnej. Nie wpłynęło to jednak w znaczący sposób na wartość temperatury wylotowej z komory paleniskowej, która zachowała realne wartości.

Dzięki wynikom otrzymanym na podstawie obliczeń CFD w programie WELSIM można było na wczesnym etapie stwierdzić, że zainstalowanie katalizatora na powierzchni deflektora jest możliwe. Stwierdzono, że temperatura panująca w komorze i na powierzchni deflektora jest wystarczająca do wypalania złożeń węglowych powstałych podczas uruchamiania i wygaszania kotła. Znajomość rozkładu temperatury pozwoliła na dobranie odpowiedniego nośnika dla warstwy katalitycznej oraz dobranie odpowiedniej metody preparatyki katalizatorów. Dzięki rozkładowi temperatury w komorze spalania

dowodniono, że stosowanie mocznika w celu redukcji NO_x jest zasadne (temperatura w miejscach kluczowych reakcji gazowej oscyluje ok. 850°C).

5.3.2. Wyznaczenie rozkładu temperatury pod powierzchnią deflektora

Rozkład temperatury pod powierzchnią deflektora umieszczonego w komorze paleniskowej kotła zasilanego pelletem drzewnym został przedstawiony na rys. 41. Kocioł podczas pomiarów pracował z mocą nominalną, a wszystkie czynności pomiarowe przeprowadzono zgodnie z opisem zawartym w punkcie 4.2.8.



Rys. 41. Rozkład temperatury pod powierzchnią deflektora określony na podstawie bezpośrednich pomiarów

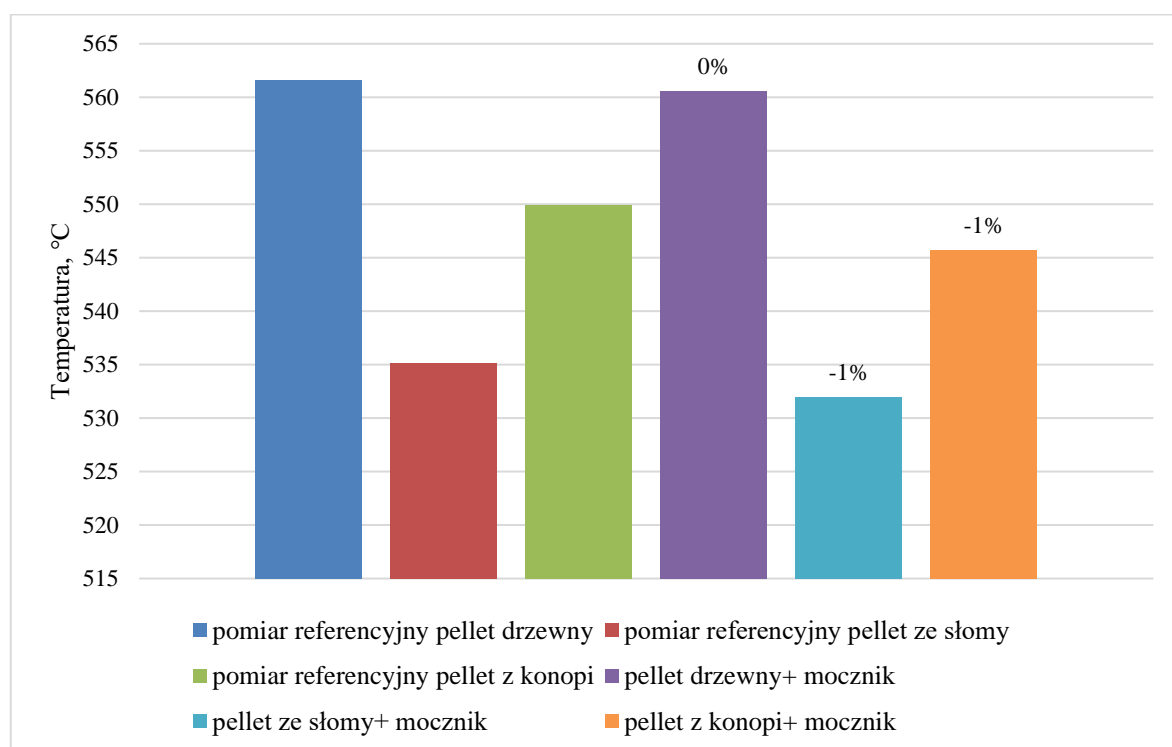
Analizując uzyskane wyniki stwierdzono, że rozkład temperatury pod powierzchnią deflektora jest promienisty. Temperatura zmniejsza się równomiernie wraz ze wzrostem odległości od centralnej części deflektora, w której odnotowano najwyższą temperaturę (825°C). W wyniku wprowadzania powietrza do palnika poprzez kanały równoległe do powierzchni deflektora oraz zawirowanie strugi w palniku punkt z najwyższą zarejestrowaną temperaturą został przesunięty o 1,5 cm względem środka komory spalania. Najniższą temperaturę rejestrowano przy skrajnych ściankach komory spalania. Główny wpływ na to zjawisko miał intensywny odbiór ciepła przez czynnik roboczy krążący w płaszczu wodnym komory spalania.

Dzięki znajomości rozkładu temperatury pod powierzchnią deflektora można było stwierdzić, że jest ona wystarczająca do wypalenia depozytów węglowych powstających na powierzchni deflektora (docelowo katalizatora) podczas rozruchu kotła.

Znajomość temperatury panującej pod powierzchnią deflektora pozwoliła na wykluczenie w fazie planowania zastosowania katalizatorów spreparowanych na nośnikach używanych w przemyśle i energetyce. Docelową temperaturą działania katalizatorów przemysłowych jest temperatura 300-400°C. Ograniczenie powstaje głównie ze względu na stosowany nośnik (anataz), który w temperaturze 550°C ulega przejściu fazowemu do rutylu, zmieniając przy tym strukturę katalizatora.

5.3.3. Wyznaczenie rozkładu temperatury w komorze spalania

Pomiar temperatury w komorze spalania prowadzono zgodnie z opisem zawartym w punkcie 4.2.6. Pomiar prowadzono podczas pracy kotła z mocą nominalną dla wszystkich wariantów użytych katalizatorów i paliw. Zebrane wyniki z czterech płaszczyzn pomiarowych uśredniano oraz wyznaczano procentowy przyrost lub spadek temperatury w odniesieniu do pomiarów referencyjnych. Wyniki przedstawiono na poniższych wykresach (rys. 42-45).



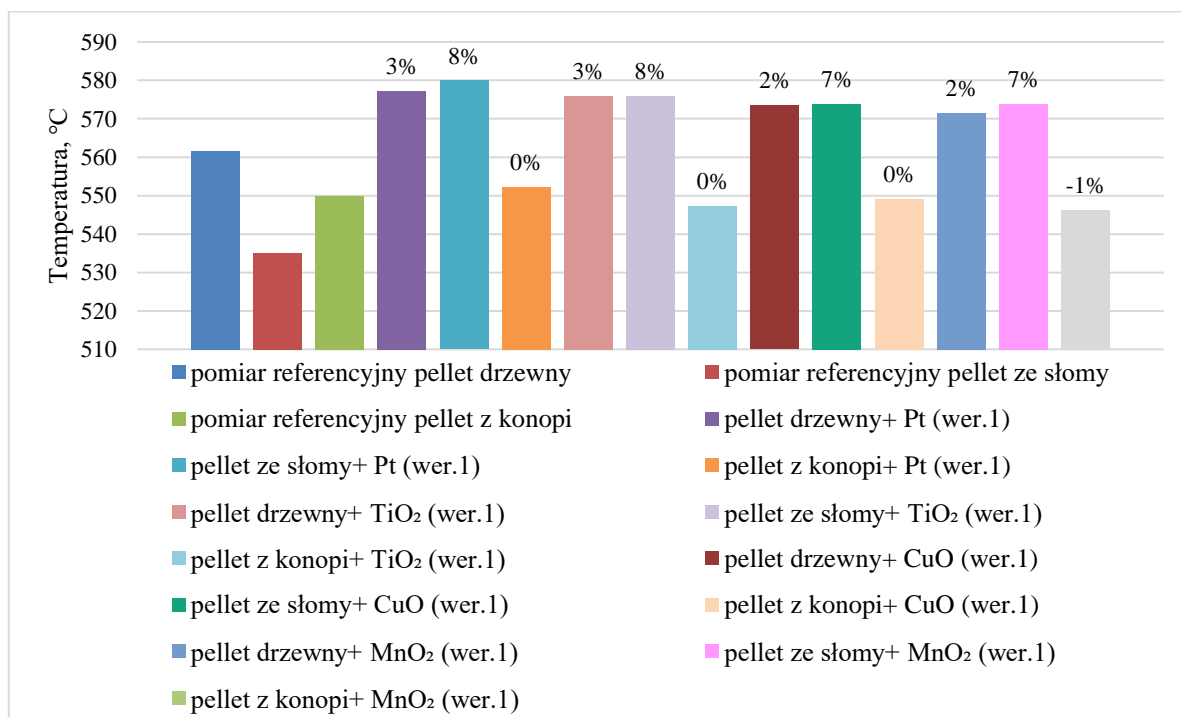
Rys. 42. Średnia temperatura w komorze spalania kotła EG-Pellet

Analiza wyników średniej temperatury w komorze spalania kotła biomasowego wykazała jej zróżnicowanie ze względu na rodzaj spalanego paliwa. Najwyższa średnia temperatura

w komorze spalania podczas pomiarów referencyjnych została odnotowana dla pelletu drzewnego i wynosiła 562°C. Średnia temperatura panująca w komorze spalania podczas spalania pelletu z konopi wynosiła 549°C zaś podczas zasilania kotła pelletem ze słomy uzyskano temperaturę 535°C. Zróżnicowanie w osiągniętej temperaturze jest odzwierciedleniem wyników otrzymanych w analizie technicznej paliw. Wpływ na temperaturę w komorze spalania mają głównie wartość opałowa i zawartość wilgoci w paliwie.

Podczas pomiarów referencyjnych paliw biomasowych z naniesioną warstwą mocznika odpowiadającą dawce 0,1% w stosunku do masy spalanego paliwa zaobserwowano minimalne zmiany w średniej temperaturze komory spalania. Różnice w temperaturach nie przekraczały 1% w stosunku do pomiarów referencyjnych paliw bez dodatku mocznika. Stwierdzono, że dawka mocznika została prawidłowo dobrana i nie wpływa w istotny sposób na termodynamikę procesu spalania w kotle biomasowym.

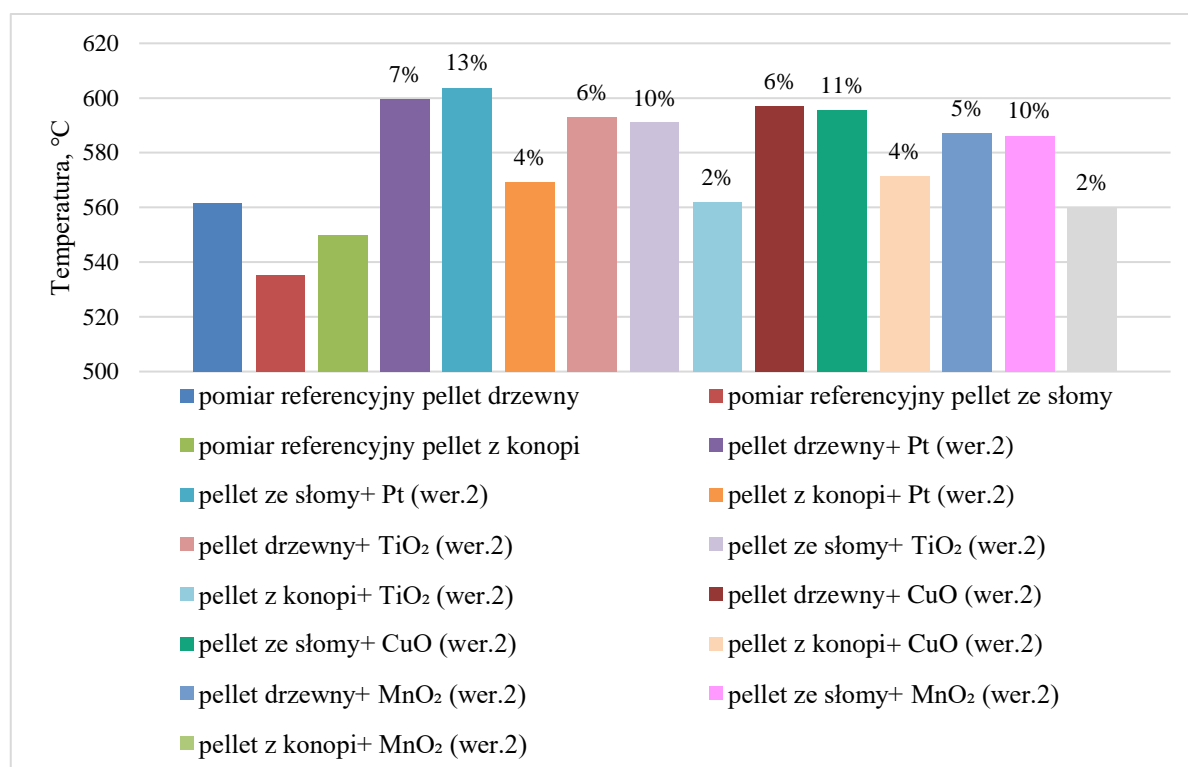
Rejestrację temperatury prowadzono również dla pozostałych konfiguracji paliw i katalizatorów (rys. 43).



Rys. 43. Średnia temperatura w komorze spalania kotła EG-Pellet dla wariantów katalizatorów w pierwszej proponowanej koncentracji

Analiza wyników otrzymanych dla katalizatorów w pierwszej proponowanej koncentracji wykazała wpływ poszczególnych rozwiązań na wielkość średniej temperatury w komorze

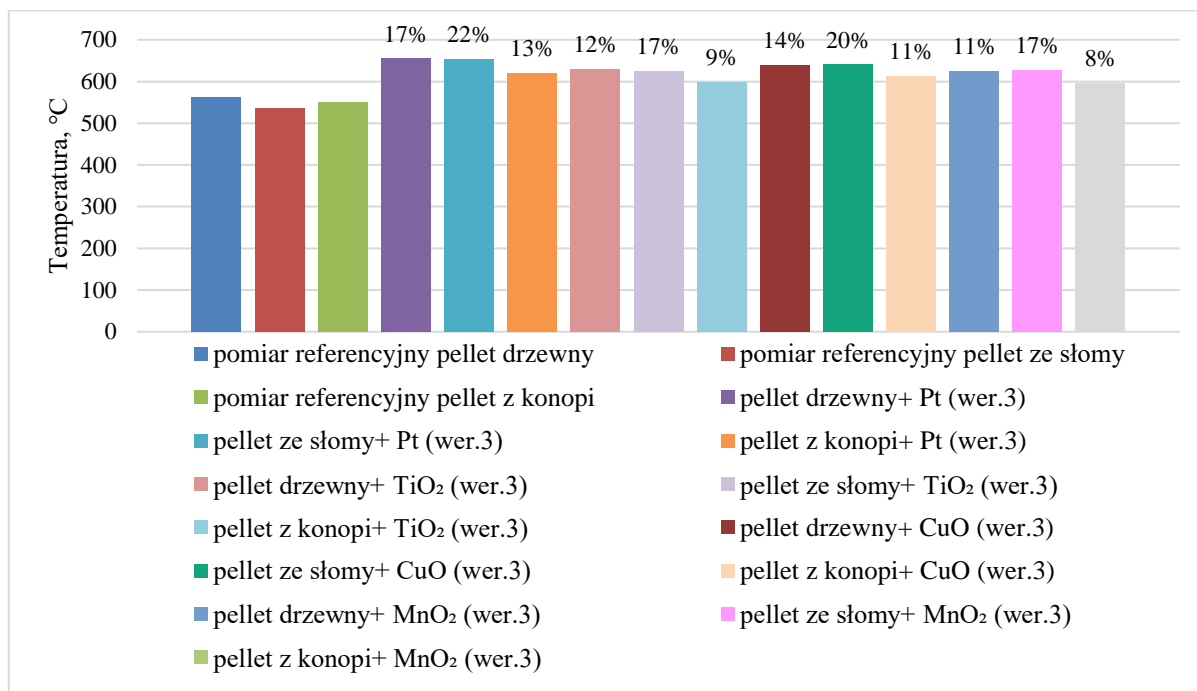
spalania. Dla pelletu drzewnego odnotowywano temperatury między 571-577°C co stanowi średni wzrost temperatury od 2% do 3% w stosunku do pomiarów referencyjnych. Podczas spalania pelletu ze słomy zaobserwowano największe zmiany w uzyskanej temperaturze. Wynosiły one od 7% do 8% wzrostu w stosunku do pomiarów referencyjnych. Najmniejsze zmiany temperatury odnotowano podczas spalania pelletu z konopi. Zmiany nie przekraczały 1% w stosunku do pomiarów bez modyfikacji. Największym wpływem na wzrost średniej temperatury w komorze spalania cechował się katalizator platynowy. Zgodnie z tendencją podczas zwiększenia koncentracji substancji aktywnej na powierzchni katalizatora odnotowywano współmierny wzrost temperatury w komorze spalania (rys. 44).



Rys. 44. Średnia temperatura w komorze spalania kotła EG-Pellet dla wariantów katalizatorów w drugiej koncentracji

Otrzymane wyniki pomiarów wskazują, iż katalizatorem o największym wpływie na temperaturę spalania jest katalizator platynowy (średni wzrost temperatury o 4-13%). Drugim pod względem wzrostu temperatury jest katalizator miedziowy, gdzie odnotowywano wzrost temperatury o 11%, 6% i 4%. Dwa pozostałe katalizatory powodowały przybliżony wzrost temperatury panującej w komorze spalania między 11°C (pellet z konopi i katalizator MnO₂) a 56°C (pellet ze słomy i katalizator TiO₂).

Zainstalowanie nośników z naniesioną warstwą katalityczną w trzeciej koncentracji spowodowało największe zmiany w odnotowywanych temperaturach komory spalania (rys. 45).



Rys. 45. Średnia temperatura w komorze spalania kotła EG-Pellet dla wariantów katalizatorów w trzeciej koncentracji

Podczas badań zaobserwowano istotny wzrost temperatury w komorze spalania dla wszystkich katalizatorów w potrójnej koncentracji substancji aktywnej. Podczas cyklu pomiarowego zarejestrowano najwyższą średnią temperaturę w komorze wynoszącą 653°C (dla pelletu ze słomy z katalizatorem Pt). Wariant katalizatora oparty o cząstki platyny uzyskał największy przyrost temperatury w stosunku do pomiarów referencyjnych (17% dla pelletu drzewnego i 13% dla pelletu z konopi). Katalizator posiadający warstwę aktywną z tlenku miedzi charakteryzował się 11% wpływem na wzrost temperatury (dla pelletu z konopi) i 20% (dla pelletu ze słomy). Katalizator TiO₂ powodował wzrost temperatury w stosunku do pomiarów referencyjnych na poziomie 48°C (dla pelletu z konopi) a 90°C (dla pelletu ze słomy). Porównywalne wyniki otrzymano podczas stosowania katalizatora MnO₂, gdzie stopień wzrostu dla spalania pelletu ze słomy wyniósł 17%, dla pelletu drzewnego 11% a dla pelletu z konopi 8%.

Dla sprawdzenia tendencji zbadano temperaturę dla katalizatorów o czterokrotnie większej koncentracji fazy aktywnej. Badanie to pokazało brak współmiernego wzrostu temperatury

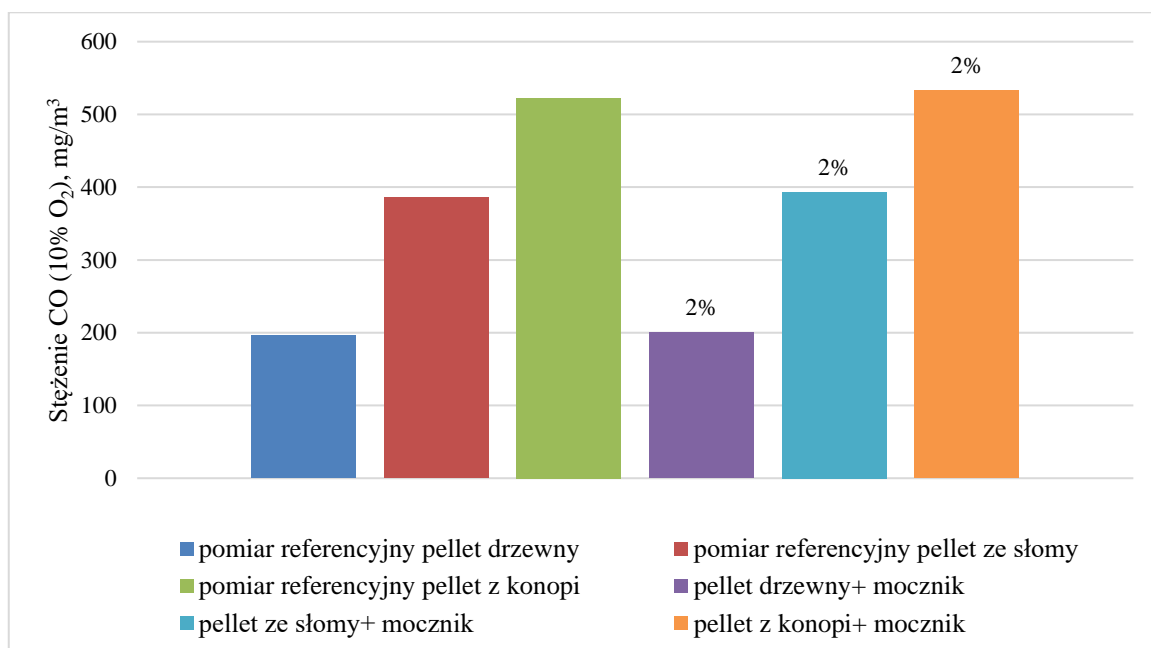
w stosunku do ilości naniesionej substancji czynnej. Podjęto więc decyzję o prowadzeniu badań tylko dla trzech pierwszych stężeń fazy aktywnej katalizatora.

W trzecim wariantcie zaobserwowano największy wzrost średniej temperatury w komorze spalania. Najwyższą wartość przyrostu zanotowano dla pelletu ze słomy z wariantem katalizatora Pt (118°C). Uzyskane wartości wskazują, iż zachodzą pewne zmiany z termodynamicznego punktu widzenia. Wzrost temperatury, może być spowodowany dopalaniem palnych gazów wchodzących w skład spalin np. CO i sadzy oraz dopalaniem cząstek paliwa wchodzących w skład unosu, które wcześniej trafiały wraz ze spalinami do atmosfery. Zastosowane katalizatory wpływają wyraźnie na zwiększenie sprawności kotła oraz zredukowanie zużycia paliwa, co przekłada się na zysk ekologiczno-ekonomiczny.

5.4. Badania aktywności spreparowanych katalizatorów

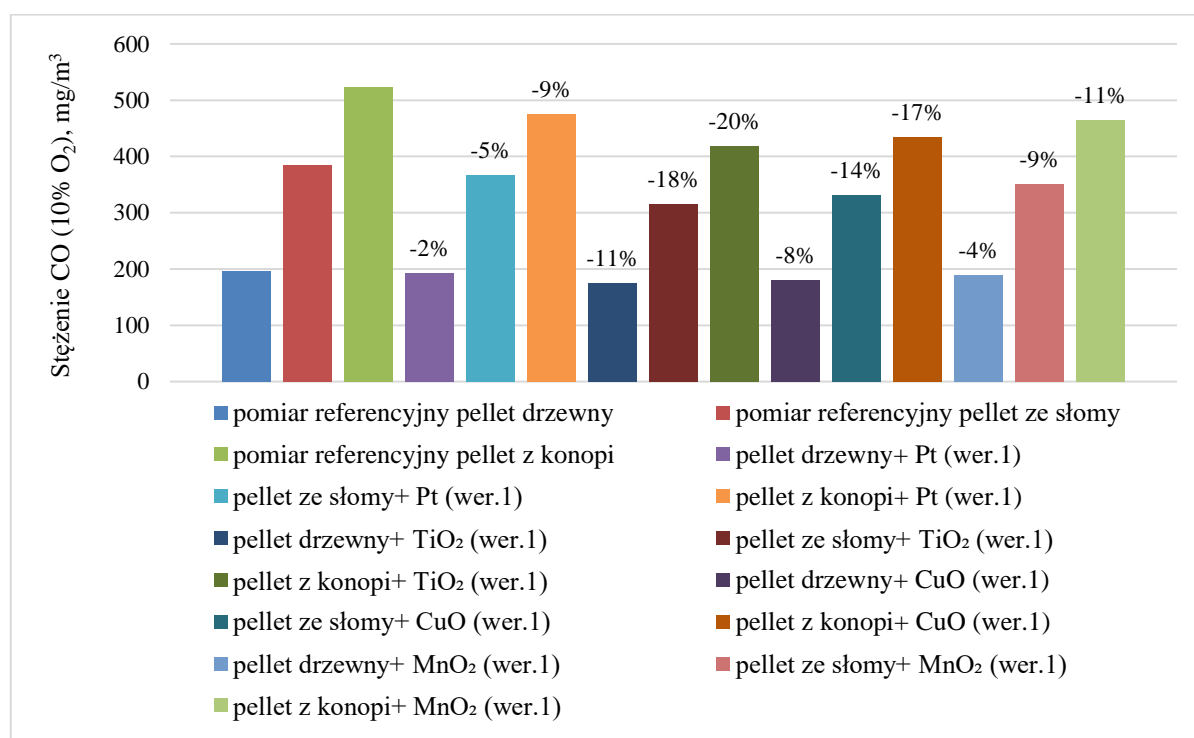
5.4.1. Pomiar stężenia CO

Pomiar stężenia tlenku węgla (rys. 46-49) prowadzony był zgodnie z opisem zawartym w punkcie 4.2.9.1. Badania dotyczące emisji CO prowadzono dla wszystkich paliw i wariantów koncentracji substancji aktywnej. Otrzymane wyniki uśredniano i przeliczono na 10% zawartość tlenu w spalinach. Ze względu na brak wpływu wprowadzanej dawki mocznika na zawartość tlenku węgla w spalinach analizę tego zagadnienia pominięto (argumentacja 1.6.3).



Rys. 46. Średnia zawartość CO w spalinach kotła EG-PELLET

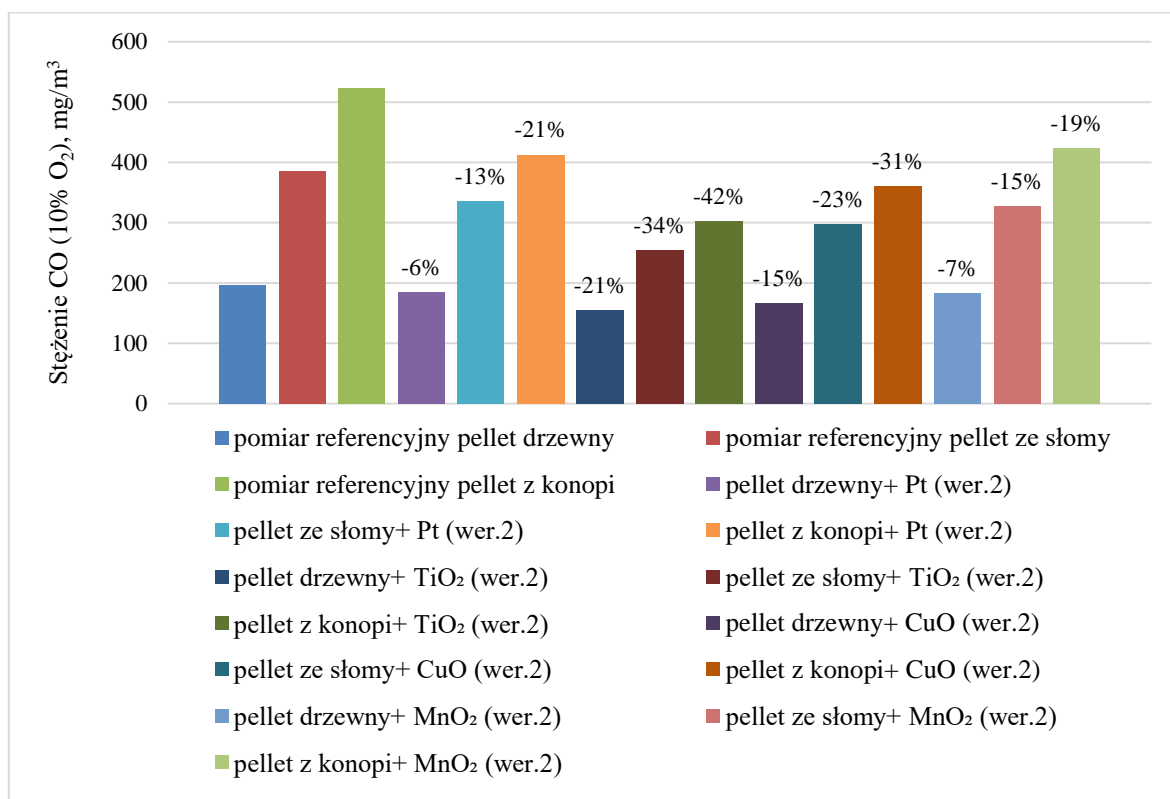
Wyniki referencyjne emisji tlenku węgla podczas spalania wybranych paliw dowodzą, że w odniesieniu do dyrektywy Ecodesigne emisja minimalnie przekroczona jest podczas spalania pelletu z konopi (523 mg/m³). Podczas spalania pelletu drzewnego odnotowano emisję na poziomie 197 mg/m³, natomiast spalając pellet ze słomy średnia emisja wynosiła 386 mg/m³. Zróżnicowana emisja jest wynikiem wpływu parametrów fizykochemicznych paliwa, które są odmienne dla każdego z nich. Dodatek mocznika do paliwa (0,1% w stosunku do masy spalanej paliwa) nie wpłynął w istotny sposób na zmiany stężenia CO w spalinach.



Rys. 47. Średnia zawartość CO w spalinach kotła EG-PELLET dla katalizatorów w pierwszej koncentracji

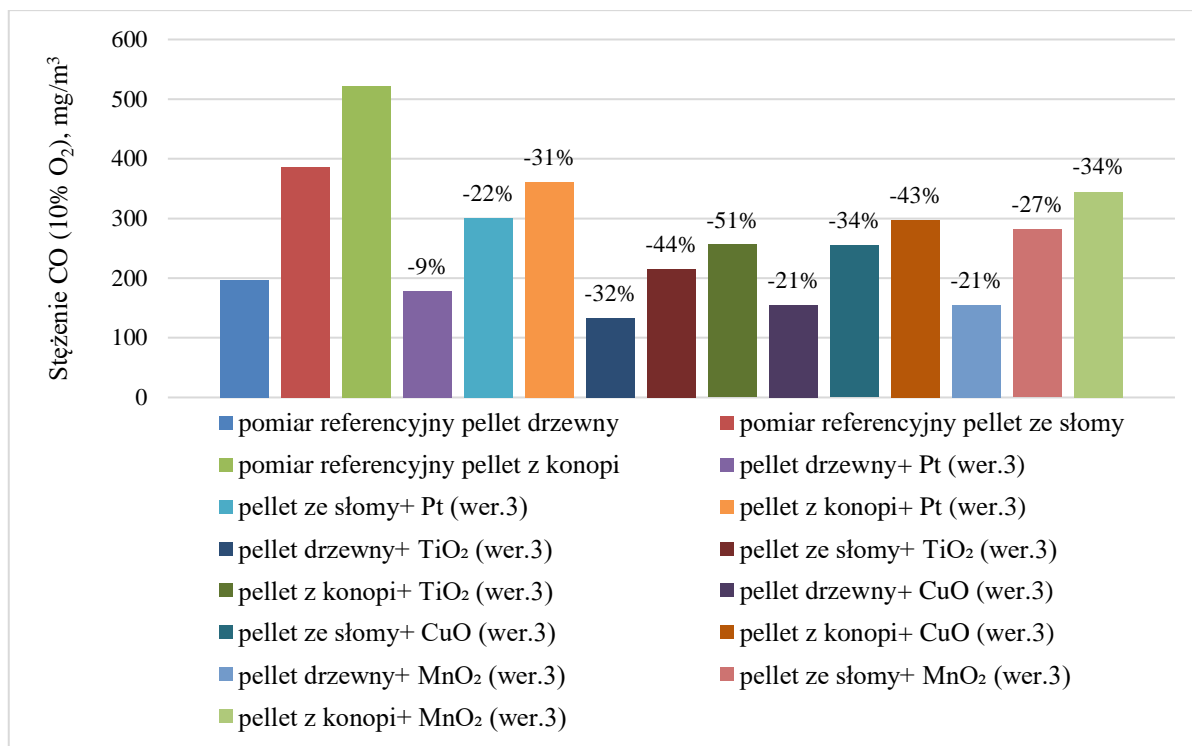
Wyniki uzyskane podczas badań wpływu katalizatorów w pierwszej koncentracji na utlenianie CO wskazują na pozytywne ich działanie. Największy wpływ odnotowano dla katalizatora TiO₂, gdzie stopień zmniejszenia emisji CO wynosił od 11% (dla pelletu drzewnego) do 20% dla pelletu z konopi. Drugim pod względem wielkości wpływu jest katalizator miedziowy, gdzie odnotowana emisja wynosiła dla pelletu drzewnego 181 mg/m³ (-8% w stosunku do emisji referencyjnej), dla pelletu ze słomy 332 mg/m³ (-14%) i dla pelletu z konopi 434 mg/m³ (-17%). Katalizator manganowy wpływał na zmniejszenie emisji w przedziale 4-11% w stosunku do emisji początkowej. Najmniejszy wpływ zanotowano podczas badań z udziałem katalizatora Pt, gdzie stopień zmniejszenia emisji CO wynosił odpowiednio 2% dla pelletu drzewnego, 5% dla pelletu ze słomy i 9% dla pelletu

z konopi. Każde z badanych rozwiązań pozwala na spełnienie wymogów normy Ecodesigne dotyczących emisji tlenku węgla podczas spalania pelletu z konopi, który charakteryzował się największą jego emisją.



Rys. 48. Średnia zawartość CO w spalinach kotła EG-PELLET dla katalizatorów w drugiej koncentracji

Wyniki otrzymane podczas badań emisji CO dla katalizatorów w drugiej koncentracji wskazują na pogłębienie się efektu utleniania. W ten sposób uzyskano zmniejszenie emisji tlenku węgla przy użyciu katalizatora tytanowego odpowiednio 21% dla pelletu drzewnego i 42% dla pelletu z konopi. Zastosowanie katalizatora miedziowego spowodowało spadek zawartości CO w spalinach rzędu 15-31%. Katalizator oparty o cząsteczki platyny w drugiej koncentracji cechował się większym stopniem zmniejszenia emisji (6-21%) w konfrontacji z katalizatorem manganowym (7-19%).



Rys. 49. Średnia zawartość CO w spalinach kotła EG-PELLET dla katalizatorów w trzeciej koncentracji

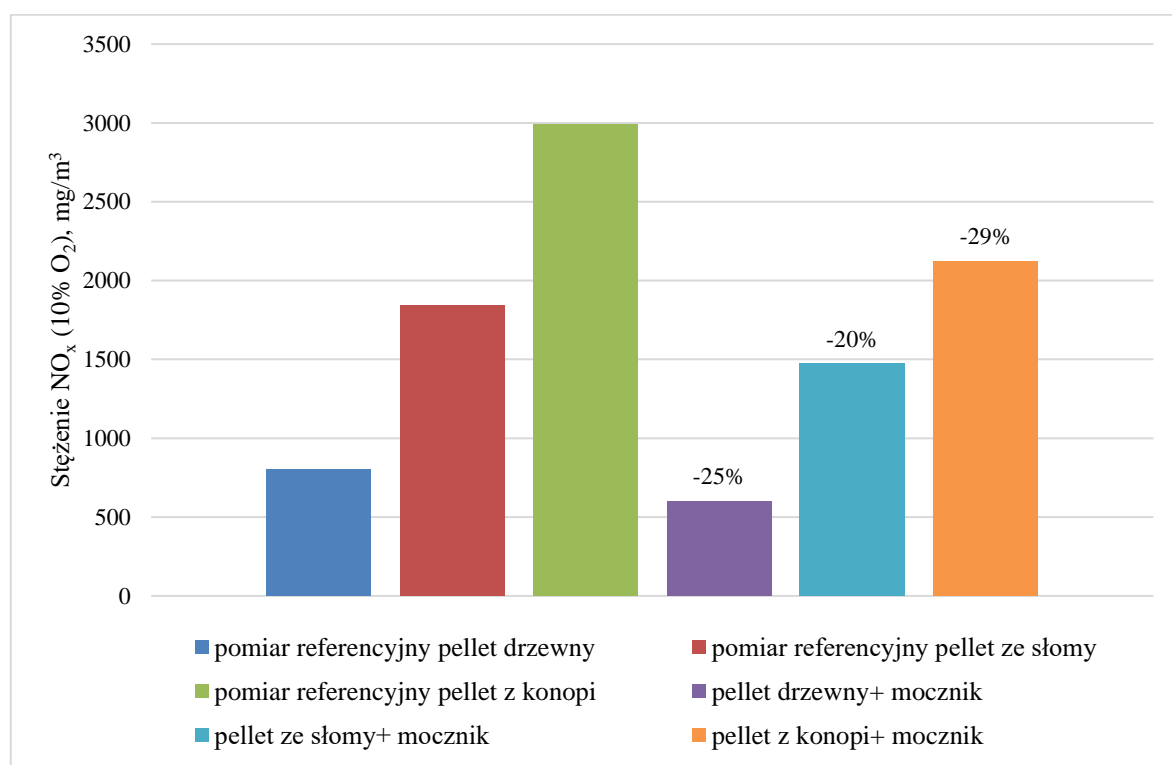
Analiza wyników otrzymanych podczas badań emisji CO w spalinach emitowanych przez kocioł EG-PELLET z zainstalowanymi katalizatorami w trzeciej koncentracji dowiodły zasadność ich stosowania. Dzięki zainstalowaniu katalizatora opartego o tlenek tytanu udało się zmniejszyć zawartość CO w spalinach o ponad połowę (w przypadku spalania pelletu z konopi). Podczas pracy kotła z zainstalowanym katalizatorem CuO osiągnięto redukcje zawartości tlenku węgla na poziomie 21-43% (odpowiednio dla pelletu drzewnego i pelletu z konopi). Stosując katalizator oparty o cząsteczki manganu, zmniejszono zawartość CO w spalinach o 42 mg/m³ dla pelletu drzewnego, 104 mg/m³ dla pelletu ze słomy i 178 mg/m³ dla pelletu z konopi. Najmniejszą aktywnością w stosunku do pozostałych katalizatorów cechowało się rozwiązanie oparte o nanocząsteczki platyny. Katalizator ten pozwolił zmniejszyć emisję tlenku węgla z 197 mg/m³ do 179 mg/m³ dla pelletu drzewnego, z 386 mg/m³ do 301 mg/m³ dla pelletu ze słomy i z 523 mg/m³ do 361 mg/m³ dla pelletu z konopi.

Przedstawione wyniki potwierdzają zdolność badanych katalizatorów do utleniania tlenku węgla. Najefektywniejszym rozwiązaniem okazał się katalizator TiO₂ oraz CuO. Tendencję tą potwierdzają utleniające właściwości tych substancji. Pozostałe dwa katalizatory (Pt i MnO₂) charakteryzowały się mniejszym stopniem redukcji ilości CO w spalinach. Mimo to, każde rozwiązanie pozwoliłoby na spełnienie limitu zawartego w dyrektywie

Ecodesigne (500 mg/m^3) i to w pierwszej koncentracji substancji aktywnej. Zastosowanie katalizatorów poprawia przebieg procesu spalania, wzrost sprawności kotła i pozwala na zmniejszenie strat, które są wynikiem emisji palnego gazu, jakim jest tlenek węgla. Redukcja zawartości CO w spalinach niesie za sobą aspekt nie tylko ekonomiczny, ale również ekologiczny, gdyż głównym produktem powstałym z utleniania tlenku węgla jest CO_2 gaz obojętny dla środowiska. Powstający dwutlenek węgla jest przyswajany przez rośliny podczas ich wegetacji i w ten sposób spalając biomasę tworzony jest jego zamknięty obieg.

5.4.2. Pomiar stężenia NO_x

Badania wpływu katalizatorów na wielkość emisji tlenków azotu (rys. 50-56) prowadzono zgodnie z opisem zawartym w punkcie 4.2.9.1. Analizy prowadzono dla wszystkich wariantów paliw i koncentracji katalizatorów. Dodatkowo prowadzono badania wpływu mocznika wprowadzanego wraz z paliwem, na redukcję tlenków azotu (indywidualny wpływ oraz sprzężony z katalizatorami). Otrzymane wyniki uśredniano i przeliczono na 10% zawartość tlenu w spalinach. Opis dotyczący dawki mocznika, wytwarzania mieszanki i całej procedury badawczej znajduje się w punkcie 4.2.3.



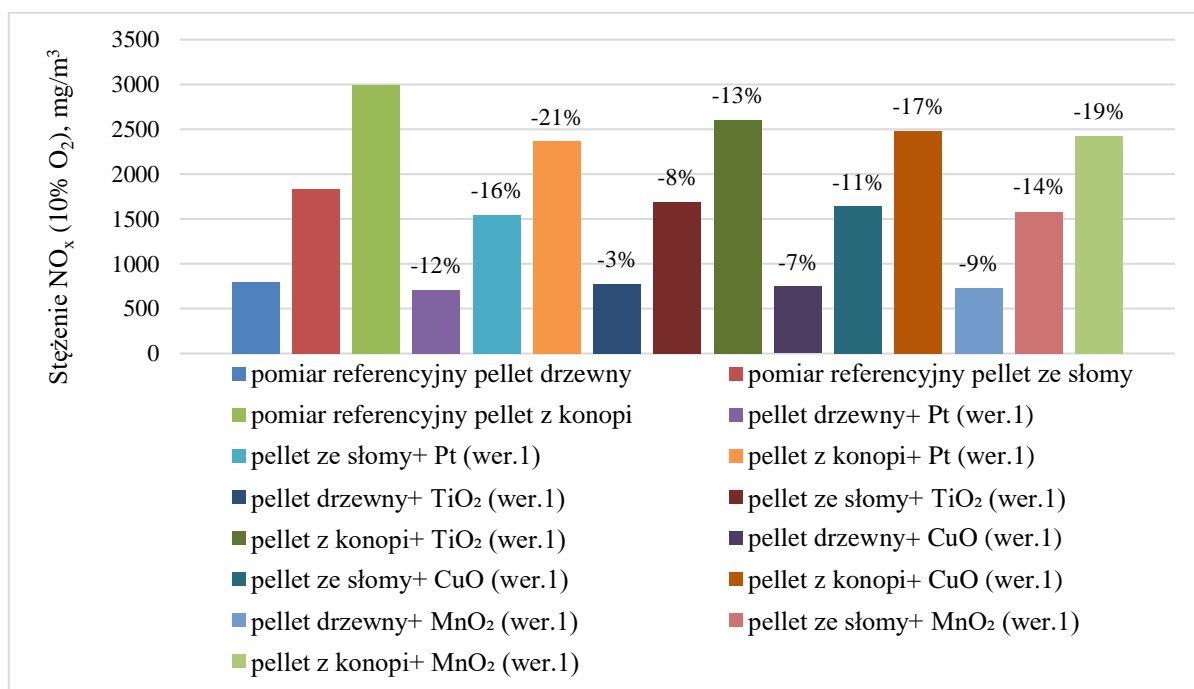
Rys. 50. Średnia zawartość NO_x w spalinach kotła EG-PELLET

Wyniki otrzymane podczas badań w konfrontacji z zapisami dyrektywy Ecodesigne pokazują przekroczenia w emisji NO_x do atmosfery (limit 200 mg/m³). Kocioł EG-PELLET, na którym prowadzono badania, jest kilkuletnim urządzeniem z 5 klasą czystości spalin według normy [175].

Wyniki z pomiarów referencyjnych i ich zróżnicowanie odzwierciedlają zawartość azotu w paliwie określoną w analizie elementarnej. Według paliwowego cyklu tworzenia się tlenków azotu dominującego w procesie spalania biomasy w kotłach małej mocy to właśnie zawartość azotu w paliwie ma główny wpływ na ilość emitowanych NO_x do atmosfery. Podczas spalania pelletu drzewnego średnia emisja NO_x w przeliczeniu na 10% zawartość tlenu w spalinach wynosiła 802 mg/m³. Spalając pellet ze słomy emitowano tlenki azotu na poziomie 1841 mg/m³, natomiast zasilając kocioł pelletem z konopi emisja wynosiła 2991 mg/m³.

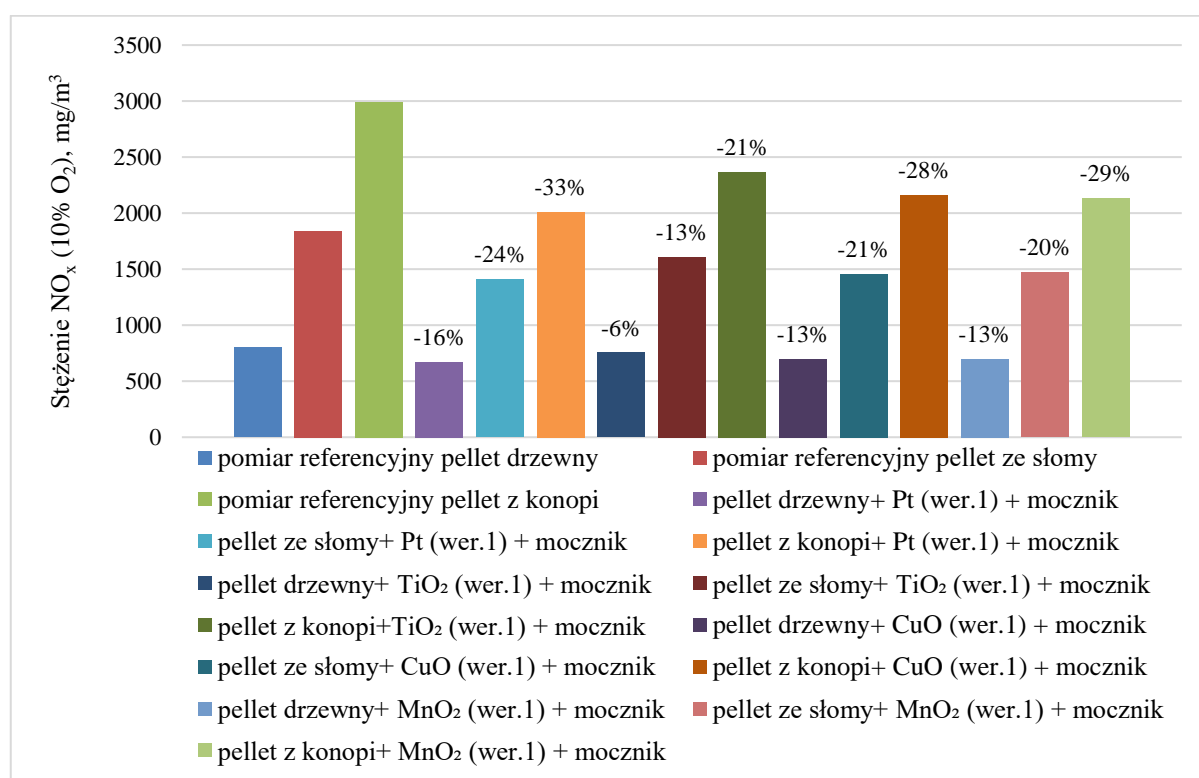
Podczas spalania paliwa z naniesioną warstwą mocznika otrzymano emisję mniejszą w stosunku do referencyjnej o 25% dla pelletu drzewnego, 20% dla pelletu ze słomy i 29% dla pelletu z konopi.

Kolejno zbadano emisję NO_x po zainstalowaniu katalizatorów w pierwszej koncentracji (rys. 50), które w późniejszym etapie badań zostały sprzężone z działaniem mocznika podawanego wraz z paliwem (rys. 51).



Rys. 51. Średnia zawartość NO_x w spalinach kotła EG-PELLET dla katalizatorów w pierwszej koncentracji

Otrzymane wyniki potwierdzają właściwości redukcyjne zastosowanych katalizatorów. Odwrotnie niż w przypadku utleniania CO najlepszym rozwiązaniem w tym cyklu pomiarowym okazał się katalizator oparty o nanocząsteczki platyny. Stopień redukcji zawartości NO_x w spalinach mieścił się w przedziale 12-21%. Drugim pod względem efektywności był katalizator CuO, który zmniejszył ilość tlenków azotu dla pelletu drzewnego do 745 mg/m³, dla pelletu ze słomy do 1638 mg/m³, dla pelletu z konopi do 2483 mg/m³. Zastosowanie katalizatora MnO₂ spowodowało spadek zawartości NO_x w spalinach o 9% (pellet drzewny), 14% (pellet ze słomy) i 19% (pellet z konopi). Katalizator TiO₂ charakteryzował się stopniem redukcji na poziomie 3-13%.



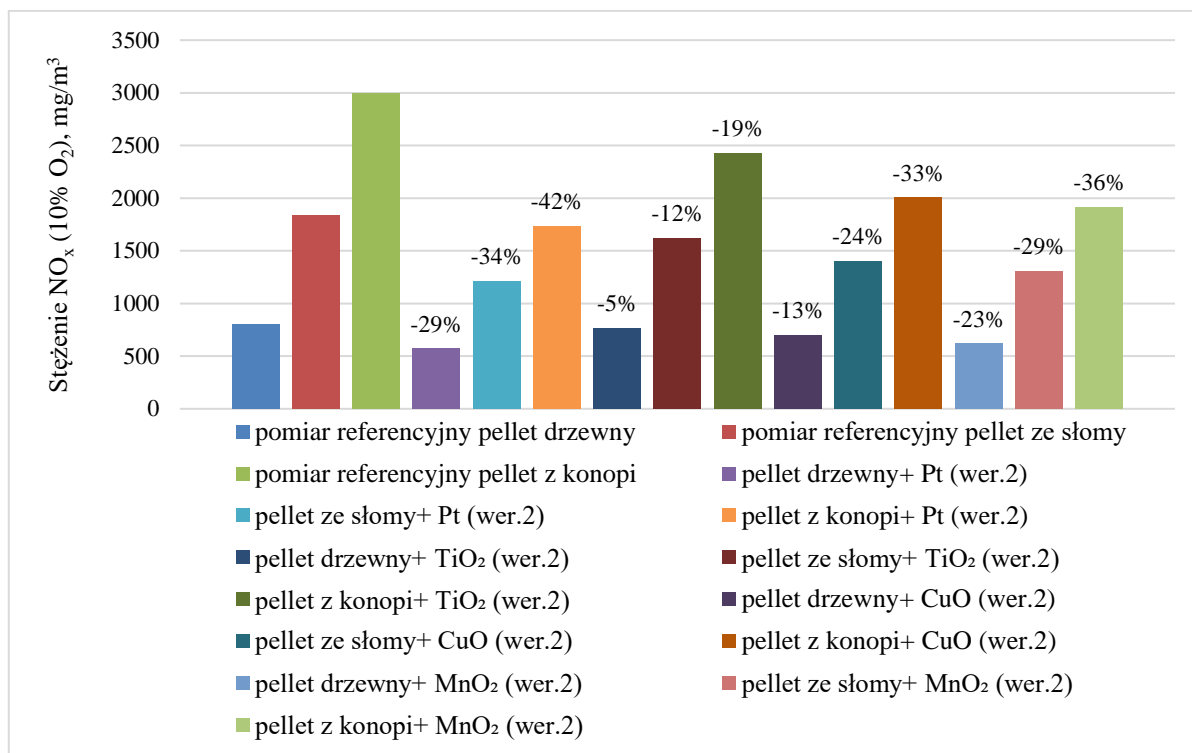
Rys. 52. Średnia zawartość NO_x w spalinach kotła EG-PELLET dla katalizatorów w pierwszej koncentracji i dodatku mocznika

Wyniki otrzymane podczas badań emisji powstałej ze spalania biomasy ze stosowaniem katalizatorów i dodatku mocznika dowodzą pogłębieniu redukcji NO_x. Stopień zmniejszenia emisji NO_x nie jest jednak synergiczny ze względu na działanie samego katalizatora, który zwiększając temperaturę panującą w komorze, zmniejsza tym samym efektywność działania mocznika.

Największy stopień redukcji NO_x otrzymano dla katalizatora Pt sprzężonego z mocznikiem i wynosił on 16-33%. Kolejnym rozwiązaniem o największej efektywności był katalizator

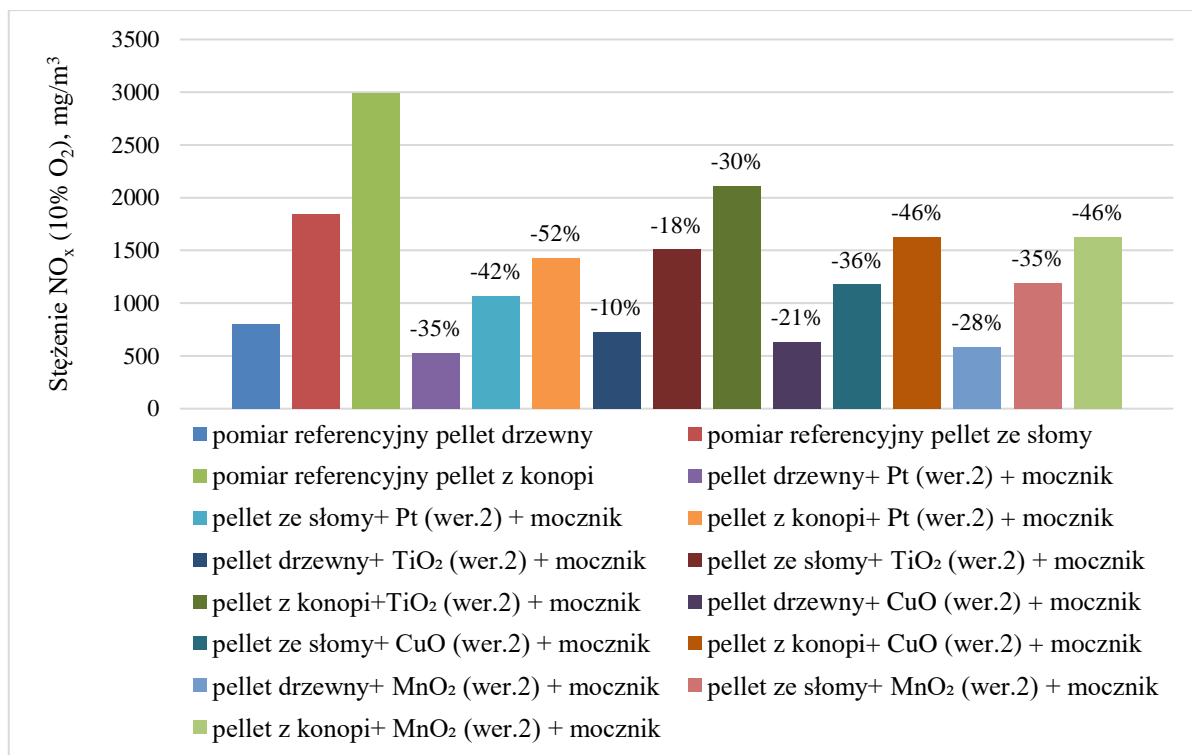
CuO sprzężony z mocznikiem (redukcja na poziomie 13-28%). Rozwiązanie oparte o katalizator MnO pozwalało na osiągnięcie stopnia redukcji na poziomie 13-29%. Natomiast katalizator TiO₂ sprzężony z mocznikiem redukował zawartość tlenków azotu średnio od 6% do 21%.

W celu osiągnięcia lepszych parametrów spalin zbadano emisje (rys. 53-54) powstającą po zainstalowaniu katalizatorów w drugiej koncentracji substancji aktywnej.



Rys. 53. Średnia zawartość NO_x w spalinach kotła EG-PELLET dla katalizatorów w drugiej koncentracji

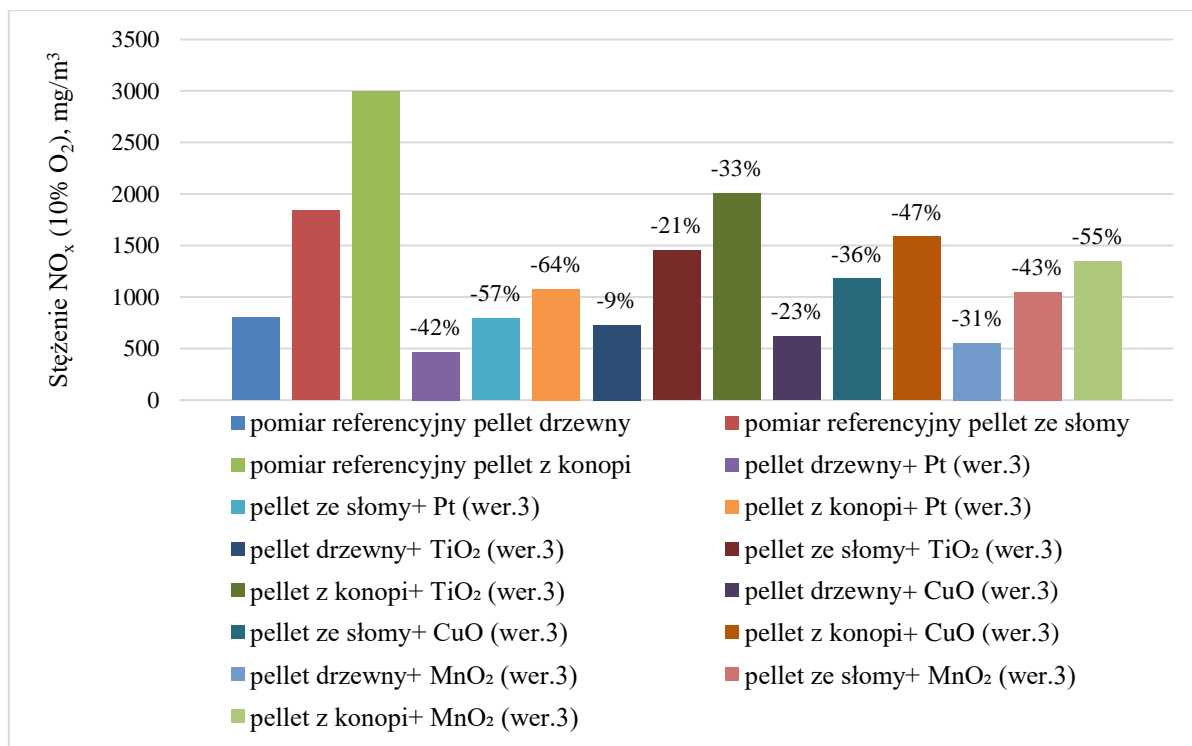
Stosując katalizatory ze zwiększonym stężeniem substancji aktywnej, poprawiono ich efektywność. W ten sposób katalizator platynowy zmniejszył emisje tlenków azotu dla pelletu drzewnego z 802 mg/m³ do 569 mg/m³, dla pelletu ze słomy z 1841 mg/m³ do 1215 mg/m³ i dla pelletu z konopi z 2991 mg/m³ do 1735 mg/m³. W drugiej koncentracji katalizator manganowy charakteryzuje się największym stopniem redukcji NO_x zaraz po katalizatorze Pt. Stopień redukcji wynosi 23% dla pelletu drzewnego, 29% dla pelletu ze słomy i 36% dla pelletu z konopi. Dwa pozostałe katalizatory tj. miedziowy i tytanowy charakteryzują się odpowiednimi stopniami redukcji na poziomie 13-33% i 5-19%. Można zauważyć, że w drugiej koncentracji katalizator TiO₂ posiadał nawet minimalnie mniejszą efektywność, niż te samo rozwiązanie o pierwszym stężeniu sprzężone z podawaniem mocznika.



Rys. 54. Średnia zawartość NO_x w spalinach kotła EG-PELLET dla katalizatorów w drugiej koncentracji i dodatku mocznika

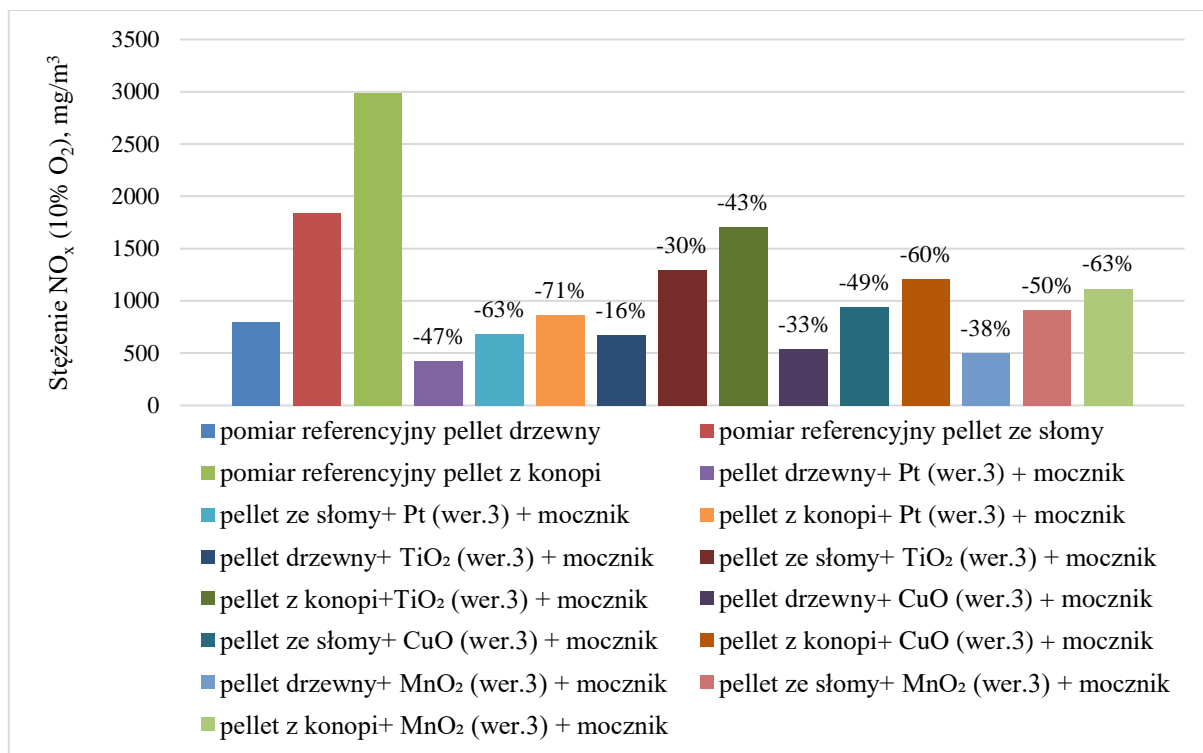
Dzięki podaniu wraz z paliwem mocznika uzyskano spaliny lepszej jakości. Najefektywniejsze rozwiązanie dało zastosowanie katalizatora Pt współdziałającego z mocznikiem. Uzyskano zmniejszoną emisję NO_x o 278 mg/m³ dla pelletu drzewnego, 772 mg/m³ dla pelletu ze słomy i 1568 mg/m³ dla pelletu z konopi. Podobną efektywność podczas badań wykazywał katalizator miedziowy i manganowy. Katalizator miedziowy redukowało zawartość NO_x w przedziale 21-46% a manganowy 28-46%. Najmniej efektywnym rozwiązaniem było zastosowanie katalizatora TiO₂ (redukcja na poziomie 10-30%).

Aby osiągnąć maksymalny efekt redukcji, w stosunku do optymalnego kosztu preparatyki katalizatora przeprowadzono badania emisji na katalizatorach z trzecią koncentracją substancji aktywnej (rys. 55-56).



Rys. 55. Średnia zawartość NO_x w spalinach kotła EG-PELLET dla katalizatorów w trzeciej koncentracji

Katalizator platynowy w trzeciej koncentracji charakteryzował się największym stopniem redukcji, który wynosił 42% dla pelletu drzewnego, 57% dla pelletu ze słomy i 64% dla pelletu z konopi. Drugim rozwiązaniem pod względem efektywności w zmniejszaniu ilości NO_x w spalinach był katalizator oparty o tlenek manganu. Uzyskany stopień redukcji wynosił między 31% dla pelletu drzewnego a 55% dla pelletu z konopi. Stosowanie katalizatora miedziowego spowodowało zmniejszenie emisji tlenków azotu średnio o 185 mg/m³ dla pelletu drzewnego, 664 mg/m³ dla pelletu ze słomy oraz 1406 mg/m³ dla pelletu z konopi. Najmniej korzystnie na tle reszty rozwiązań wypadł katalizator TiO₂, którego średni stopień zmniejszenia zawartości tlenków azotu w spalinach wynosił między 9% dla pelletu drzewnego a 33% dla pelletu z konopi.



Rys. 56. Średnia zawartość NO_x w spalinach kotła EG-PELLET dla katalizatorów w trzeciej koncentracji i dodatku mocznika

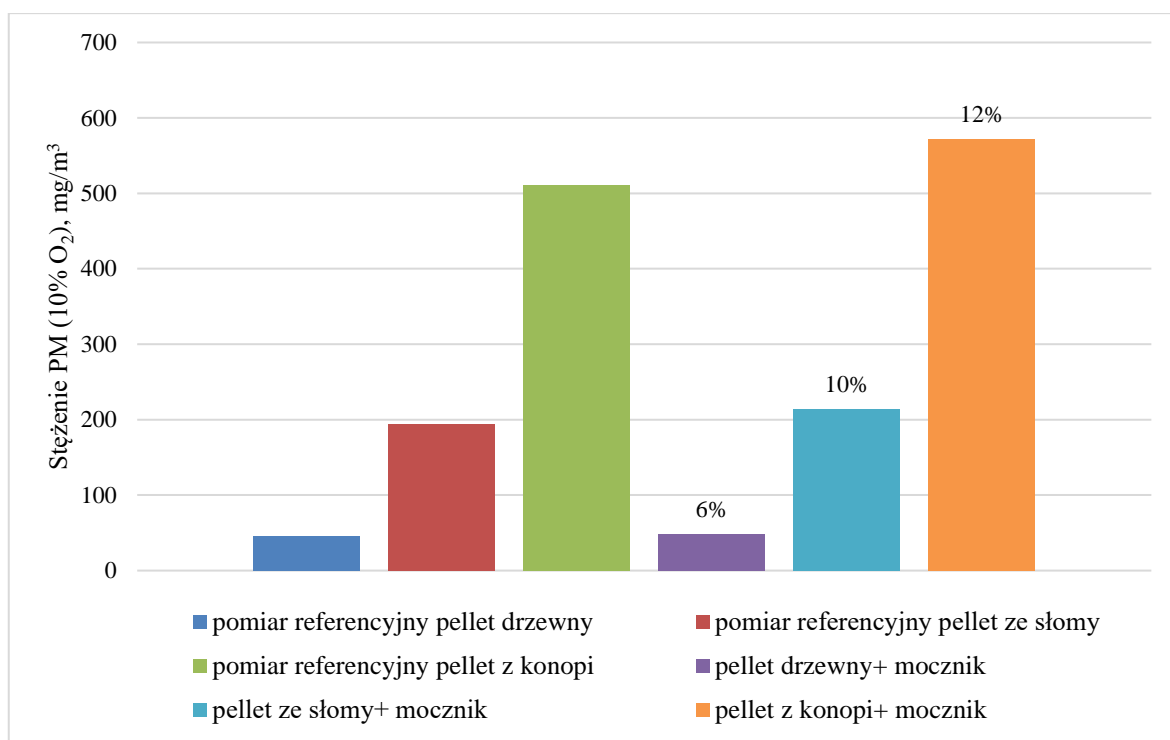
Wprowadzając dodatek mocznika wraz z paliwem zmniejszono zawartość NO_x w spalinach w porównaniu do rozwiązania bez dodatku. W sprzężeniu tego zabiegu z udziałem katalizatora Pt osiągnięto emisję na poziomie 423 mg/m³ dla pelletu drzewnego, 680 mg/m³ dla pelletu ze słomy i 861 mg/m³ dla pelletu z konopi. Stosując czynnik redukcyjny (mocznik) wraz z katalizatorem MnO₂, uzyskano również wysoki poziom redukcji tlenków azotu (38-63%). Stosując katalizator oparty o CuO zmniejszono emisję powstałą podczas spalania pelletu drzewnego o 33%, spalając pellet ze słomy o 49% oraz podczas zasilania kotła pelletem z konopi o 60%. Dla rozwiązania opartego na katalizatorze TiO₂ sprzężonego ze współspalaniem mocznika z paliwem uzyskano stopień redukcji NO_x na poziomie 16-43%.

Analiza wyników uzyskanych podczas badań różnych wariantów katalizatorów potwierdziła możliwość redukcji zawartości NO_x w spalinach przy ich pomocy. Przeprowadzono analizę dla czwartej koncentracji pierwszego z katalizatorów i tak jak we wcześniejszych przypadkach uzyskany wzrost efektywności nie był współmierny do ilości zastosowanej substancji aktywnej. Ze względu na utrzymanie relacji maksymalnej efektywności do maksymalnej ekonomicznej zasadności zrezygnowano z prowadzenia dalszych badań dla tej koncentracji. Z otrzymanych rezultatów wynika jasno, że najefektywniejszym rozwiązaniem

okazał się katalizator oparty o nanocząsteczki platyny w trzeciej koncentracji. Dzięki temu rozwiązaniu można zredukować zawartość NO_x w spalinach o 337 mg/m^3 przy spalaniu pelletu drzewnego, o 1049 mg/m^3 przy spalaniu pelletu ze słomy oraz o 1915 mg/m^3 przy spalaniu pelletu z konopi. Jest to znakomity wynik, który dodatkowo przez zastosowanie dodatku mocznika jest pogłębiany sięgając w przypadku pelletu z konopi aż 71% redukcji emisji w stosunku do pomiarów referencyjnych. Różnice w stopniach redukcji dotyczące poszczególnych paliw wynikały z poziomu stężenia tlenków azotu w spalinach podczas ich spalania. Biorąc pod uwagę wypadkową uwzględniającą poziom emisji odniesienia, stopień redukcji ogólnej pozostawał na bardzo wysokim poziomie ok. 60-70%. Mimo uzyskanych tak dużych stopni zmniejszenia zawartości NO_x w spalinach nie osiągnięto poziomu progowego zawartego w dyrektywie Ecodesigne (200 mg/m^3). Jest to spowodowane zbyt małą powierzchnią katalityczną, z którą spaliny mają styczność. W celu doprowadzenia zawartości spalin do poziomu normatywnego należałoby nanieść powierzchnie katalityczne proporcjonalnie na większą ilość elementów komory spalania lub zastosować połączenie kilku rodzajów katalizatorów. Takie rozwiązania wymagają już znacznej ingerencji w konstrukcję kotła.

5.4.3. Pomiar stężenia pyłów zawieszonych w spalinach

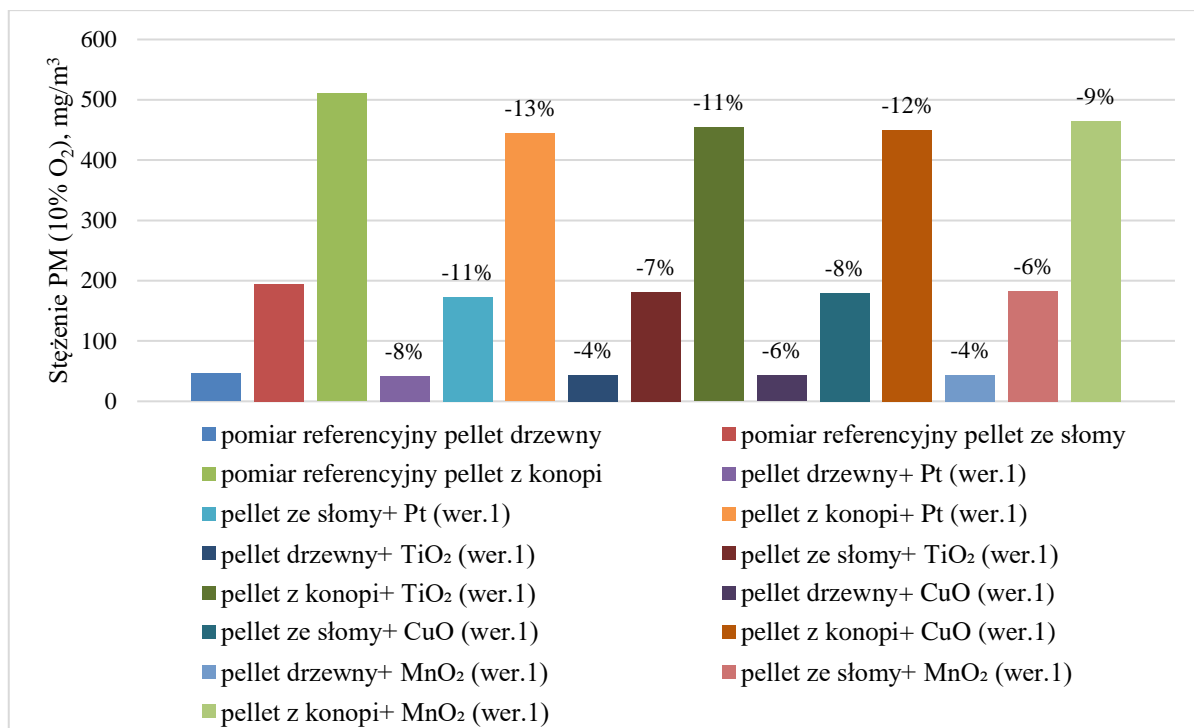
Badania nad wpływem stosowanych katalizatorów w kotle EG-PELLET na wielkość emisji sumy pyłów zawieszonych (PM) były prowadzone zgodnie z opisem zawartym w punkcie 4.2.9.2. Otrzymane wyniki uśredniano i przeliczono na 10% zawartość tlenu w spalinach. Dyrektywa Ecodesigne reguluje również emisję pyłów, ustalając dopuszczalny jej poziom na 40 mg/m^3 . W pierwszej kolejności zbadano emisje PM powstającą podczas spalania samych spreparowanych paliwa bez i z dodatkiem mocznika (rys. 57).



Rys. 57. Średnia zawartość PM w spalinach kotła EG-PELLET

Z uzyskanych wyników dla pomiarów referencyjnych wynika, iż średnia emisja pyłów rejestrowana podczas spalania pelletu drzewnego utrzymywała się na poziomie 46 mg/m³ w przeliczeniu na 10% zawartości O₂ w spalinach. Jest to wartość nieznacznie wyższa od limitu ustalonego w dyrektywie Ecodesign. Zawartość pyłów w spalinach podczas zasilania kotła pelletem ze słomy wynosiła 194 mg/m³, natomiast spalając pellet z konopi emisja ta wzrosła do 511 mg/m³. Współspalając paliwa z dodatkiem mocznika jako czynnika redukcyjnego emisja nieznacznie wzrosła do 49 mg/m³ (dla pelletu drzewnego), 214 mg/m³ (dla pelletu ze słomy) i 572 mg/m³ (dla pelletu z konopi). Wzrost emisji może być spowodowany tylko częściowym spaleniem mocznika z wytworzeniem NO_x. Drugą potencjalną przyczyną może być problem ze zwiększeniem ilości rozkruszu po procesie impregnacji pelletu roztworem mocznika. Zabieg impregnacji osłabiał strukturę paliwa, czego konsekwencją mogło być porywanie części cząsteczek paliwa przez spaliny, które przed ich całkowitym spaleniem trafiały do przewodu kominowego.

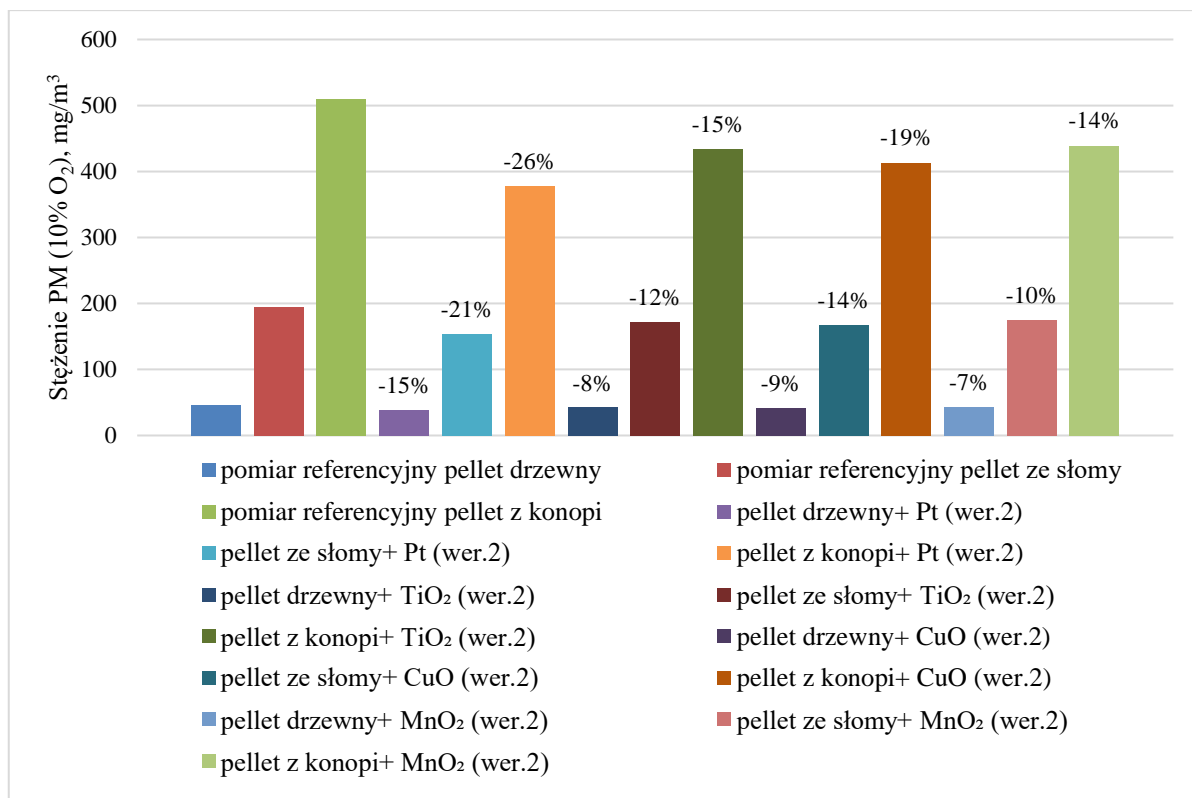
W celu określenia wpływu użytych katalizatorów na wielkość emisji PM przeprowadzono badania dla katalizatorów w pierwszej koncentracji (rys. 58).



Rys. 58. Średnia zawartość PM w spalinach kotła EG-PELLET dla katalizatorów w pierwszej koncentracji

Otrzymane wyniki potwierdzają wpływ zastosowanych katalizatorów na wielkość emisji PM w spalinach podczas spalania biomasy w kotłach małej mocy. Najefektywniejszym rozwiązaniem okazało się zastosowanie katalizatora platynowego, przy pomocy którego zredukowano wartości początkowe do 42 mg/m³ (dla pelletu drzewnego), 173 mg/m³ (dla pelletu ze słomy) i 444 mg/m³ (dla pelletu z konopi). Pozostałe użyte katalizatory charakteryzowały się zbliżonym udziałem zmniejszenia emisji PM. Katalizator TiO₂ zmniejszał emisje PM średnio o 4-11%, katalizator CuO zmniejszał emisje o 6-12%, natomiast katalizator MnO₂ zmniejszał emisje o 4-9%.

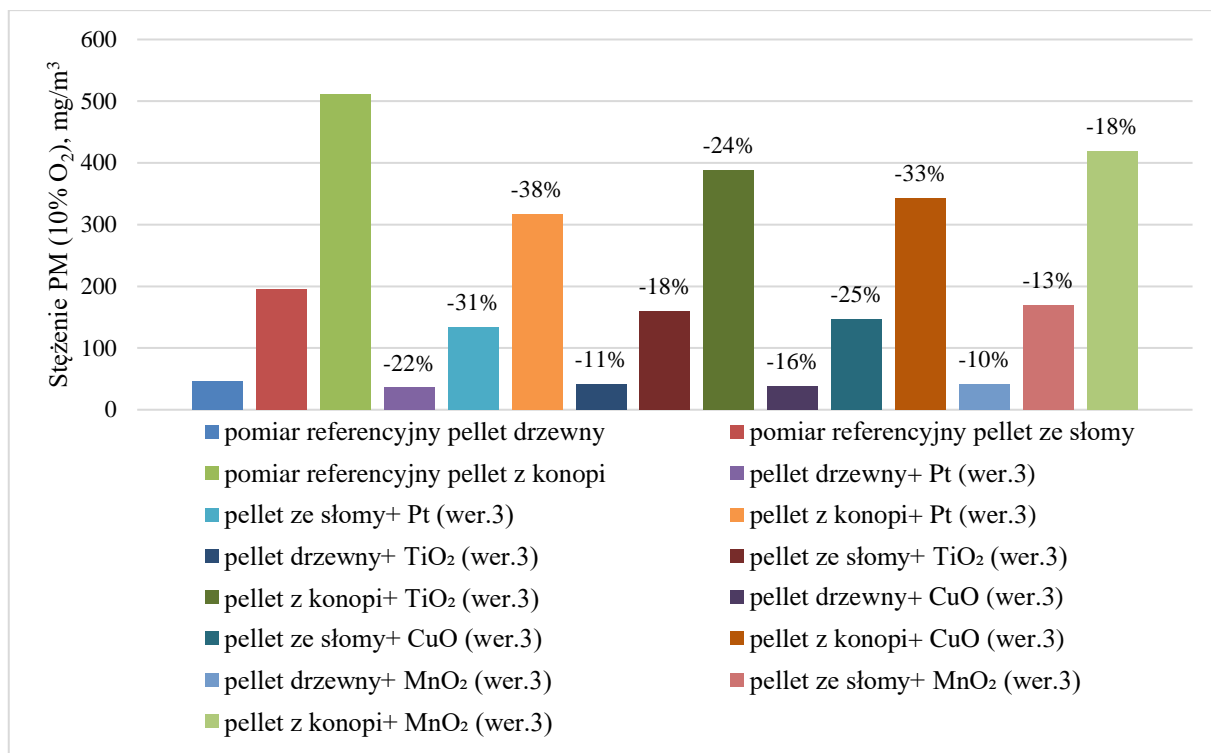
Badania katalizatorów o drugiej koncentracji przeprowadzono (rys. 59) w celu określenia wpływu zwiększenia koncentracji katalizatora na emisję PM.



Rys. 59. Średnia zawartość PM w spalinach kotła EG-PELLET dla katalizatorów w drugiej koncentracji

Stosując katalizatory w drugiej koncentracji substancji aktywnej, poprawiono jakość spalin w obszarze emisji PM. Najkorzystniejsze wyniki otrzymano podczas stosowania katalizatora platynowego, gdzie stopień zmniejszenia ilości pyłów zawieszonych w spalinach wyniósł 15% dla pelletu drzewnego, 21% dla pelletu ze słomy i 26% dla pelletu z konopi. Drugim pod względem efektywności rozwiązaniem okazało się zastosowanie katalizatora opartego o tlenek miedzi. Emisja pyłów zawieszonych przy użyciu tego wariantu zmniejszyła się w stosunku do układu bez katalizatora o 9% (pellet drzewny), 14% (pellet ze słomy), 19% (pellet z konopi). Dwa pozostałe badane katalizatory cechowały się zbliżonym do siebie udziałem zmniejszenia emisji PM, który oscylował między 8-15% (TiO₂) i 7-14% (MnO₂).

Dopełnieniem badań w tym zakresie było określenie emisji powstałej podczas spalania paliw w kotle EG-PELLET przy zainstalowanych katalizatorach w trzeciej koncentracji (rys. 60). Zgodnie z przedstawioną wcześniej argumentacją nie podejmowano prób dla katalizatorów czwartej koncentracji, gdyż koszt i ilość substancji czynnej był niewspółmierny do uzyskanych efektów.



Rys. 60. Średnia zawartość PM w spalinach kotła EG-PELLET dla katalizatorów w trzeciej koncentracji

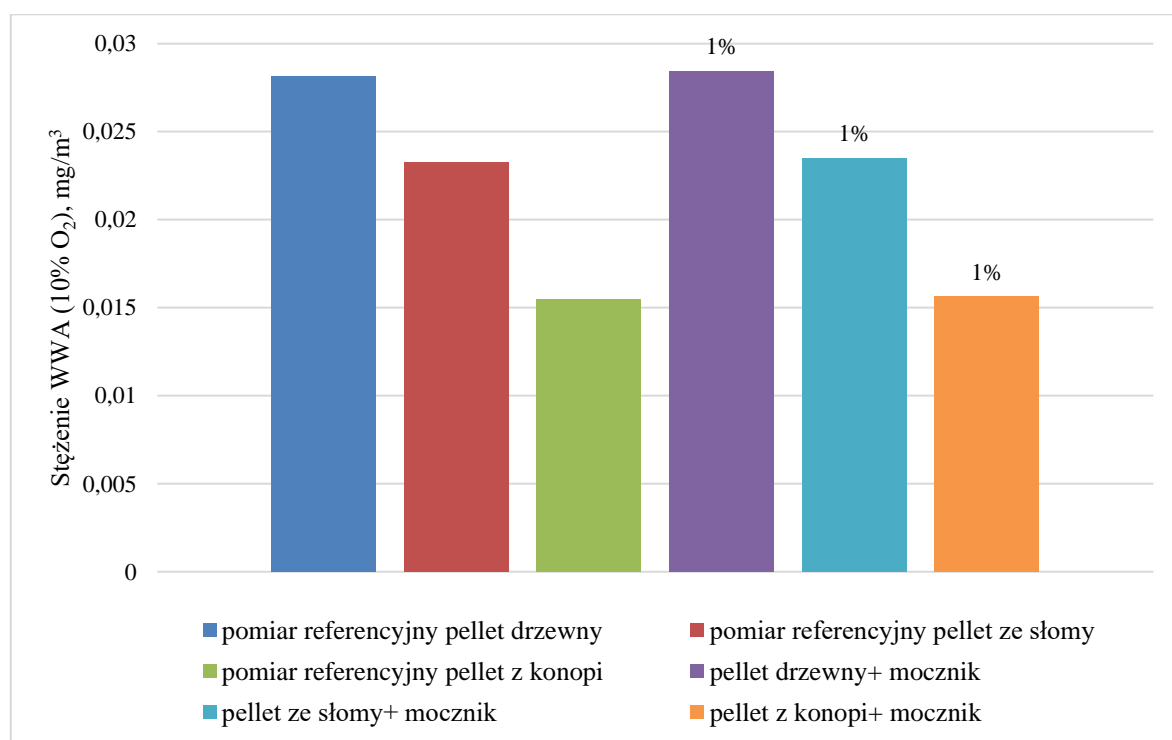
Analiza wyników emisji PM otrzymanej w tym cyklu badań pozwoliła stwierdzić, że dzięki zastosowaniu katalizatora Pt osiągnięto emisje poniżej zakładanej w dyrektywie Ecodesigne. Podczas zasilania kotła pelletem drzewnym emisja ta wyniosła 36 mg/m³, spalając pellet ze słomy emisja wynosiła 134 mg/m³, natomiast spalając pellet z konopi emisja wynosiła 316 mg/m³. Stosując katalizator CuO zmniejszono emisję do 38 mg/m³ dla pelletu drzewnego (spełnienie wymogów dyrektywy Ecodesigne), do 146 mg/m³ dla pelletu ze słomy i 342 mg/m³ dla pelletu z konopi. Zastosowanie katalizatora tytanowego osiągnięto emisji PM w przypadku spalania pelletu drzewnego ok. 40 mg/m³, spalając pellet ze słomy emisja ta wynosiła 159 mg/m³, a zasilając kocioł pelletem z konopi emisja wynosiła 388 mg/m³. Najmniej efektywnym rozwiązaniem okazał się zastosowanie katalizatora MnO₂, którego stopień zmniejszenia emisji pyłów zawieszonych wyniósł odpowiednio 10% dla pelletu drzewnego, 13% dla pelletu ze słomy i 18% dla pelletu z konopi.

Otrzymane wyniki ze wszystkich cykli pomiarowych stężenia sumy pyłów zawieszonych dowiodły o pozytywnym wpływie stosowania katalizatorów. Największą efektywność uzyskano stosując katalizator platynowy (redukcja na poziomie 22-38% w zależności od stosowanego paliwa). Wyższa efektywność działania katalizatora była związana z wyższą temperaturą jego pracy. Dzięki układom katalitycznym dopalane były cząsteczki paliwa

znajdujące się w unosie, które wcześniej trafiały do przewodu kominowego. Stosowanie katalizatora pozwala również na ograniczenie problemu powstawania sadzy, która osadza się na powierzchniach ogrzewalnych kotła. Zmniejszenie ilości pyłów w spalinach wpisuje się w pożądany efekt ekologiczno-ekonomiczny oraz w przypadku spalania pelletu drzewnego pozwoliło na spełnienie wymogów normy Ecodesigne (40 mg/m^3).

5.4.4. Pomiar stężenia WWA w spalinach

Zawartość sumy węglowodorów aromatycznych (WWA) w spalinach określano zgodnie z opisem zawartym w punkcie 4.2.9.3. Otrzymane wyniki uśredniano i przeliczano na 10% zawartość tlenu w spalinach. Pobrane gazy spalinowe metodą aspiracyjną były poddawane analizie w laboratorium z rozdziałem na 15 różnych związków. W celu uproszczenia porównania wpływu katalizatorów na wielkość emisji WWA, w analizie uwzględniano sumę wszystkich węglowodorów aromatycznych (rys. 61).

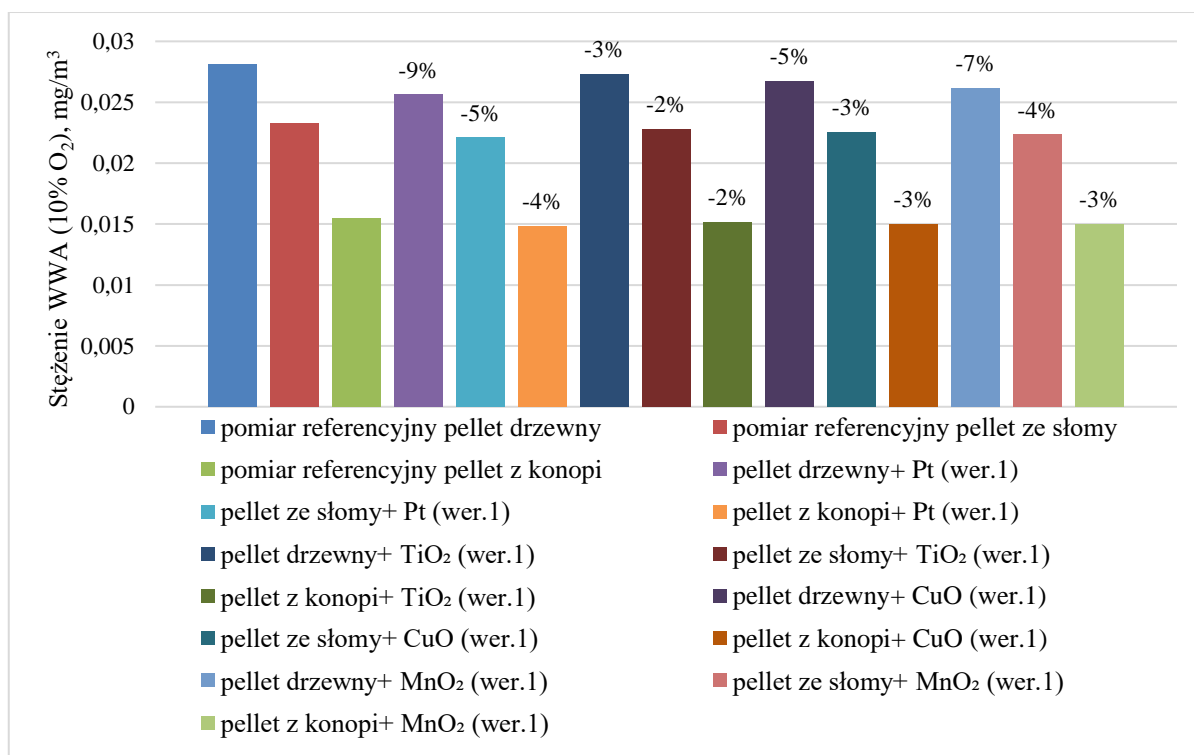


Rys. 61. Zawartość WWA w spalinach kotła EG-PELLET

Analiza wyników otrzymanych w badaniach referencyjnych pokazała, że największa emisja węglowodorów aromatycznych powstaje podczas spalania pelletu drzewnego i wynosi $0,028 \text{ mg/m}^3$. Spalając pellet ze słomy emisja WWA utrzymuje się na poziomie $0,023 \text{ mg/m}^3$. Najniższą emisją charakteryzuje się pellet z konopi. Podczas procesu spalania

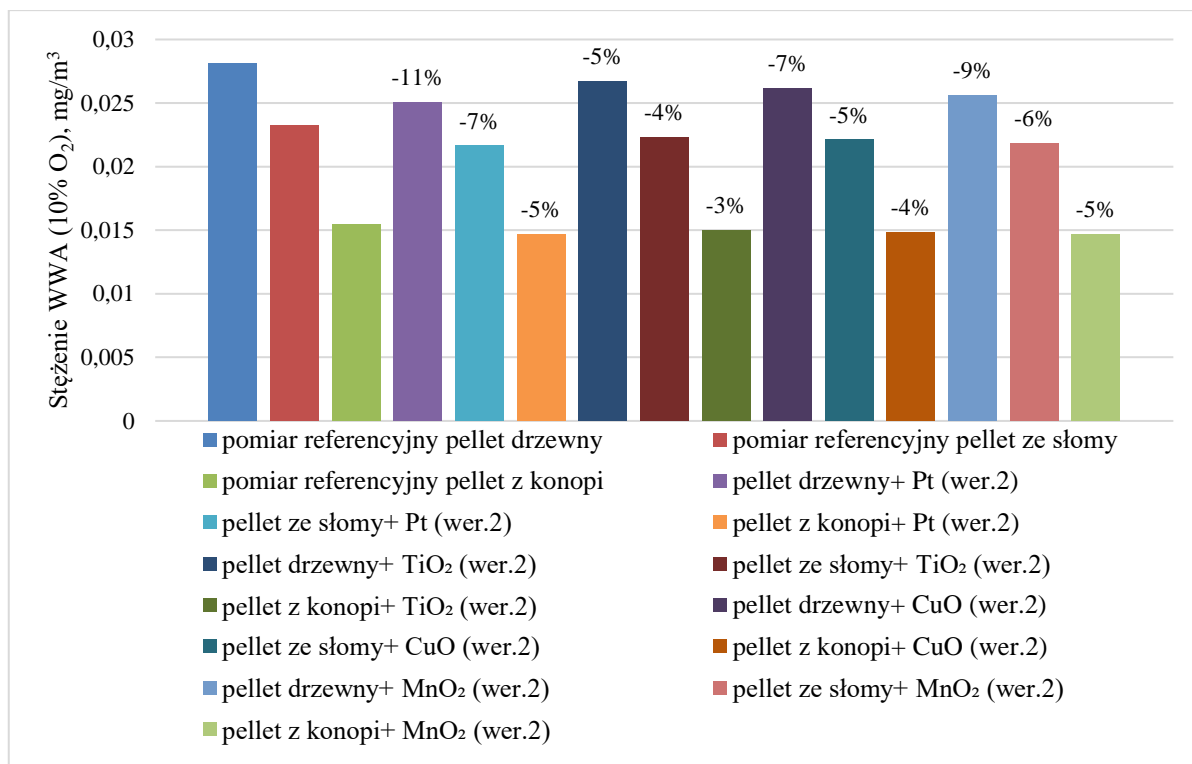
zawartość WWA wynosiła 0,015 mg/m³. Dodatek mocznika spowodował minimalny wzrost emisji WWA ok. 1%. Są to wartości oscylujące w granicach błędu, dlatego w dalszych analizach nie uwzględniano jego wpływu na stężenia węglowodorów aromatycznych. Spalanie mocznika jest raczej przyczyną zwiększenia NO_x w spalinach niż WWA.

W celu określenia wpływu katalizatorów na wielkość emisji WWA przeprowadzono badania spalin pochodzących z kotła EG-PELTET z zainstalowanymi katalizatorami w pierwszej koncentracji (rys. 62).



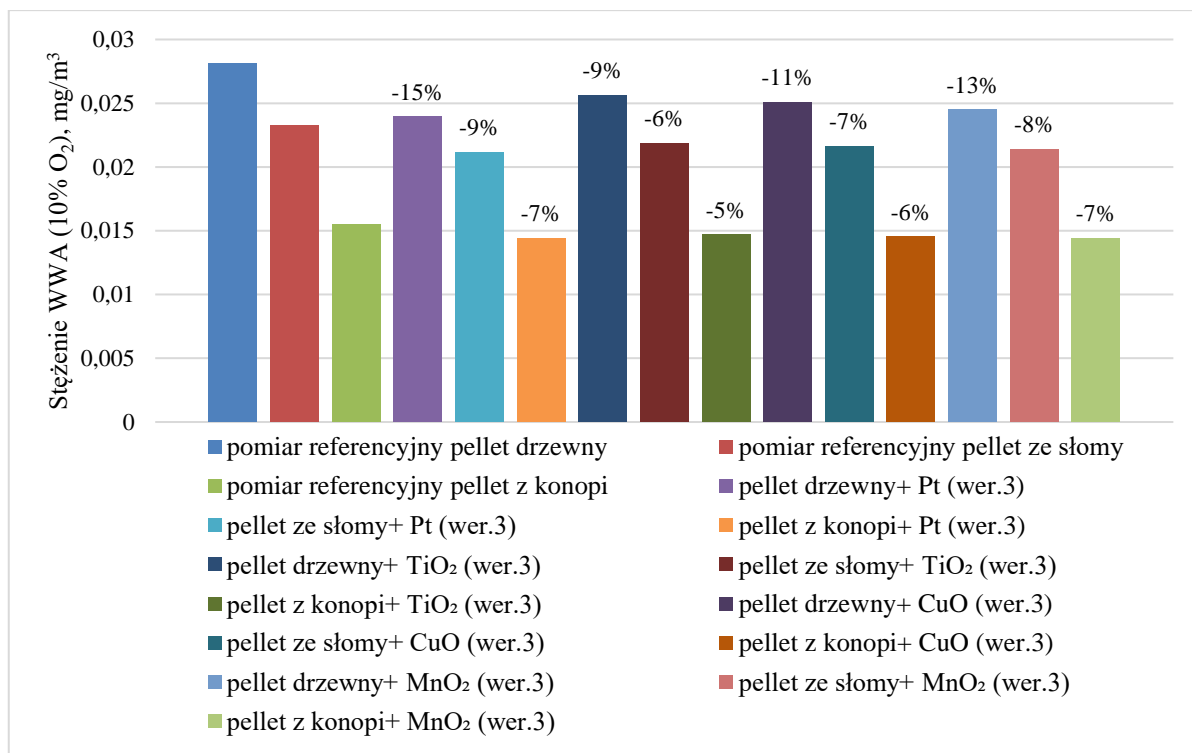
Rys. 62. Zawartość WWA w spalinach kotła EG-PELLET dla katalizatorów w pierwszej koncentracji

Wyniki otrzymane w tym cyklu pomiarowym dowodzą, że katalizatory mają korzystny wpływ na wielkość emisji WWA w spalinach do atmosfery. Największą efektywnością charakteryzował się katalizator Pt, który zmniejszył w przypadku spalania pelletu drzewnego emisję o 9%, spalając pellet ze słomy o 5%, natomiast zasilając kocioł pelletem z konopi o 4%. Drugim pod względem efektywności rozwiązaniem okazało się zastosowanie katalizatora MnO₂, przy którym stopień zmniejszenia emisji wyniósł 7% dla pelletu drzewnego, 4% dla pelletu ze słomy i 3% dla pelletu z konopi. Dwa pozostałe badane katalizatory cechowały się zbliżoną efektywnością, która wynosiła dla CuO 3-5% a dla TiO₂ 2-3%.



Rys. 63. Zawartość WWA w spalinach kotła EG-PELLET dla katalizatorów w drugiej koncentracji

Analizując wyniki badań, dla drugiej koncentracji katalizatorów można stwierdzić, że nastąpiło pogłębienie efektywności ich działania. Przy zastosowaniu katalizatora platynowego uzyskano stopień zmniejszenia emisji WWA na poziomie 11% (dla pelletu drzewnego), 7% (dla pelletu ze słomy) i 5% (dla pelletu z konopi). Zbliżone wartości uzyskano dla katalizatora manganowego, którego efektywność zmniejszenia ilości WWA wyniosła 9% przy spalaniu pelletu drzewnego, 6% przy spalaniu pelletu ze słomy i 5% przy spalaniu pelletu z konopi. Katalizator miedziowy charakteryzował się efektywnością na poziomie 4-7%, natomiast katalizator tytanowy 3-5%.



Rys. 64. Zawartość WWA w spalinach kotła EG-PELLET dla katalizatorów w trzeciej koncentracji

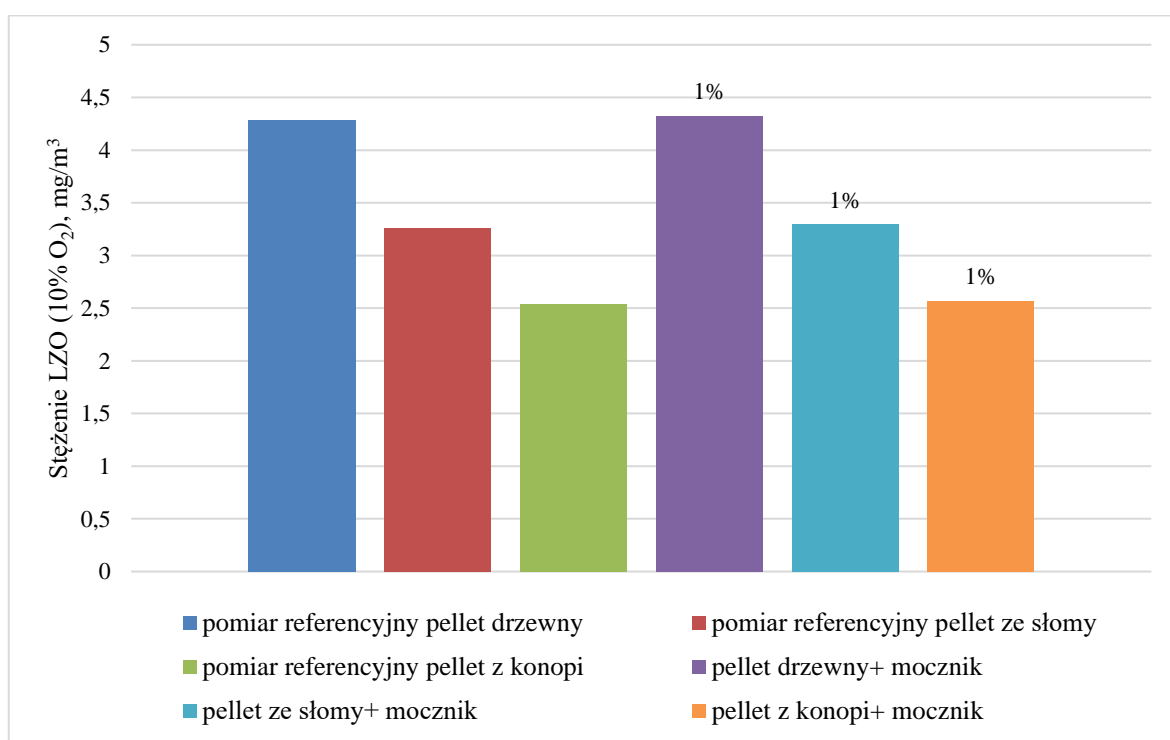
Wyniki otrzymane podczas pracy kotła z katalizatorami w trzeciej koncentracji dowiodły, iż najefektywniejszym rozwiązaniem w redukcji WWA jest zastosowanie katalizatora platynowego. Emisja WWA w czasie jego stosowania i zasilania kotła pelletem drzewnym wynosiła 0,023 mg/m³. Zasilając kocioł pelletem ze słomy emisja utrzymywała się na poziomie 0,021 mg/m³ natomiast podczas spalania pelletu z konopi emisja wynosiła 0,014 mg/m³. Drugim rozwiązaniem pod względem efektywności jest katalizator manganowy. Podczas spalania pelletu drzewnego ograniczono emisję do 0,024 mg/m³, spalając pellet ze słomy do 0,021 mg/m³ oraz spalając pellet z konopi do 0,014 mg/m³. Rozwiązanie oparte o tlenek miedzi charakteryzowało się efektywnością na poziomie 11% podczas spalania pelletu drzewnego, 7% podczas spalania pelletu ze słomy i 6% podczas spalania pelletu z konopi. Po zainstalowaniu katalizatora tytanowego emisja WWA powstała podczas spalania pelletu drzewnego zmniejszyła się o 9%, spalając pellet ze słomy o 6% a spalając pellet z konopi o 5%.

Mimo niewielkich stężeń WWA w spalinach węglowodory aromatyczne są bardzo niebezpieczne dla organizmów żywych, gdyż są m.in. silnie kancerogenne. Przeprowadzone badania dowiodły, iż stosowanie katalizatorów wpływa pozytywnie na jakość spalin. Maksymalną efektywność zmniejszenia ilości WWA, jaką osiągnięto wynosiła 15%

(dla katalizatora Pt). Nawet tak niewielki stopień efektywności przy tak niebezpiecznym zanieczyszczeniu poprawia znacznie zysk środowiskowy.

5.4.5. Pomiar stężenia LZO w spalinach

Badania nad wpływem katalizatorów na stężenie lotnych związków organicznych (LZO) w spalinach kotła EG-PELLET prowadzono zgodnie z opisem zawartym w punkcie 4.2.9.3. Gazy spalinowe pobrane metodą aspiracyjną poddawano analizie w laboratorium ze szczególnym uwzględnieniem 38 różnych związków. W celu uproszczenia porównania wpływu poszczególnych katalizatorów na wielkość emisji, brano pod uwagę sumę wszystkich związków wchodzących w skład LZO (rys. 65).

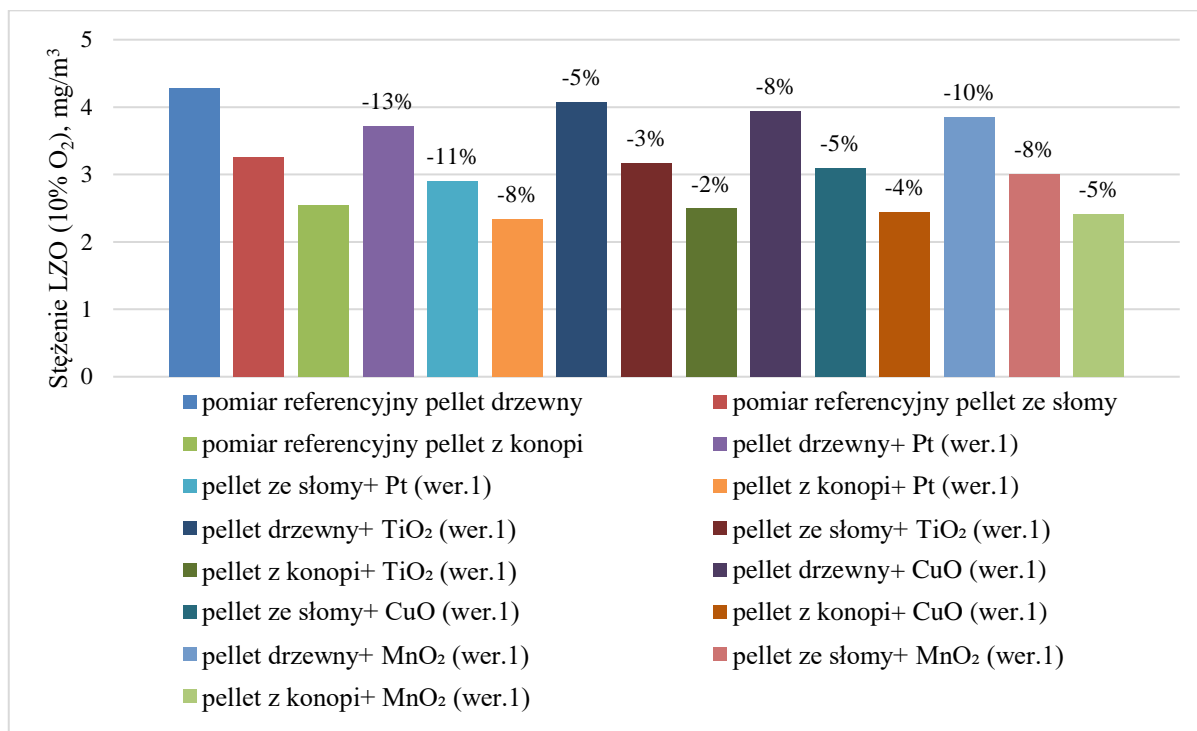


Rys. 65. Zawartość LZO w spalinach kotła EG-PELLET

Wyniki uzyskane podczas prowadzonych badań wskazują, iż największą emisją lotnych związków organicznych charakteryzuje się spalanie pelletu drzewnego (4,28 mg/m³). Drugim paliwem pod względem wielkości emisji LZO jest spalanie pelletu ze słomy (3,26 mg/m³). Najmniejszą emisję odnotowano podczas spalania pelletu z konopi (2,54 mg/m³). Spalając paliwa z dodatkiem mocznika obserwowano minimalny wzrost stężenia LZO oscylujący w granicach błędów pomiarowych (1%), z tego względu w dalszej analizie wyników wpływ ten został pominięty. Konfrontując otrzymane wyniki z dopuszczalną emisją przewidzianą w dyrektywie Ecodesigne (20 mg/m³), można

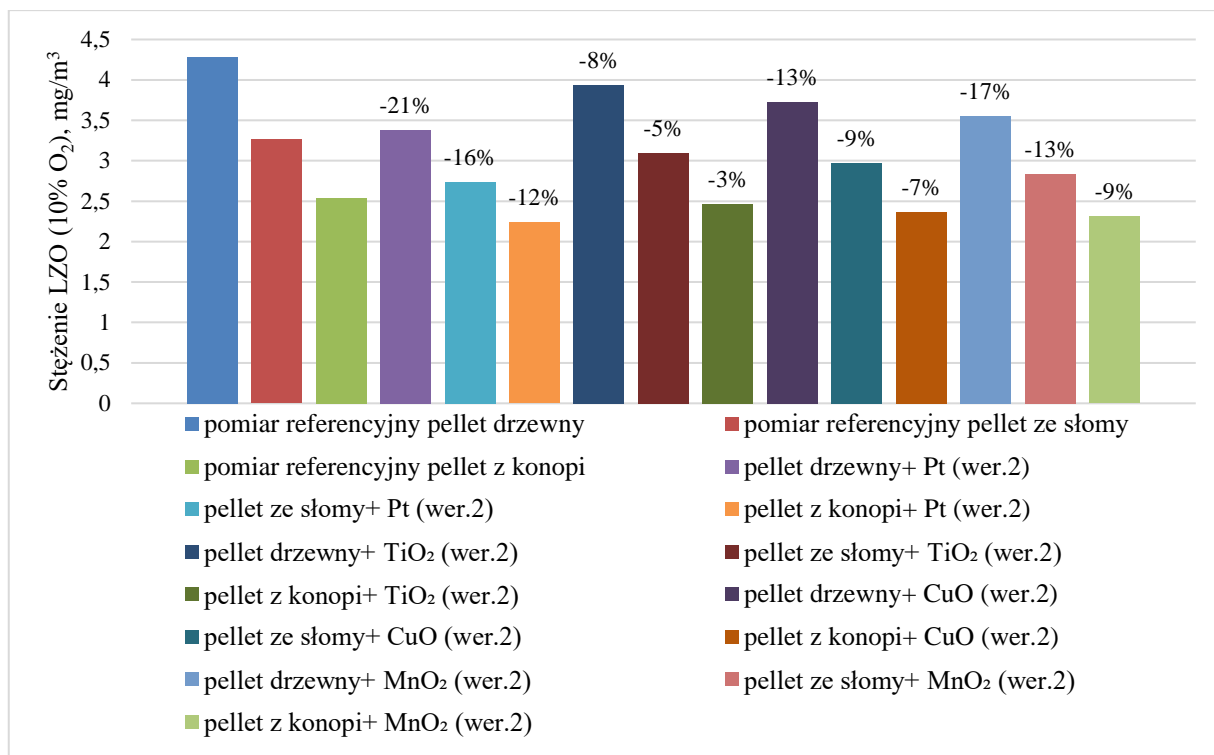
stwierdzić, że emisja powstała podczas spalania paliw biomasowych jest dużo niższa od wartości normatywnej.

W celu oceny wpływu stosowania katalizatorów na poziom emisji LZO przeprowadzono badania dla pierwszej koncentracji katalizatorów (rys. 66).



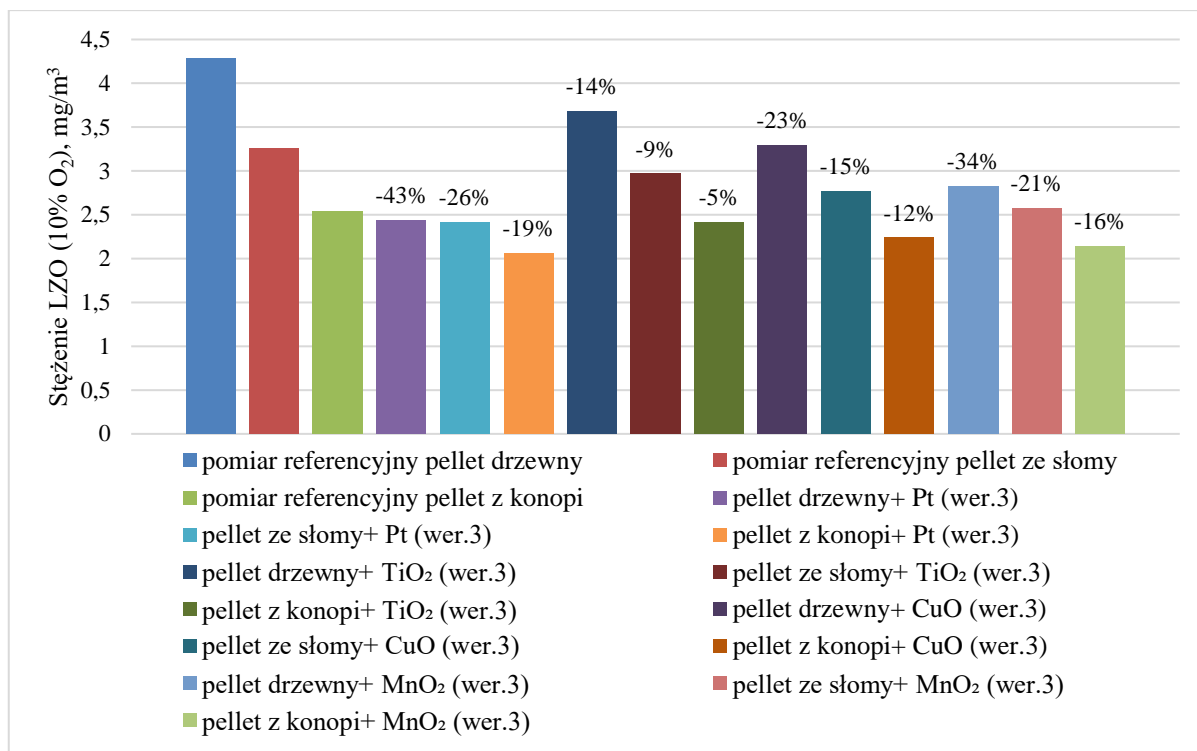
Rys. 66. Zawartość LZO w spalinach kotła EG-PELLET dla katalizatorów w pierwszej koncentracji

Analizując wyniki otrzymane podczas stosowania katalizatorów w pierwszej koncentracji można stwierdzić, iż wpływają one pozytywnie na poprawę jakości spalin pod względem emitowanej ilości LZO. Najlepszym wariantem pod względem efektywności okazało się zastosowanie katalizatora platynowego, który zmniejszył ilość LZO w spalinach o 13% przy spalaniu pelletu drzewnego, o 11% przy spalaniu pelletu ze słomy oraz o 8% przy spalaniu pelletu z konopi. Drugim rozwiązaniem z największym udziałem zmniejszenia emisji był katalizator manganowy. Podczas jego stosowania ilość LZO w spalinach zmniejszyła się do 3,85 mg/m³ (pellet drzewny), 3 mg/m³ (pellet ze słomy) i 2,41 mg/m³ (pellet z konopi). Katalizator miedziowy charakteryzował się efektywnością na poziomie 4-8% natomiast katalizator tytanowy 2-5%.



Rys. 67. Zawartość LZO w spalinach kotła EG-PELLET dla katalizatorów w drugiej koncentracji

Zastosowanie katalizatorów w drugiej koncentracji zwiększyło efektywność obniżenia emisji LZO. Katalizator oparty o cząsteczki platyny cechował się efektywnością na poziomie 12-21%. Podczas spalania pelletu drzewnego z udziałem katalizatora MnO₂ emisja zmniejszyła się o 17%, spalając pellet ze słomy o 13%, natomiast zasilając kocioł pelletem z konopi o 9%. Wariant z udziałem katalizatora CuO spowodował spadek stężenia LZO w spalinach o 13% dla pelletu drzewnego, 9% dla pelletu ze słomy i 7% dla pelletu z konopi. Przy zastosowaniu katalizatora TiO₂ obserwowano zmniejszenie emisji LZO spalając wybrane paliwa o 3-8%.



Rys. 68. Zawartość LZO w spalinach kotła EG-PELLET dla katalizatorów w trzeciej koncentracji

Badania przeprowadzone przy użyciu trzeciej koncentracji katalizatorów pozwoliły na uzyskanie wysokiej efektywności redukcji ilości LZO w spalinach. Zastosowanie katalizatora Pt spowodowało zmniejszenie emisji powstałej podczas spalania pelletu drzewnego do wartości 2,44 mg/m³, przy spalaniu pelletu ze słomy wartość emisji zmniejszyła się do 2,41 mg/m³, natomiast spalając pellet z konopi stężenie LZO zmniejszyło się do 2,06 mg/m³. Stosując katalizator MnO₂, emisja lotnych związków organicznych wynosiła 2,82 mg/m³ (dla pelletu drzewnego), 2,57 mg/m³ (dla pelletu ze słomy) i 2,13 mg/m³ (dla pelletu z konopi). Wariant katalizatora oparty o CuO spowodował spadek stężenia LZO w spalinach do wartości 3,29 mg/m³ przy spalaniu pelletu drzewnego, 2,77 mg/m³ spalając pellet ze słomy i 2,23 mg/m³ zasilając kocioł pelletem z konopi. Katalizator TiO₂ charakteryzował się efektywnością na poziomie 5-14% co pozwoliło osiągnąć emisje w wysokości 3,68 mg/m³ (pellet drzewny), 2,96 mg/m³ (pellet ze słomy), 2,41 mg/m³ (pellet z konopi).

Wyniki potwierdziły pozytywny wpływ stosowania katalizatorów na obniżenie emisji LZO w spalinach pochodzących z biomasowego kotła małej mocy. Największą efektywność uzyskano poprzez stosowanie katalizatora opartego na nanocząsteczkach platyny (19-43%). Wartości LZO w spalinach w układzie kotła bez katalizatora oscylowały poniżej

obowiązującej normy (20 mg/m^3). Z uwagi na bardzo niekorzystne oddziaływanie środowiskowe, należy dążyć do jak największej redukcji lotnych związków organicznych w spalinach. Zastosowanie wszystkich spreparowanych katalizatorów w przypadku spalania pelletu drzewnego pozwoliło w znacznym stopniu zredukować ilość lotnych związków organicznych. Wpływ na ten proces ma głównie osiągnięta temperatura katalizatora. Rozwiązania charakteryzujące się wyższą temperaturą pracy posiadają większy współczynnik efektywności w redukcji LZO.

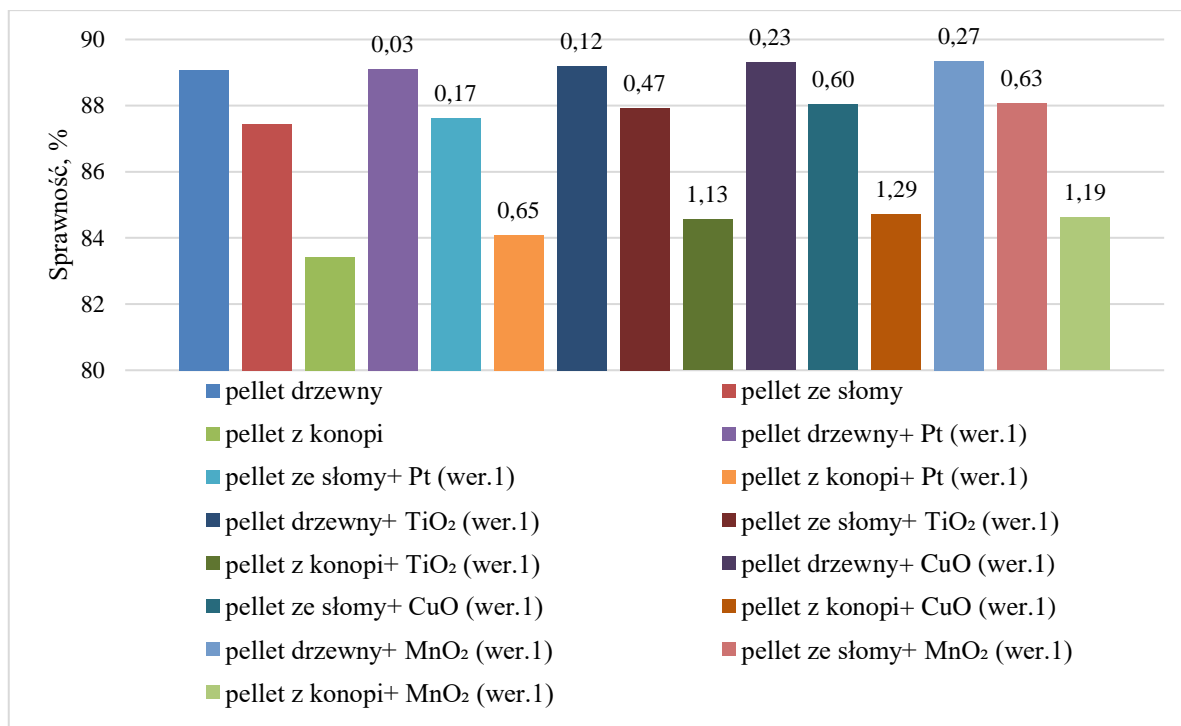
5.5. Określenie sprawności kotła

Sprawność kotła wyznaczano zgodnie z opisem zawartym w punkcie 4.4. W celu wyznaczenia strat promieniowania wykonano zdjęcia termowizyjne (rys. 69) kamerą Flir i60, a następnie poddano je obróbce w programie FLIR Tools+ 6.4.



Rys. 69. Przykładowe zdjęcia termowizyjne obudowy kotła EG-PELLET

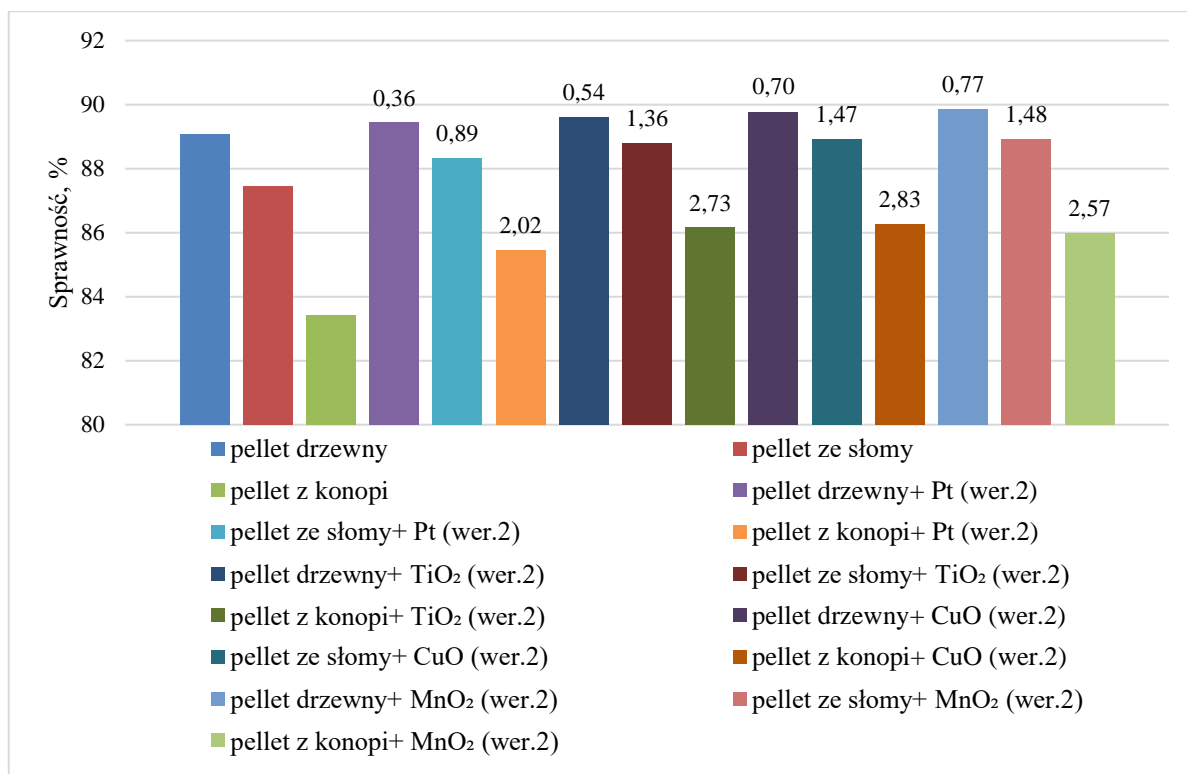
Zbadano wpływ stosowania poszczególnych katalizatorów oraz paliw na sprawność kotła biomasowego małej mocy EG-PELLET (rys.70). Parametr ten wpływa głównie na aspekt ekonomiczny, lecz również ma znaczenie ze względu na pośrednie oddziaływanie środowiskowe.



Rys. 70. Sprawność kotła EG-PELLET dla katalizatorów w pierwszej koncentracji

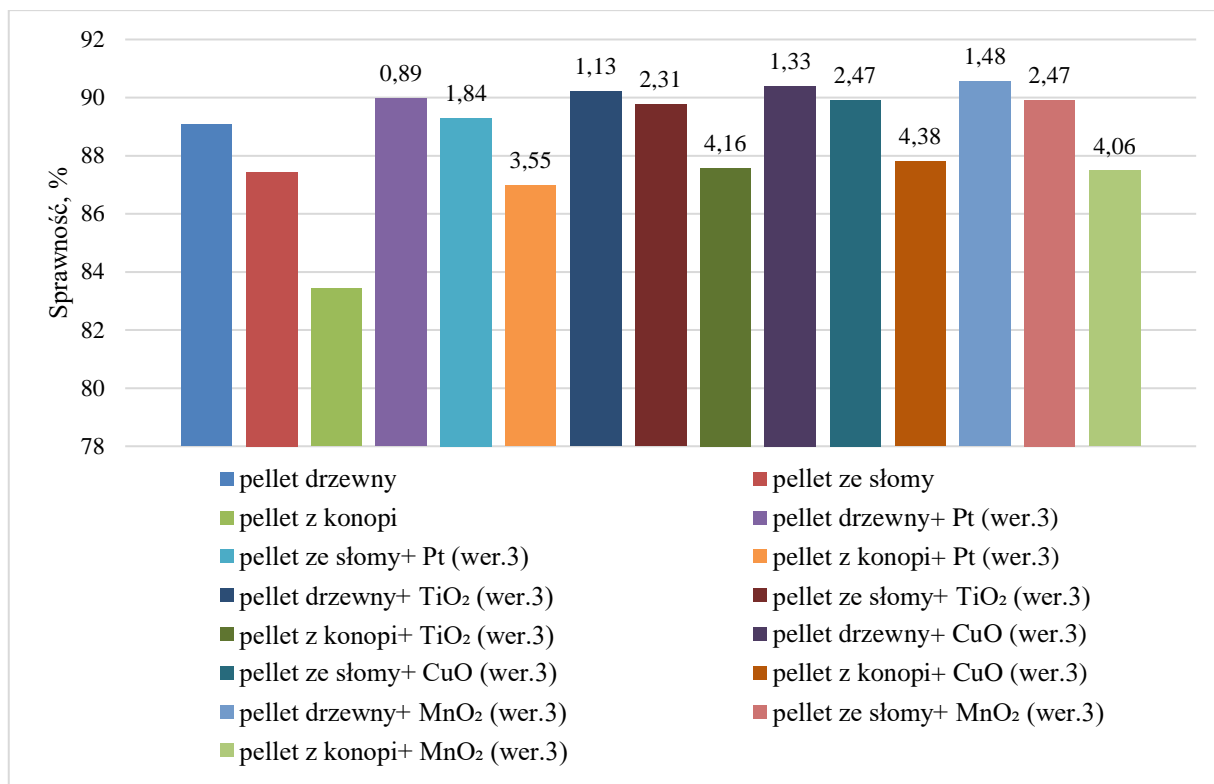
Wpływ na sprawność osiąganą przez kocioł ma zastosowane paliwo oraz katalizator. Sprawność, jaką osiągnął kocioł zasilany dedykowanym paliwem (pellet drzewny) wynosiła 89%. Suma strat osiągnięta przy zasilaniu kotła pelletem drzewnym wyniosła 10,92%. Największą część zmniejszenia sprawności stanowiła strata kominowa (6,44%). Podczas zasilania kotła pelletem ze słomy ogólna sprawność kotła wyniosła 87%. Największy udział w stratach miała strata kominowa (6,19%). W stosunku do pelletu drzewnego znacznie wzrosła strata niecałkowitego spalania i wyniosła 2,16% (w popiele dennym) i 0,44% (w popiele lotnym). Spalając pellet z konopi sprawność kotła wynosiła 83%. Większą część strat stanowiła strata kominowa (6,71%). Strata niecałkowitego spalania w tym przypadku była największa i wynosiła 4,66% w popiele dennym i 1,42% w popiele lotnym. Dzięki zastosowaniu katalizatorów w pierwszej koncentracji nieznacznie wzrosła sprawność ogólna kotła EG-PELLET. Katalizator platynowy spowodował wzrost sprawności o 0,03% przy spalaniu pelletu drzewnego, 0,17% przy spalaniu pelletu ze słomy i 0,65% spalając pellet z konopi. Zastosowanie katalizatora tytanowego przyniosło wzrost sprawności o 0,12% (dla pelletu drzewnego), 0,47% (dla pelletu ze słomy) i 1,13% (dla pelletu z konopi). Rozwiązanie oparte o katalizator miedziowy powodowało wzrost sprawności ogólnej kotła o 0,23% w przypadku zasilania kotła pelletem drzewnym, 0,6% spalając pellet ze słomy i 1,29% stosując jako paliwo pellet z konopi. Ostatnim badanym

wariantem był katalizator manganowy. Charakteryzował się on wpływem na wzrost sprawności kotła w zakresie 0,27-1,19%.



Rys. 71. Sprawność kotła EG-PELLET dla katalizatorów w drugiej koncentracji

Wyniki otrzymane podczas stosowania katalizatorów w drugiej koncentracji potwierdziły zmniejszanie się strat kotła, co bezpośrednio rzutuje na wzrost jego efektywności. Najlepszym rozwiązaniem w tej koncentracji okazał się katalizator CuO, który zwiększył sprawność kotła przy spalaniu pelletu drzewnego o 0,7%, spalając pellet ze słomy sprawność wzrosła o 1,47%, natomiast zasilając kocioł pelletem z konopi sprawność wzrosła o 2,83%. Zbliżoną efektywnością cechowały się katalizatory MnO₂ i TiO₂. Pierwszy z nich spowodował wzrost sprawności kotła w przedziale 0,77-2,57%, natomiast drugi zwiększył efektywność w przedziale 0,54-2,73%. Rozwiązaniem o najmniejszym wpływie na wzrost efektywności kotła okazał się katalizator platynowy. Zastosowanie tego katalizatora spowodowało wzrost sprawności kotła o 0,36% dla pelletu drzewnego, 0,89% dla pelletu ze słomy i 2,02% dla pelletu z konopi.



Rys. 72. Sprawność kotła EG-PELLET dla katalizatorów w trzeciej koncentracji

Dzięki zastosowaniu katalizatorów w trzeciej koncentracji uzyskano maksymalne usprawnienie kotła, które jest ekonomicznie zasadne z punktu kosztu substancji aktywnej i preparatyki katalizatora. W ostatnim cyklu pomiarowym spalając pellet drzewny z zainstalowanym katalizatorem Pt uzyskano sprawność kotła na poziomie 89,96%. W tym wypadku największą zmianę zanotowano dla straty kominowej, która zmniejszyła się z wartości 6,44% do 5,64%. Zasilając kocioł pelletem ze słomy osiągnięto sprawność 89,28%. Strata kominowa zmniejszyła się w tym przypadku o 1,32%, strata niecałkowitego spalania w popiele dennym zmniejszyła się o 0,32% natomiast strata niecałkowitego spalania w popiele lotnym prawie o połowę. Zasilając kocioł pelletem z konopi uzyskana sprawność wynosiła 86,97%. Pozytywną zmianę odnotowano w stracie kominowej, która zmniejszyła się do 4,88% (z 6,71%), stracie niecałkowitego spalania w żużlu (spadek do 3,74%) oraz stracie niecałkowitego spalania w popiele lotnym, która zmniejszyła się o 70%.

Wariant oparty o katalizator TiO₂ spowodował wzrost sprawności kotła przy spalaniu pelletu drzewnego do 90,02%. Największą zmianę zaobserwowano dla straty kominowej, której wartość zmniejszyła się o 0,98%. Podczas zasilania kotła pelletem ze słomy jego sprawność oscylowała w granicach 89,75%. Największy wpływ katalizatora odnotowano na stratę kominową (pomniejszona o 1,53%), stratę niecałkowitego spalania w popiele dennym

(pomniejszona o 0,61%). Stosując jako paliwo pellet z konopi sprawność kotła wyniosła 87,58%. Strata kominowa w tym przypadku zmniejszyła się do wartości 4,6%, strata niecałkowitego spalania w popiele dennym zmniejszyła się o 1,47% a w popiele lotnym o 0,54%.

Zastosowanie katalizatora CuO poprawiło efektywność pracy kotła, która wyniosła podczas spalania pelletu drzewnego 90,4%. W tym przypadku strata kominowa zmniejszyła się o 1,21%. Podczas zasilania kotła pelletem ze słomy sprawność wzrosła do 89,91%. Największą zmianę odnotowano dla straty kominowej, która zmniejszyła się o 1,8%. W przypadku zastosowania jako paliwa pelletu z konopi sprawność kotła wyniosła 87,8%. Zastosowany katalizator spowodował zmniejszenie straty kominowej o 2,39%, straty niecałkowitego spalania w popiele dennym o 1,25% i lotnym o 0,7%.

Katalizator MnO₂ podczas spalania pelletu drzewnego pozwolił na uzyskanie przez kocioł sprawności 90,55%. Zastosowanie tego rozwiązania w największym stopniu wpłynęło na zmianę wartości straty kominowej (spadek o 1,37%). Zasilając kocioł pelletem ze słomy uzyskano sprawność kotła na poziomie 89,91%. W tym wariancie największe znaczenie miało zmniejszenie się straty kominowej o 1,98% oraz zmniejszenie straty niecałkowitego spalania w popiele dennym (spadek o 0,39%). Po zastosowaniu paliwa w postaci pelletu z konopi sprawność kotła uzyskała wartość 87,48%. W tym wypadku największe zmiany w stosunku do pomiarów referencyjnych uzyskano w stracie kominowej (spadek o 2,6%), stracie niecałkowitego spalania w popiele dennym (spadek o 1,24%) i lotnym (spadek o 0,62%).

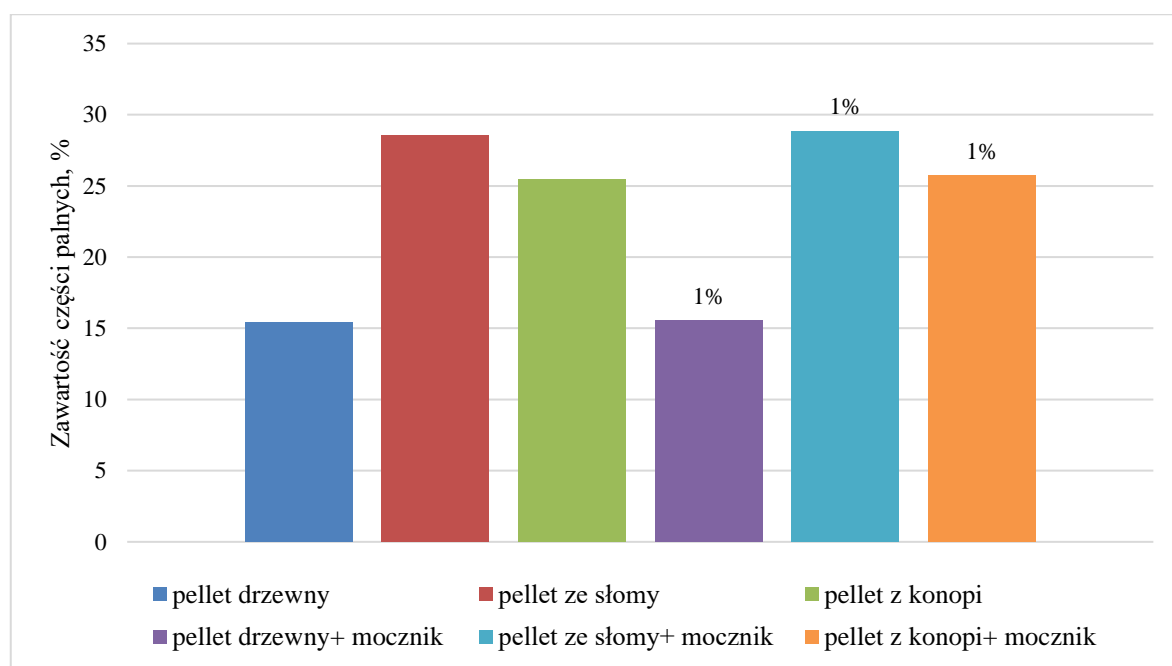
Zastosowanie katalizatorów podczas spalania różnego rodzaju biomasy pozwala na skompensowanie w pewnym stopniu ich różnych właściwości. Przedstawione wyniki dowodzą, że to samo urządzenie, podczas zasilania paliwami różnego rodzaju osiąga różną sprawność. Przykładem może być spalanie pelletu z konopi, gdzie przeciętna sprawność kotła wyznaczona na dedykowanym paliwie (89%) obniżyła się do wartości 83%. Zadaniem katalizatora jest zmniejszanie strat kotłowych. Rozwiązania te w największym stopniu wpływają na poprawę w zakresie straty kominowej oraz straty niecałkowitego spalania w popiele dennym i lotnym. Rozpatrując spalanie pelletu z konopi przy zastosowaniu katalizatora CuO w trzeciej koncentracji doprowadziło do obniżenia sumy strat kotłowych o 4,38%. Wyniki badań dowodzą, że zastosowanie katalizatorów pozytywnie wpływa na pracę kotła, poprawiając jego efektywność. Pośrednim rezultatem tych zabiegów jest mniejsze

zużycie paliwa wynikające z efektywniejszego jego wykorzystania. Stosowanie katalizatorów przekłada się na zysk ekonomiczno-środowiskowy.

5.6. Określenie parametrów fizykochemicznych popiołów

5.6.1. Określenie ilości niedopału w popiele dennym

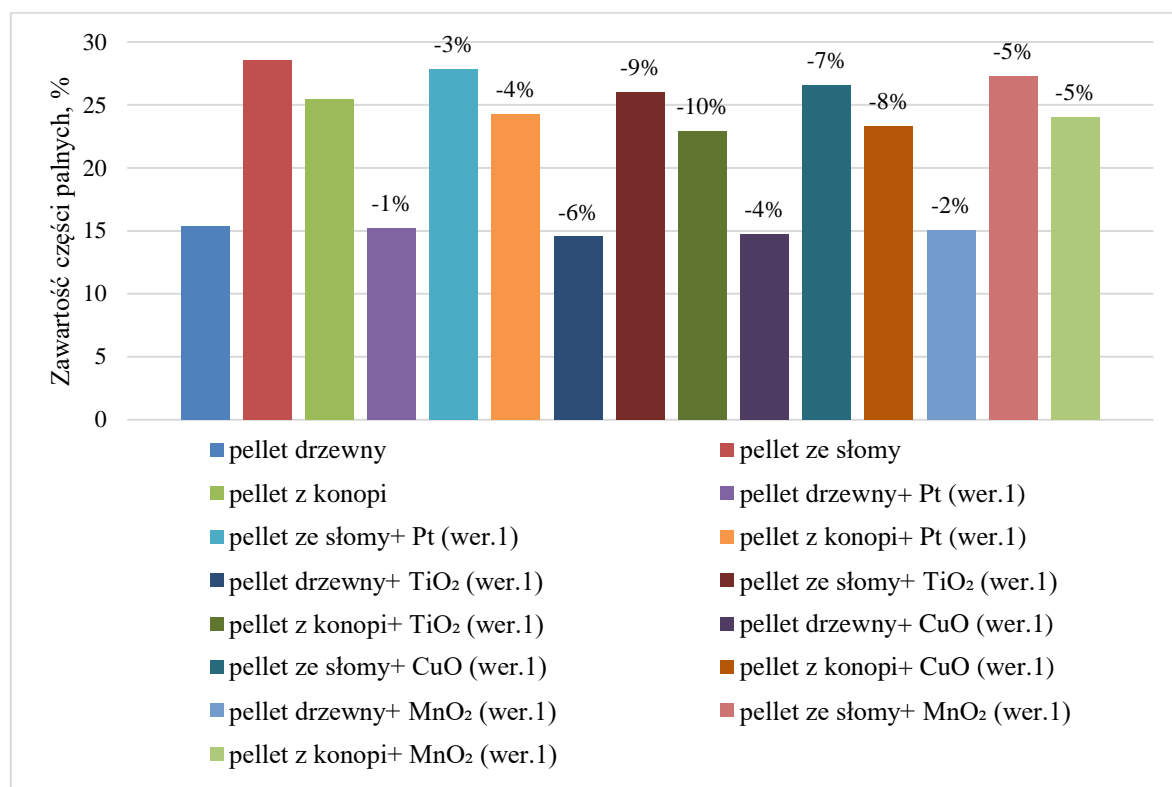
Analiza popiołu dennego pod kątem określenia ilości niedopału była prowadzona zgodnie z opisem zawartym w punkcie 4.5.1. Celem tego cyklu badań było określenie wpływu stosowania katalizatorów na wielkość niedopału znajdującego się w popiele dennym kotła biomasowego małej mocy EG-PELLET (rys. 73).



Rys. 73. Zawartość części palnych w popiele dennym kotła EG-PELLET

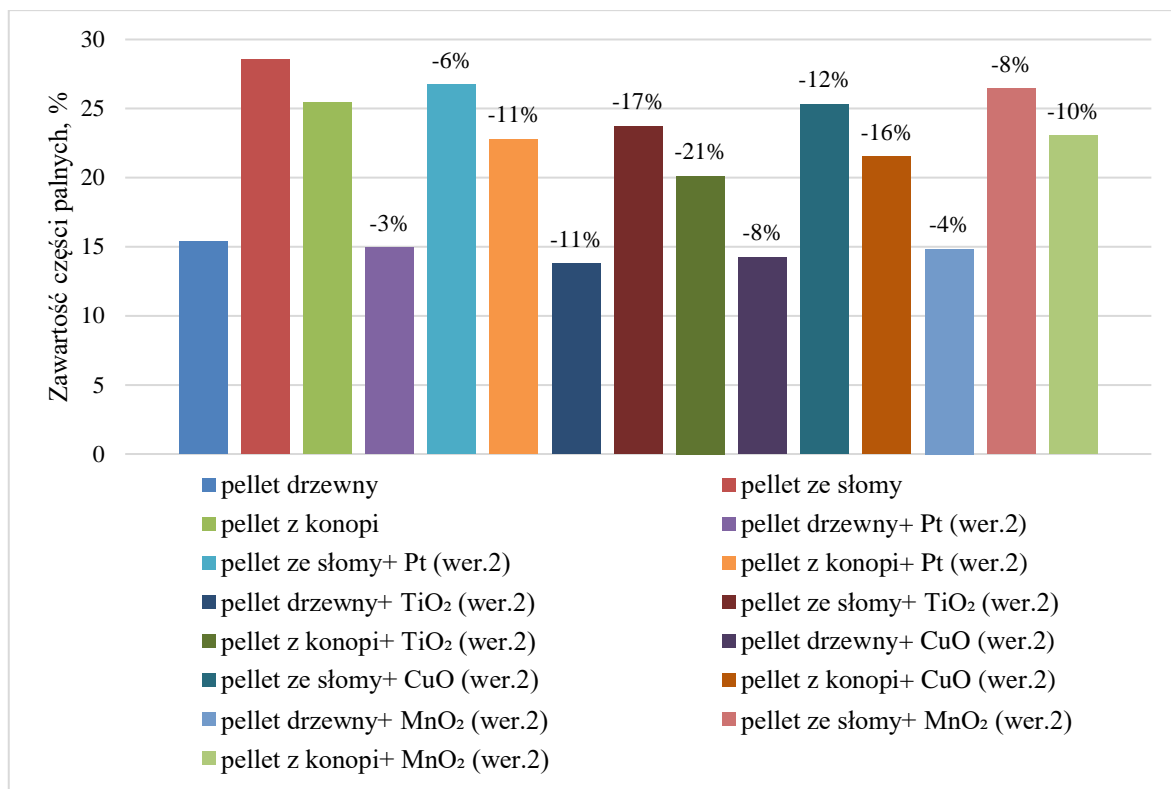
Analizując wyniki przeprowadzonych badań można stwierdzić, że paliwem o największej ilości niedopału w popiele dennym był pellet ze słomy. Zawartość niedopału w popiele tego paliwa wyniosła 28,57%. Drugim paliwem pod względem zawartości niedopału w popiele był pellet z konopi (25,45%). Najmniejszą zawartość części palnych w popiele (15,38%) odnotowano po spaleniu pelletu drzewnego. Dodatek mocznika do paliwa spowodował minimalny wzrost niedopału w każdej próbie w granicach błędu pomiarowego (1%). W rezultacie w dalszych analizach pominięto wpływ mocznika na ilość niedopału. Tak zróżnicowana ilość niedopału może być spowodowana różnymi właściwościami technicznymi paliwa oraz warunkami spalania. Zautomatyzowany system podawania paliwa bazujący na wskazaniach czujników temperatury oraz sondy lambda mógł przyspieszać

pracę podajnika paliwa. W ten sposób kompensując niższą temperaturę spalania w porównaniu do pelletu drzewnego. Taka sytuacja mogła prowadzić do niedopalenia wszystkich cząstek paliwa i przechodzeniu ich wraz z przesysem do popiołu w części dennej kotła.



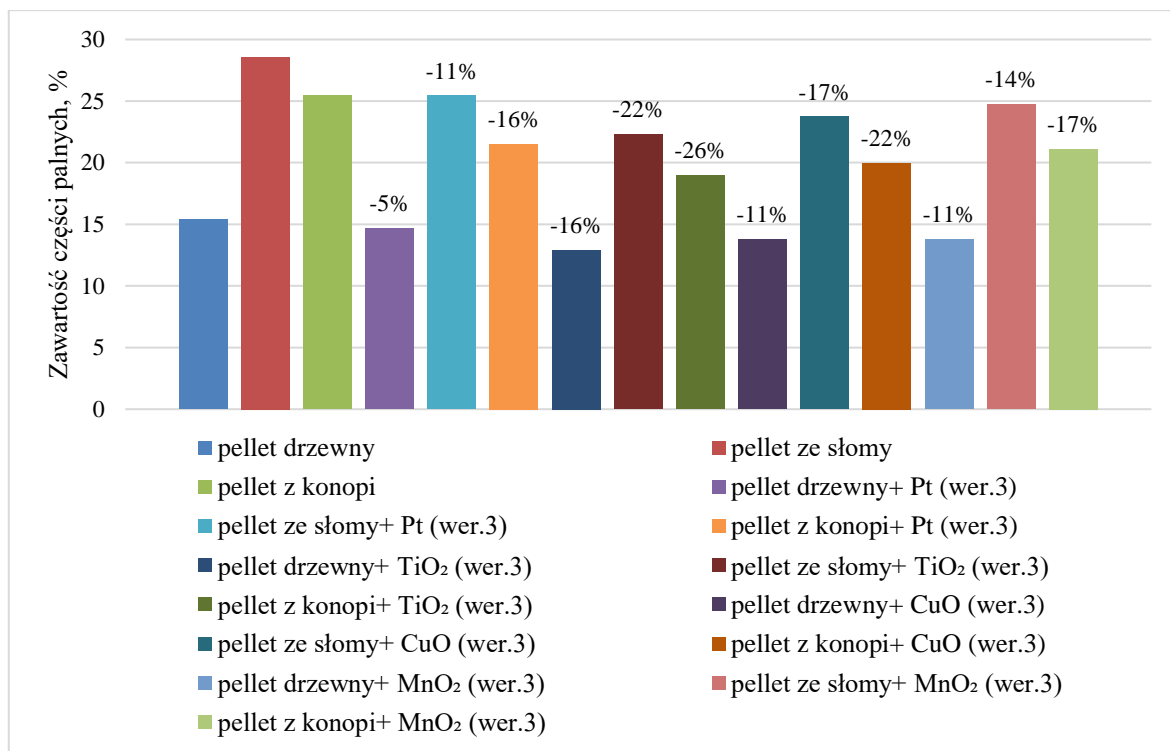
Rys. 74. Zawartość części palnych w popiele dennym kotła EG-PELLET dla katalizatorów w pierwszej koncentracji

Zastosowanie katalizatorów wpłynęło na zwiększenie temperatury w komorze spalania, co rzutowało na lepsze dopalenie cząstek paliwa. W efekcie zastosowanie katalizatora platynowego spowodowało spadek ilości niedopału dla pelletu drzewnego o 1%, dla pelletu ze słomy o 3% a dla pelletu z konopi o 4%. Stosując katalizator tytanowy zmniejszono ilość niedopału przy spalaniu pelletu drzewnego o 6%, spalając pellet ze słomy o 9%, natomiast zasilając kocioł pelletem z konopi o 10%. Rozwiązanie oparte o katalizator CuO spowodowało zmniejszenie ilości części palnych w popiele dennym o 4% podczas spalania pelletu drzewnego, o 7% podczas spalania pelletu ze słomy i o 8%, kiedy kocioł zasilany był pelletem z konopi. Zastosowanie katalizatora MnO₂ charakteryzowało się efektywnością zmniejszenia ilości niedopału na poziomie 2-5%.



Rys. 75. Zawartość części palnych w popiele dennym kotła EG-PELLET dla katalizatorów w drugiej koncentracji

Wyniki otrzymane w kolejnym cyklu pomiarowym wskazują na pogłębienie pozytywnego efektu zmniejszenia ilości niedopału poprzez działanie katalizatorów w drugiej koncentracji. W ten sposób katalizator Pt spowodował spadek ilości niedopału w przedziale 3-11%. Spreparowany katalizator na bazie TiO₂ wpłynął na zmniejszenie ilości niedopału w przedziale 11-21%. Działanie katalizatora opartego o CuO spowodowało spadek wartości niedopału w przedziale 8-16%. Katalizator MnO₂ wpływał na zmniejszenie ilości części palnych w popiele dennym kotła w przedziale 4-10%.



Rys. 76. Zawartość części palnych w popiele dennym kotła EG-PELLET dla katalizatorów w trzeciej koncentracji

Trzecia koncentracja katalizatorów, która charakteryzowała się najwyższą temperaturą pracy, posiadała największy wpływ na ilość niedopału w popiele dennym kotła. Zastosowanie katalizatora Pt spowodowało spadek ilości niedopału przy spalaniu pelletu drzewnego do wartości 14,69%. Badając popiół po spalaniu pelletu ze słomy odnotowano ilość niedopału na poziomie 25,42%, natomiast popiół po spalaniu pelletu z konopi zawierał 21,5% niedopału. Zainstalowanie katalizatora TiO₂ spowodowało spadek wartości niedopału do 12,92% (dla pelletu drzewnego), 22,28% (dla pelletu ze słomy) i 18,96% (dla pelletu z konopi). Rozwiązanie oparte o katalizator CuO wpłynęło na zmniejszenie ilości części palnych w popiele dennym po spalaniu pelletu drzewnego do wartości 13,76%, po spalaniu pelletu ze słomy wartość ta wyniosła 23,71%, natomiast popiół po spalaniu pelletu z konopi posiadał niedopał w ilości 19,98%. Zastosowanie katalizatora MnO₂ zmniejszyło ilość niedopału w popiele dennym do 13,76% (po spalaniu pelletu drzewnego), 24,71% (po spalaniu pelletu ze słomy) i 21,12% (po spalaniu pelletu z konopi).

Zastosowanie katalizatorów pozwoliło na zniwelowanie zróżnicowanych parametrów technicznych pelletów m.in. temperatury spalania, która związana była z systemem podawania paliwa, czego efektem było powstawanie dużej ilości niedopału w popiele dennym. Przykładem może być spalanie pelletu z konopi, gdzie zastosowanie katalizatora

TiO₂ pozwoliło zredukować ilość niedopału o 26%. Zainstalowane katalizatory poprzez swój wpływ na proces spalania doprowadzają do wzrostu temperatury panującej w komorze spalania. W efekcie, aby kocioł osiągnął założony cel energetyczny, zużywana jest mniejsza ilość paliwa, co pozwala na wydłużenie czasu pobytu poszczególnych cząstek paliwa w palniku. W rezultacie powstaje mniej niedopału w popiele, który trafia do zasobnika.

5.6.2. Określenie zawartości wybranych pierwiastków w popiele dennym

Zawartość pierwiastków w popiele dennym w tym metali ciężkich została określona zgodnie z opisem zawartym w punkcie 4.5.2. Zawartość poszczególnych pierwiastków (tabela 8-10) determinuje możliwość wykorzystania popiołu jako nawozu oraz charakteryzuje go pod względem właściwości użyźniania gleby. Wartości graniczne zawartości poszczególnych pierwiastków dla popiołów mogących służyć w nawożeniu gleb określono w rozporządzeniu [193].

Tabela 8. Wyniki analizy składu pierwiastkowego popiołów

Oznaczenie	pellet drzewny	pellet ze słomy	pellet z konopi
Azot całkowity (N), %	0,38	0,56	2,60
Węgiel całkowity (C), %	77,00	53,00	35,00
Rtęć (Hg), mg/kg	0,01	0,01	0,01
Potas, (K), g/kg	10,00	24,50	45,30
Magnez (Mg), g/kg	1,79	3,48	34,70
Fosfor (P), g/kg	1,66	2,42	68,50
Wapń (Ca), g/kg	10,10	15,70	13,50
Cynk (Zn), mg/kg	21,20	13,50	38,80
Ołów (Pb), mg/kg	1,07	0,42	0,38
Kadm (Cd), mg/kg	0,34	0,05	0,06
Miedź (Cu), mg/kg	57,50	5,37	45,40
Nikiel (Ni), mg/kg	14,00	6,89	23,90
Chrom (Cr), mg/kg	0,01	36,20	83,90

Analiza pierwiastkowa popiołu dennego po spaleniu każdego z trzech rodzajów pelletu wskazuje, iż osiągane wartości dla metali ciężkich są poniżej górnej granicy zawartej w rozporządzeniu. W ten sposób zawartość Ni jest poniżej 60 mg/kg, Cr poniżej 100 mg/kg,

Pb poniżej 140 mg/kg, Cd poniżej 5 mg/kg, Hg poniżej 2 mg/kg. Biorąc pod uwagę pierwiastki determinujące parametry wzbogacania gleby, osiągnięte wartości są powyżej dolnej granicy zakładanej w rozporządzeniu. Zawartość węgla organicznego znajduje się powyżej 30%, potasu powyżej 0,2%, fosforu powyżej 0,2% i azotu powyżej 0,3%.

W celu zbadania wpływu dodatku mocznika współspalanego z pelLETED przeprowadzono analizę pierwiastkową popiołów powstałych podczas spalania tych mieszanek (tabela 9).

Tabela 9. Wyniki analizy składu pierwiastkowego popiołów

Oznaczenie	pellet drzewny + mocznik	pellet ze słomy + mocznik	pellet z konopi + mocznik
Azot całkowity (N), %	0,41	0,52	2,43
Węgiel całkowity (C), %	76,00	52,00	34,00
Rtęć (Hg), mg/kg	0,01	0,01	0,01
Potas, (K), g/kg	11,00	24,58	45,15
Magnez (Mg), g/kg	1,55	3,37	34,57
Fosfor (P), g/kg	1,69	2,51	2,63
Wapń (Ca), g/kg	10,18	15,79	13,77
Cynk (Zn), mg/kg	21,31	13,52	38,10
Ołów (Pb), mg/kg	1,11	0,42	0,42
Kadm (Cd), mg/kg	0,36	0,05	0,05
Miedź (Cu), mg/kg	55,70	5,58	45,21
Nikiel (Ni), mg/kg	15,00	6,43	23,93
Chrom (Cr), mg/kg	0,02	36,11	83,78

Zastosowanie dodatku mocznika do paliwa nie spowodowało większych zmian w składzie pierwiastkowym popiołów. Zastosowana dawka mocznika była zbyt niska, by znacząco wpłynąć na skład popiołów. Wszystkie otrzymane wartości kwalifikują otrzymane w procesie spalania biomasy popioły do wykorzystania ich jako nawozów.

W celu określenia wpływu działania katalizatorów na skład pierwiastkowy popiołów przeprowadzono analizę pierwiastkową dla popiołów powstałych podczas pracy kotła z zainstalowanymi katalizatorami (tabela 10).

Tabela 10. Wyniki analizy składu pierwiastkowego popiołów

Oznaczenie	pellet drzewny + Pt (wer.3)	pellet ze słomy + Pt (wer.3)	pellet z konopi + Pt (wer.3)
Azot całkowity (N), %	0,35	0,48	2,55
Węgiel całkowity (C), %	72,00	50,00	33,00
Rtęć (Hg), mg/kg	0,01	0,01	0,01
Potas, (K), g/kg	9,00	24,43	45,41
Magnez (Mg), g/kg	1,49	3,12	33,10
Fosfor (P), g/kg	1,22	2,15	67,64
Wapń (Ca), g/kg	10,24	15,85	13,10
Cynk (Zn), mg/kg	20,34	14,10	38,40
Ołów (Pb), mg/kg	1,52	0,38	0,72
Kadm (Cd), mg/kg	0,27	0,03	0,04
Miedź (Cu), mg/kg	56,30	5,10	46,20
Nikiel (Ni), mg/kg	13,00	6,10	22,70
Chrom (Cr), mg/kg	0,02	35,50	81,80

Analizując wyniki otrzymane podczas badań składu pierwiastkowego dla popiołów powstałych podczas pracy katalizatorów, można stwierdzić, że zastosowane rozwiązania nie wpłynęły znacząco na skład popiołów. Taka sytuacja dotyczyła wszystkich zastosowanych katalizatorów, dlatego wyniki zaprezentowano dla katalizatora Pt w trzeciej koncentracji. Wyniki ze wszystkich cykli pomiarowych wskazują, iż popioły otrzymane po spalaniu biomasy, mogą być stosowane jako nawóz. Otrzymane popioły zawierają szereg mikro i makroelementów wpływających pozytywnie na poprawę żyzności gleby.

5.6.3. Określenie odczynu popiołu dennego

Określenie odczynu popiołów (tabela 11) powstałych podczas spalania biomasy w kotle małej mocy prowadzone było zgodnie z opisem zawartym w punkcie 4.5.3. Odczyn materiału, który ma być stosowany jako nawóz jest ważnym elementem, determinującym stosowanie i współdziałanie z innymi zabiegami agrotechnicznymi.

Tabela 11. Wyniki analizy odczynu popiołów

Oznaczenie	pH
pellet drzewny	10,7
pellet ze słomy	10,6
pellet z konopi	8,6
pellet drzewny+ mocznik	10,3
pellet ze słomy+ mocznik	10,7
pellet z konopi+ mocznik	9,2
pellet drzewny+ Pt (wer.3)	10,5
pellet ze słomy+ Pt (wer.3)	10,7
pellet z konopi+ Pt (wer.3)	8,2

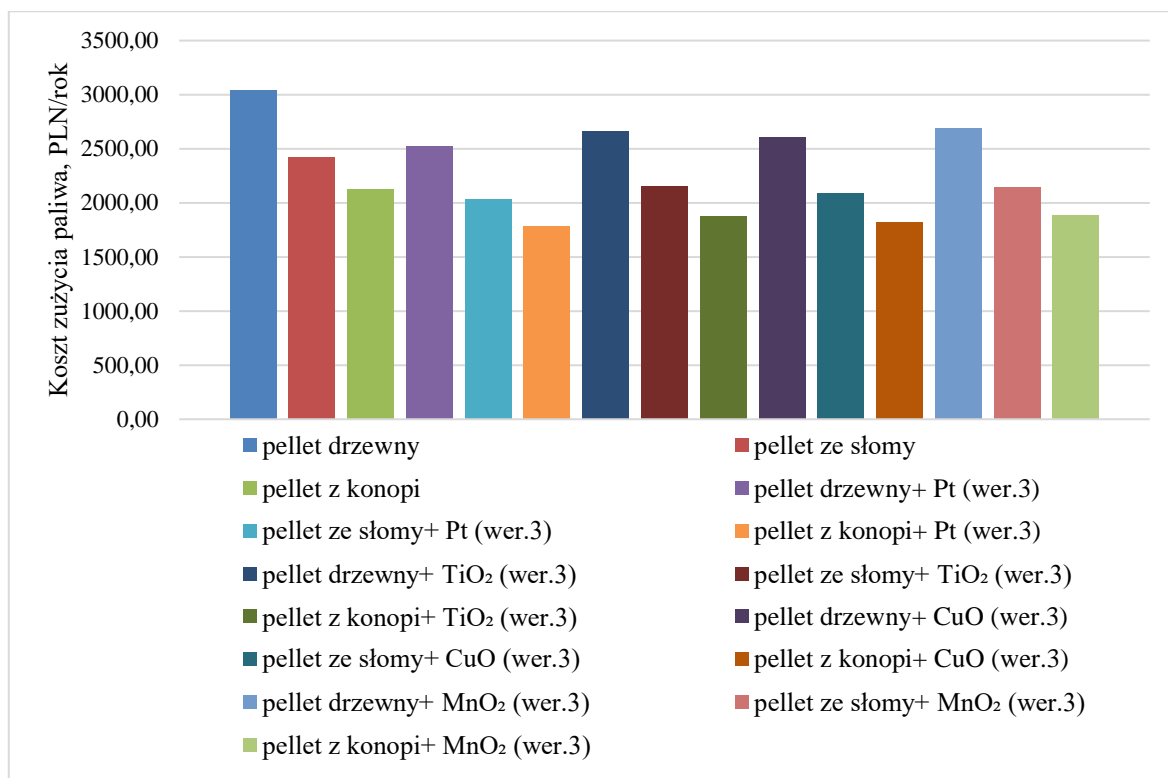
Wyniki otrzymane podczas badania odczynu popiołów powstałych we wszystkich wariantach spalania biomasy wskazują na odczyn zasadowy. Dodatek mocznika do paliwa oraz stosowanie katalizatorów w układzie pracy kotła nie wpłynęło znacząco na zmianę odczynu popiołów. Odczyn uzyskany dla popiołu po spalaniu pelletu drzewnego i pelletu ze słomy jest porównywalny (10,7 i 10,6). Odczyn uzyskany dla popiołu po spalaniu pelletu z konopi jest niższy o 2 punkty, co jednak nie zmienia jego zasadowego charakteru.

Podsumowując, zawartość wapnia i magnezu w popiołach po spalaniu biomasy oraz ich silnie alkaliczny charakter wskazuje na możliwość ich wykorzystania jako środków wapnujących. Te właściwości są bardzo pożądane w szczególności ze względu na to, że większość gleb w Polsce ma odczyn kwaśny. Dzięki dużej zawartości potasu w popiele, w szczególności dobrze rozpuszczającego się w wodzie, popioły uzyskane ze spalania biomasy mogą być dobrą alternatywą do standardowych nawozów potasowych, których ceny rynkowe są bardzo wysokie. Dzięki zastosowaniu popiołów po spalaniu biomasy jako nawozów, wypełniany jest trend bezodpadowej gospodarki.

5.7. Efekt ekonomiczny stosowania katalizatorów

Analiza ekonomiczna została wykonana zgodnie z opisem zawartym w punkcie 4.6. Założono na podstawie szeregu analiz, że rozwiązaniami implementowanymi do realnego stosowania mogą być wyłącznie katalizatory w trzeciej koncentracji. Dlatego określenie wpływu zastosowania katalizatorów na koszty zużycia paliwa zostało wykonane dla rozwiązań opartych na trzecim stopniu stężenia substancji aktywnej (rys.77).

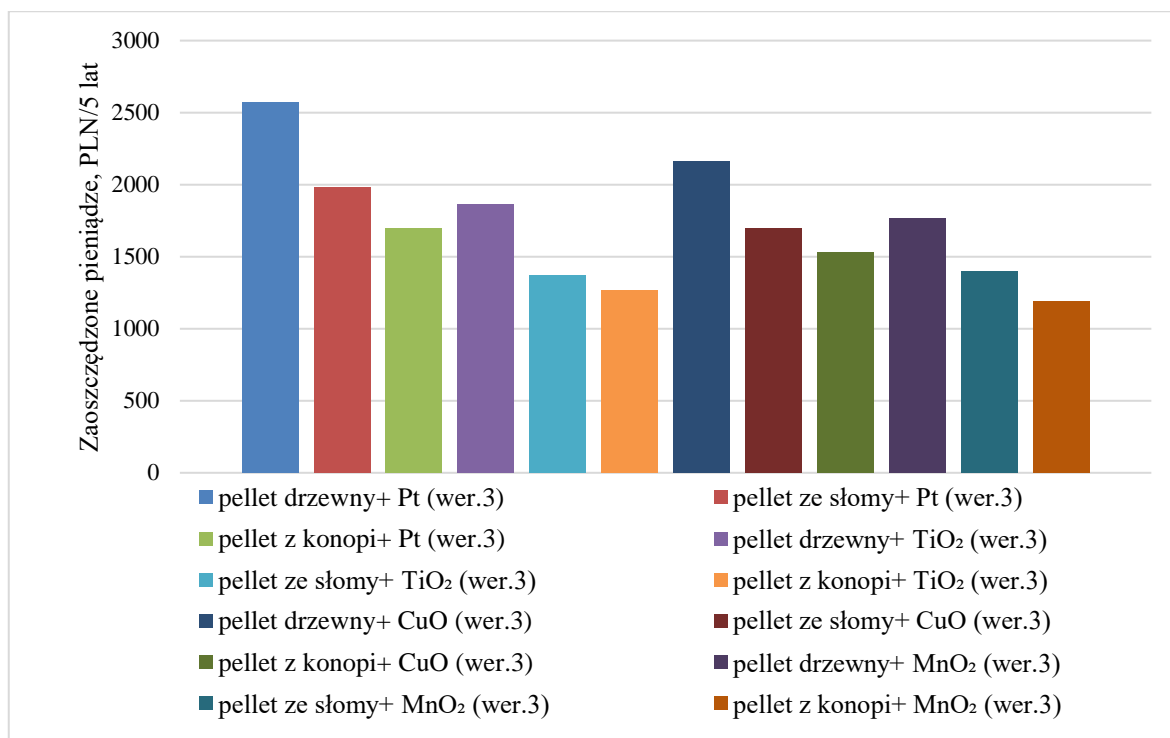
Stosowanie dodatku mocznika do paliwa nie wpłynęło istotnie na jego zużycie, dlatego pominięto ten wariant w analizie.



Rys. 77. Roczne koszty paliwa biomasowego spalanego w kotle EG-PELLET

Analiza rocznego zużycia paliwa i kosztów poniesionych na jego zakup wskazała, iż najdroższym wariantem ogrzewania i zapewnienia c.w.u. jest opalenie kotła pelletem drzewnym (typ Olimp). Koszty wygenerowane przez zużycie paliwa wyniosły 3038,28 PLN/rok. Tańszym wariantem okazał się pellet ze słomy. Zasilanie kotła tym pelletem wygenerowało koszt 2426,75 PLN/rok. Najtańszym rozwiązaniem jest zasilanie kotła pelletem z konopi (2125,03 PLN/rok). Zastosowanie katalizatora Pt pozwoliło zmniejszyć zużycie paliwa a tym samym jego koszty do 2523,87 PLN/rok w przypadku spalania pelletu drzewnego, do 2030,56 PLN/rok spalając pellet ze słomy i do 1786,07 PLN/rok zasilając kocioł pelletem z konopi. Wariant oparty o katalizator TiO₂ pozwolił zredukować koszty paliwa do 265,85 PLN/rok (dla pelletu drzewnego), do 2152,99 PLN/rok (dla pelletu ze słomy) i do 1871,69 PLN/rok (dla pelletu z konopi). W wyniku stosowania katalizatora CuO zmniejszono koszty poniesione na zakup paliwa do wartości 2606,13 PLN/rok podczas zasilania kotła pelletem drzewnym, do 2087,09 PLN/rok przy zasilaniu pelletem ze słomy i do 1819,54 PLN/rok podczas spalania pelletu z konopi. Zastosowanie katalizatora MnO₂ wpłynęło na zmniejszenie kosztu do 2685,51 PLN/rok

w przypadku zasilania kotła pelletem drzewnym, do 2147,26 PLN/rok podczas spalania pelletu ze słomy i do 1887,42 PLN/rok stosując jako paliwo pellet z konopi.

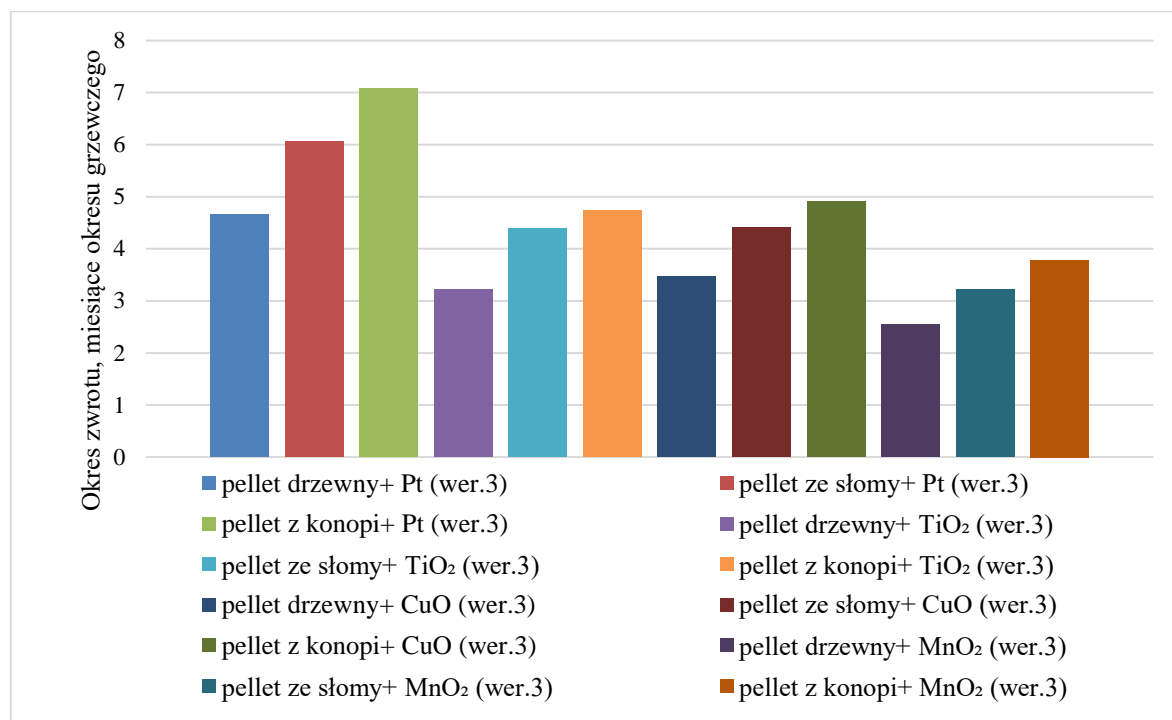


Rys. 78. Pięcioletnie oszczędności powstałe podczas stosowania poszczególnych katalizatorów

Stosowanie katalizatorów generowało konkretne oszczędności. Wszystkie obliczenia przeprowadzono dla założonego średniego okresu żywotności katalizatora tj. 5 lat. W obliczeniach uwzględniono również koszt zakupu i instalacji każdego z rozpatrywanych rozwiązań. W ten sposób podczas okresu żywotności katalizatora Pt jego stosowanie pozwoli na oszczędności odpowiednio 2572 PLN (dla pelletu drzewnego), 1980,93 PLN (dla pelletu ze słomy) i 1694,81 PLN (dla pelletu z konopi). Zainstalowanie katalizatora TiO₂ pozwoli przez okres jego pracy zaoszczędzić pieniądze w przedziale 1266,69-1862,13 PLN (odpowiednio pellet z konopi i pellet drzewny). Stosowanie katalizatora opartego o CuO pozwoli zaoszczędzić przez okres 5 lat 2160,74 PLN przy spalaniu pelletu drzewnego, 1698,28 PLN przy spalaniu pelletu ze słomy i 1527,48 PLN przy spalaniu pelletu z konopi. Spalanie pelletu drzewnego przy obecności katalizatora MnO₂ pozwoli zaoszczędzić 1763,87 PLN, spalając pellet ze słomy 1397,45 PLN, natomiast zasilając kocioł pelletem z konopi oszczędności wyniosą 1188, 00 PLN.

Obliczając prosty okres zwrotu instalacji katalitycznego oczyszczania spalin, założono średni okres żywotności katalizatora na poziomie 5 lat. Wzięto pod uwagę zróżnicowane

koszty preparatyki i instalacji poszczególnych katalizatorów zaś wyniki przeliczono na miesiące okresu grzewczego (rys. 79).



Rys. 79. Prosty okres zwrotu instalacji katalitycznego oczyszczania spalin w kotle EG-PELLET

Najdłuższy okres zwrotu inwestycji dotyczy katalizatora Pt i wynosi prawie 5 miesięcy okresu grzewczego dla pelletu drzewnego, 6 miesięcy dla pelletu ze słomy i 7 miesięcy dla pelletu z konopi. Podyktowane jest to tym, iż największy koszt jednostkowy preparatyki i instalacji przypada właśnie dla katalizatora Pt (400 PLN). Instalacja katalizatora TiO₂ zwróci się przy spalaniu pelletu drzewnego po 3 miesiącach, spalając pellet ze słomy po 4 miesiącach a zasilając kocioł pelletem z konopi prawie po 5 miesiącach. Zakup katalizatora CuO zwróci się przy zasilaniu kota pelletem drzewnym po upływie ok. 3 miesięcy, spalając pellet ze słomy po ok. 4 miesiącach a stosując pellet z konopi prawie po 5 miesiącach. Zwrot inwestycji zainstalowania katalizatora MnO₂ zwróci się po upływie ok. 3 miesięcy (dla pelletu drzewnego), po 3 miesiącach (dla pelletu ze słomy) i po 4 miesiącach (dla pelletu z konopi).

Stosowanie katalizatorów wpływa pozytywnie nie tylko na środowisko (co udowodniono wcześniej w pracy), ale również na budżet eksploatacji kotła biomasowego małej mocy. W zależności od wybranego wariantu, okres zrostu inwestycji trwa od 3 do 7 miesięcy okresu grzewczego. Tak krótki okres zwrotu może być zachętą dla inwestorów, którzy często w pierwszej kolejności zwracają uwagę na oszczędności generowane przez

wprowadzane innowacje, dopiero w drugiej kolejności myślą o aspekcie ekologicznym. Wszystkie proponowane rozwiązania generują znaczne oszczędności polegające na redukcji zużywanego paliwa. Wzrost temperatury w komorze spalania i zwiększenie efektywności procesów termodynamicznych skutkuje również mniejszymi nakładami pracy przy czynnościach eksploatacyjnych jak np. czyszczenie powierzchni ogrzewalnych kotła.

6. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Stwierdzono istotny wpływ składu pierwiastkowego paliwa oraz jego walorów energetycznych na wielkość emisji zanieczyszczeń powstałych podczas jego spalania. Podczas stosowania trzech różnych paliw biomasowych o różnych właściwościach i składzie pierwiastkowym odnotowywano zróżnicowany poziom emisji szczególnie w przypadku NO_x .
2. W badaniach potwierdzono, że materiał stosowany do produkcji deflektorów kotłowych przez firmę ECO-GREŃ może być nośnikiem katalizatorów preparowanych metodą impregnacji. Wartości parametrów chłonności wodnej (18,4%), porozymetrii rtęciowej (porowatość rzędu 31,75%) oraz składu pierwiastkowego dowiodły, iż dorównuje on nośnikom stosowanym komercyjnie w przemysłowych instalacjach oczyszczania spalin kotłowych.
3. Badanie doświadczalne rozkładu temperatury pod powierzchnią deflektora i w całej komorze spalania potwierdziły wyniki badań modelowych przeprowadzonych zgodnie z metodą CFD. Jediną możliwą lokalizacją katalizatora wewnątrz komory paleniskowej biomasowego kotła małej mocy było umiejscowienie go bezpośrednio nad palnikiem. W innych częściach komory spalania temperatura była zbyt niska ($< 500^\circ\text{C}$), by uzyskać maksymalną efektywność katalityczną ($500\text{-}850^\circ\text{C}$) oraz utrzymać maksymalny poziom regeneracji złoża (wypalania złogów węglowych). Wyniki potwierdziły również dominację paliwowego cyklu tworzenia się tlenków azotu, z uwagi na temperatury panujące w znacznej części komory spalania ($< 1000^\circ\text{C}$).
4. Zastosowanie katalizatorów do oczyszczania spalin kotłowych powoduje zwiększenie średniej temperatury wewnątrz komory spalania. Największy wpływ w tym zakresie zarejestrowano przy zastosowaniu katalizatora opartego o nanocząsteczki platyny

(o koncentracji 1,2 g/m²). Jego aplikacja powodowała wzrost temperatury rzędu 71-118°C w stosunku do układu bez katalizatora. Pozostałe badane rozwiązania powodowały wzrost temperatury w przedziale 49-89°C (dla katalizatora TiO₂ w trzeciej koncentracji), 62-105°C (dla katalizatora CuO w trzeciej koncentracji) i 45-91°C (dla katalizatora MnO₂ o koncentracji 420 g/m²).

5. Badania emisji zanieczyszczeń podczas spalania różnych paliw biomasowych potwierdziły wpływ zastosowania katalizatorów na wielkość emisji CO do atmosfery. Katalizatorem o największej efektywności utleniania CO okazał się katalizator na bazie TiO₂ o koncentracji 420 g/m². Stosując ten wariant w zależności od spalanego paliwa, można zmniejszyć emisję CO w przedziale 32-51%. Pozostałe rozwiązania układów katalitycznych w trzeciej koncentracji substancji aktywnej cechował stopień zmniejszenia emisji w przedziale 9-31% (dla katalizatora Pt), 21-43% (dla katalizatora CuO) i 21-34% (dla katalizatora MnO₂). Efektem dopalania CO było zwiększanie średniej temperatury panującej w komorze spalania.
6. Stosowanie katalizatorów w układach kotłowych wpływa pozytywnie na redukcję ilości NO_x emitowanych w spalinach podczas spalania paliwa biomasowego. Wykazano, że wielkość emisji NO_x powstała podczas procesu spalania, jest uzależniona od zawartości azotu w paliwie. Najefektywniejszym katalizatorem w redukcji tlenków azotu okazał się katalizator oparty o nanocząsteczki platyny w trzeciej koncentracji (1,2 g/m²). Rozwiązanie to pozwala w zależności od rodzaju spalanego paliwa na zmniejszenie ilości NO_x w spalinach w przedziale 42-64%. Dodatkowo czynnik redukcyjny w postaci mocznika współspalanego wraz z paliwem w sprzężeniu z katalizatorem platynowym spowodował redukcję ilości NO_x o 47-71%. Pozostałe układy katalityczne charakteryzowały się obniżeniem stężenia NO_x w spalinach na poziomie 9-33% dla katalizatora TiO₂, 23-47% dla katalizatora CuO i 31-55% dla katalizatora MnO₂. Pozostałe katalizatory współpracujące z mocznikiem jako reduktorem obniżały emisję NO_x o 16-43% (TiO₂), 33-60% (CuO) oraz 38-63% (MnO₂).
7. Otrzymane wyniki badań emisji pyłów zawieszonych w spalinach potwierdziły wpływ stosowania katalizatorów na stężenia PM. Działanie katalizatorów prowadzi do dopalania cząsteczek paliwa, które wcześniej nie ulegały spalaniu w palniku, a trafiały do przewodu kominowego w formie unosu. Takie działanie sprzyjało wzrostowi średniej

temperatury panującej w komorze spalania. Najefektywniejszym rozwiązaniem w tym zakresie okazał się katalizator platynowy w trzeciej koncentracji ($1,2 \text{ g/m}^2$), którego poziom zmniejszenia emisji PM oscylował w zależności od rodzaju spalanego paliwa w granicach 22-38%. Pozostałe zastosowane rozwiązania cechowały się poziomem zmniejszenia pyłów zawieszonych w spalinach na poziomie 11-24% dla katalizatora TiO_2 , 16,33% dla katalizatora CuO i 10-18% dla katalizatora MnO_2 .

8. Analiza pomiarów stężeń WWA i LZO w spalinach dowiodła, iż stosowanie katalizatorów powoduje obniżenie ich emisji do atmosfery. Najskuteczniejszym rozwiązaniem pod względem zmniejszenia ilości WWA i LZO w spalinach okazał się katalizator Pt o koncentracji $1,2 \text{ g/m}^2$. Zastosowanie tego rozwiązania, powodowało spadek stężenia WWA w spalinach w zależności od rodzaju spalanego paliwa o 7-15%, natomiast w przypadku emisji LZO spadek ten wynosił 19-43%. Pozostałe warianty katalizatorów zmniejszały udział WWA w spalinach o 5-9% (katalizator TiO_2), 6-11% (katalizator CuO) i 7-13% (katalizator MnO_2). W odniesieniu do stężeń LZO pozostałe badane warianty powodowały zmniejszenie ich koncentracji w spalinach o 5-14% (TiO_2), 12-23% (CuO) i 16-34% (MnO_2).
9. Stosowane katalizatory zmniejszały straty kotłowe głównie w postaci straty kominowej i niecałkowitego spalania. Wszystkie zastosowane warianty katalizatorów charakteryzowały się zbliżoną efektywnością ich wpływu na zwiększenie sprawności kotła, która mieściła się w przedziale 0,86-4,38% w stosunku do sprawności, jaką kocioł osiągał w standardowej konfiguracji.
10. Katalizatory wpływały na zmniejszenie ilości niedopału w popiele dennym. Między innymi w wyniku wzrostu temperatury w komorze spalania ulegała zmniejszeniu dawka paliwa, co skutkowało zwiększeniem czasu pobytu pelletu w złożu palnika. Wszystkie badane rozwiązania cechowała podobna efektywność w zmniejszeniu niedopału w popiele, która mieściła się w zależności od rodzaju spalanego paliwa i zainstalowanego katalizatora w przedziale 5-26%.
11. Stosowane rozwiązania katalityczne nie miały wpływu na zmianę składu chemicznego popiołów. Poszczególne zawartości pierwiastków w popiele (w tym metali ciężkich) odpowiadały wartościom normatywnym dopuszczającym go do stosowania jako nawóz. Stwierdzono, że popioły powstające podczas spalania różnego rodzaju biomasy mogą być użyte z dobrym skutkiem jako nawozy, ze względu m.in. na dużą zawartość fosforu

(1,66-68,5%) i potasu (10-45,3%). W badaniach stwierdzono, że odczyn popiołów po spalaniu biomasy ma charakter zasadowy (8,2-10,7) co sprzyja stosowaniu tego rodzaju nawozu na polskich glebach, gdzie dominuje odczyn kwaśny.

12. Analizując efekt ekonomiczny stosowania katalizatorów w biomasowych kotłach małej mocy stwierdzono, że instalacja katalityczna pozwala na oszczędności eksploatacyjne z tytułu zmniejszenia zużycia paliwa. W wyniku dopalania cząsteczek paliwa oraz innych gazowych zanieczyszczeń posiadających potencjał energetyczny, temperatura w komorze spalania ulega podwyższeniu. Średni okres żywotności katalizatora wynosi 5 lat, i to właśnie w tym okresie stosowanie najefektywniejszego katalizatora Pt w trzeciej koncentracji pozwoli zaoszczędzić odpowiednio 1694,81 PLN (spalając pellet z konopi), 1980,93 PLN (spalając pellet ze słomy) i 2572 PLN (spalając pellet drzewny). Okres zwrotu nakładów poniesionych na zakup katalizatora Pt (o koncentracji 1,2 g/m²) wynosi w zależności od stosowanego paliwa 5-7 miesięcy. Pozostałe katalizatory (o koncentracji 420 g/m²) w zakładanym 5-letnim okresie, w zależności od wybranego typu nośnika energii, pozwolą na wygenerowanie oszczędności w wysokości odpowiednio 1266,69-1862,13 PLN (dla katalizatora TiO₂), 1527,48-2160,74 PLN (dla katalizatora CuO) i 1188-1763,87 PLN (dla katalizatora MnO₂).

7. Literatura

Spis literatury pisanej

- [1] M. J. Ring, D. Lindner, E. F. Cross, and M. E. Schlesinger, „Causes of the Global Warming Observed since the 19th Century”, *Atmos. Clim. Sci.*, vol. 02, no. 04, pp. 401–415, 2012.
- [2] T. Saarinen, „Perception of Environment, Resource Paper No. 5.”, 1969.
- [3] M. Ivanova, „Designing the United Nations Environment Programme: A story of compromise and confrontation”, *Int. Environ. Agreements Polit. Law Econ.*, vol. 7, no. 4, pp. 337–361, Dec. 2007.
- [4] X. Cheng and X. T. Bi, „A review of recent advances in selective catalytic NO_x reduction reactor technologies”, *Particuology*, vol. 16. Elsevier, pp. 1–18, 01-Oct-2014.
- [5] K. Skalska, J. S. Miller, and S. Ledakowicz, „Trends in NO_x abatement: A review”, *Science of the Total Environment*, vol. 408, no. 19. pp. 3976–3989, Sep-2010.
- [6] M. A. Gómez-García, V. Pitchon, and A. Kiennemann, „Pollution by nitrogen oxides: An approach to NO_x abatement by using sorbing catalytic materials”, *Environment International*, vol. 31, no. 3. Elsevier Ltd, pp. 445–467, 01-Apr-2005.
- [7] T. Sterner and B. Turnheim, „Innovation and diffusion of environmental technology: Industrial NO_x abatement in Sweden under refunded emission payments”, *Ecol. Econ.*, vol. 68, no. 12, pp. 2996–3006, Oct. 2009.
- [8] A. Chaloulakou, I. Mavroidis, and I. Gavriil, „Compliance with the annual NO₂ air quality standard in Athens. Required NO_x levels and expected health implications”, *Atmos. Environ.*, vol. 42, no. 3, pp. 454–465, Jan. 2008.
- [9] R. Urbaniak, J. Bartoszewicz, and R. Kłosowiak, „Main causes of NO_x emissions by low-power boilers”, *Polish J. Environ. Stud.*, vol. 24, no. 5, pp. 2223–2230, 2015.
- [10] T. Maltby, „Ueropean Union energy policy integration: A case of Ueropean Commission policy entrepreneurs and increasing supranationalism”, *Energy Policy*, vol. 55, pp. 435–444, Apr. 2013.

- [11] N. Scarlat, J. F. Dallemand, F. Monforti-Ferrario, M. Banja, and V. Motola, „Renewable energy policy framework and bioenergy contribution in the Ueropean Union - An overview from National Renewable Energy Action Plans and Progress Reports”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 51. Elsevier Ltd, pp. 969–985, 27-Jul-2015.
- [12] K. Tomaszewski, „Polityka energetyczna Unii Ueropejskiej w kontekście problematyki bezpieczeństwa gospodarczego”, *Przegląd Politol.*, vol., no. 1, p. 133, Apr. 2018.
- [13] J. B. Skjærseth, „Linking UE climate and energy policies: policy-making, implementation and reform”, *Int. Environ. Agreements Polit. Law Econ.*, vol. 16, no. 4, pp. 509–523, Aug. 2016.
- [14] B. Knopf, P. Nahmmacher, and E. Schmid, „The Ueropean renewable energy target for 2030 - An impact assessment of the electricity sector”, *Energy Policy*, vol. 85, pp. 50–60, Oct. 2015.
- [15] C. S. Energetycznych, „Nowe regulacje OZE – mapa rzeczywistych interesów”, pp. 1–8, 2013.
- [16] M. Szwarz, A. Kupczyk, M. Zubrzycki, M. Sikora, and J. Trajer, „Biogazownie - sukcesy i porażki”, *Przem. Ferment. i Owocowo-Warzywny*, vol. 59, no. 05, 2015.
- [17] P. Michnikowski and S. Matys, „Metody podziału indywidualnych kosztów ogrzewania w budynkach wielorodzinnych w świetle znowelizowanego Prawa energetycznego”, *Instal*, vol. nr 12, 2005.
- [18] B. Kryk, Uniwersytet Szczeciński. Wydział Nauk Ekonomicznych i Zarządzania., and Uniwersytet Szczeciński. Wydawnictwo Naukowe., „Studia i Prace WNEiZ US”, *Stud. i Pr. WNEiZ US*, vol. 2016, no. 36/1, pp. 101–111, 2016.
- [19] „Ministerstwo Gospodarki Polityka energetyczna Polski do 2030 roku”, 2009.
- [20] E. Olejarczyk, „Wprowadzenie do prawnych aspektów odnawialnych źródeł energii”, *Przegląd Prawa Ochr. Środowiska*, vol. 0, no. 1, p. 29, Sep. 2015.
- [21] E. Mokrzycki, R. Ney, and J. Siemek, „Global reserves of energy fossil Resources - Conclusions for Poland”, *Rynek Energii*, vol. 79, no. 6, 2008.

- [22] H. Paszcza, „Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energi¹ Polskiej Akademii Nauk nr 83, rok 2012”, 2012.
- [23] S. Bartnikowska, A. Olszewska, and W. Czekala, „Stan obecny przyłączeń instalacji OZE do systemu elektroenergetycznego”, *Polityka Energ.*, vol. T. 20, z., pp. 117–128, 2017.
- [24] A. Wantuch and M. Janowski, „Czy Oze Są Konkurencyjne Dla Źródeł Konwencjonalnych”, *Informatics, Control. Meas. Econ. Environ. Prot.*, vol. 4, no. 4, pp. 105–108, 2014.
- [25] R. SZCZERBOWSKI, „Bezpieczeństwo energetyczne Polski – mix energetyczny i efektywność energetyczna”, *Polityka Energ.*, vol. 16, no. 4, pp. 35–47, 2013.
- [26] Ministerstwo Gospodarki, „Polityka energetyczna Polski do 2030 roku. Projekt z dnia 15-07-2009.”, no. 5, 2009.
- [27] J. Kamiński and A. Malik, „Analiza krajowego sektora ciepłowniczego – stan obecny i kluczowe determinanty rozwoju”, *Zesz. Nauk. Inst. Gospod. Surowcami Miner. i Energią PAN*, vol. 92, no. 92, pp. 307–324, 2016.
- [28] M. Balat and G. Ayar, „Biomass energy in the world, use of biomass and potential trends”, *Energy Sources*, vol. 27, no. 10, pp. 931–940, Jul. 2005.
- [29] J. R. Moreira, „Global biomass energy potential”, in *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 2006, vol. 11, no. 2, pp. 313–342.
- [30] R. Baum, K. Wajszczuk, B. Pepliński, and J. Wawrzynowicz, „Potential for agricultural biomass production for energy purposes in Poland: A review”, *Contemp. Econ.*, vol. 7, no. 1, pp. 63–74, 2013.
- [31] M. Foston and A. J. Ragauskas, „Biomass characterization: Recent progress in understanding biomass recalcitrance”, *Industrial Biotechnology*, vol. 8, no. 4, pp. 191–208, 01-Aug-2012.
- [32] B. B. Hallac, P. Sannigrahi, Y. Pu, M. Ray, R. J. Murphy, and A. J. Ragauskas, „Biomass characterization of *Buddleja davidii*: A potential feedstock for bioFUEl production”, *J. Agric. Food Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 1275–1281, Feb. 2009.

- [33] M. Phanphanich and S. Mani, „Impact of torrefaction on the grindability and fUEI characteristics of forest biomass”, *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 2, pp. 1246–1253, Jan. 2011.
- [34] M. D. Hays, P. M. Fine, C. D. Geron, M. J. Kleeman, and B. K. Gullett, „Open burning of agricultural biomass: Physical and chemical properties of particle-phase emissions”, *Atmos. Environ.*, vol. 39, no. 36, pp. 6747–6764, Nov. 2005.
- [35] T. Tay, S. Ucar, and S. Karagöz, „Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 165, no. 1–3, pp. 481–485, Jun. 2009.
- [36] M. Parikka, „Global biomass fUEI resources”, *Biomass and Bioenergy*, vol. 27, pp. 613–620, 2004.
- [37] R. J. Hopkins *et al.*, „Correlations between optical, chemical and physical properties of biomass burn aerosols”, *Geophys. Res. Lett.*, vol. 34, no. 18, Sep. 2007.
- [38] R. Kulesza and I. Szwach, „Potencjał biomasy w aspekcie otrzymywania wybranych surowców i produktów chemicznych”, *Chemik*, vol. 68, no. 10, pp. 893–900, 2014.
- [39] M. Jasiulewicz, „The energety potential of agriculture biomass in Polish regions in the aspect of the realize national aim index at the RES 2020 year (in Polish)”, *Rocz. Nauk.*, vol. XVI, no. 1, pp. 70–76, 2008.
- [40] W. Goryl and A. Guła, „Analysis of energy potential of agricultural biomass – a case study of a typical agricultural commune with perspective of creation a local biomass exchange”, *J. Civ. Eng. Environ. Archit.*, vol. XXXI, no. 61 (3/II/14), pp. 173–182, Dec. 2014.
- [41] Z. Jarosz, „Potencjał energetyczny biomasy roślinnej i możliwości wykorzystania do celów energetycznych”, *Zesz. Nauk. SGGW w Warszawie - Probl. Rol. Światowego*, vol. 17(32), no. 2, pp. 81–92, 2017.
- [42] I. Olsztyńska, „Czynniki kształtujące krajowy potencjał biopaliw stałych”, *Zesz. Nauk. Inst. Gospod. Surowcami Miner. i Energią PAN*, vol. nr 104, 2018.
- [43] A. Górecka-Zbrońska and D. Zbroński, „Zmiana struktury zużycia energii w gospodarstwach domowych w kontekście stosowanych nośników energii”, *Rynek Energii*, vol. Nr 4, 2017.

- [44] M. Gasiński, „Energooszczędny system wentylacji naturalnej dla budownictwa mieszkaniowego”, *Rynek Instal.*, vol. Nr 1-2, 2003.
- [45] J. E. Santibañez-Aguilar, J. B. González-Campos, J. M. Ponce-Ortega, M. Serna-González, and M. M. El-Halwagi, „Optimal planning of a biomass conversion system considering economic and environmental aspects”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 14, pp. 8558–8570, Jul. 2011.
- [46] P. Mondal, G. S. Dang, and M. O. Garg, „Syngas production through gasification and cleanup for downstream applications - Recent developments”, *FUEL Processing Technology*, vol. 92, no. 8. Elsevier B.V., pp. 1395–1410, 01-Aug-2011.
- [47] M. V. Gil, D. Casal, C. Pevida, J. J. Pis, and F. Rubiera, „Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion”, *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 14, pp. 5601–5608, Jul. 2010.
- [48] P. Glarborg, A. D. Jensen, and J. E. Johnsson, „FUEL nitrogen conversion in solid fUEL fired systems”, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 29, no. 2. Elsevier Ltd, pp. 89–113, 01-Jan-2003.
- [49] A. A. Khan, W. de Jong, P. J. Jansens, and H. Spliethoff, „Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies”, *FUEL Process. Technol.*, vol. 90, no. 1, pp. 21–50, Jan. 2009.
- [50] B. N. Madanayake, S. Gan, C. Eastwick, and H. K. Ng, „Biomass as an energy source in coal co-firing and its feasibility enhancement via pre-treatment techniques”, *FUEL Processing Technology*, vol. 159. Elsevier B.V., pp. 287–305, 01-May-2017.
- [51] C. Ryu, Y. Bin Yang, A. Khor, N. E. Yates, V. N. Sharifi, and J. Swithenbank, „Effect of fUEL properties on biomass combustion: Part I. Experiments - FUEL type, equivalence ratio and particle size”, *FUEL*, vol. 85, no. 7–8, pp. 1039–1046, May 2006.
- [52] B. R. T. Simoneit, „Biomass burning - A review of organic tracers for smoke from incomplete combustion”, *Applied Geochemistry*, vol. 17, no. 3. Pergamon, pp. 129–162, 01-Mar-2002.
- [53] X. Jiang, D. Chen, Z. Ma, and J. Yan, „Models for the combustion of single solid

- fUEL particles in fluidized beds: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 68. Elsevier Ltd, pp. 410–431, 01-Feb-2017.
- [54] F. Cheng and C. E. Brewer, „Producing jet fUEL from biomass lignin: Potential pathways to alkyl-benzenes and cycloalkanes”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 72. Elsevier Ltd, pp. 673–722, 01-May-2017.
- [55] J. Dias, M. Costa, and J. L. T. Azevedo, „Test of a small domestic boiler using different pellets”, *Biomass and Bioenergy*, vol. 27, no. 6, pp. 531–539, Dec. 2004.
- [56] M. Kułczyński *et al.*, „Technological aspects of sunflower biomass and brown coal co-firing”, *Journal of the Energy Institute. Educ.*, vol. 91, no. 5, pp. 668-675. 2018.
- [57] J. Dai, S. Sokhansanj, J. R. Grace, X. Bi, C. J. Lim, and S. Melin, „Overview and some issues related to co-firing biomass and coal”, *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 86, no. 3, pp. 367–386, Jun. 2008.
- [58] T. Nussbaumer, „Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction”, *Energy and FUEls*, vol. 17, no. 6, pp. 1510–1521, Nov. 2003.
- [59] J. Werther, M. Saenger, E. U. Hartge, T. Ogada, and Z. Siagi, „Combustion of agricultural residues”, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 26, no. 1. Elsevier Science Ltd, pp. 1–27, 01-Feb-2000.
- [60] K. Savolainen, „Co-firing of biomass in coal-fired utility boilers”, *Appl. Energy*, vol. 74, no. 3–4, pp. 369–381, 2003.
- [61] L. Baxter, „Biomass-coal co-combustion: Opportunity for affordable renewable energy”, in *FUEL*, 2005, vol. 84, no. 10, pp. 1295–1302.
- [62] K. Nowak, „Co-combustion biomass and carbon in energetic boilers”, *J. Civ. Eng. Environ. Archit.*, vol. XXXI, no. 61 (3/II/14), pp. 379–390, Dec. 2014.
- [63] P. Basu, J. Butler, and M. A. Leon, „Biomass co-firing options on the emission reduction and electricity generation costs in coal-fired power plants”, *Renew. Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 282–288, Jan. 2011.
- [64] Z. Khorshidi, M. T. Ho, and D. E. Wiley, „The impact of biomass quality and quantity

- on the performance and economics of co-firing plants with and without CO₂ capture”, *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 21, pp. 191–202, Feb. 2014.
- [65] Q. Ren and C. Zhao, „Evolution of fUEl-N in gas phase during biomass pyrolysis”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 50. Elsevier Ltd, pp. 408–418, 30-May-2015.
- [66] S. Kalisz, S. Ciukaj, M. Tymoszuik, and H. Kubiczek, „Fouling and its mitigation in PC boilers co-firing forestry and agricultural biomass”, in *Heat Transfer Engineering*, 2015, vol. 36, pp. 763–770.
- [67] K. Mroczek, S. Kalisz, M. Pronobis, and J. Sołtys, „The effect of halloysite additive on operation of boilers firing agricultural biomass”, *FUEl Process. Technol.*, vol. 92, no. 5, pp. 845–855, May 2011.
- [68] V. Kirsanovs and A. Zandeckis, „Investigation of Biomass Gasification Process with Torrefaction Using Equilibrium Model”, in *Energy Procedia*, 2015, vol. 72, pp. 329–336.
- [69] P. Ostrowski, I. Maj, S. Kalisz, and M. Polok, „Testing of an Innovative Installation for Alternative FUEl Low-temperature Gasification Prior to Co-firing in Power Boilers”, in *Procedia Engineering*, 2017, vol. 174, pp. 105–116.
- [70] C. Higman, „Gasification”, in *Combustion Engineering IssUES for Solid FUEl Systems*, Elsevier Inc., 2008, pp. 423–468.
- [71] M. Puig-Arnabat, J. C. Bruno, and A. Coronas, „Review and analysis of biomass gasification models”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, no. 9. Pergamon, pp. 2841–2851, Dec. 2010.
- [72] S. L. Suib, *New and Future Developments in Catalysis: Catalysis for Remediation and Environmental Concerns*. Elsevier B.V., 2013.
- [73] P. Ostrowski, I. Maj, S. Kalisz, and M. Polok, „Biomass low-temperature gasification in a rotary reactor prior to cofiring of syngas in power boilers”, *Appl. Therm. Eng.*, vol. 118, pp. 785–795, May 2017.
- [74] E. Graciosa Pereira, J. Nogueira da Silva, J. L. de Oliveira, and C. S. S. Machado, „Sustainable energy: A review of gasification technologies Article in Renewable and

- Sustainable Energy Reviews Sustainable energy: A review of gasification technologies”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, pp. 4753–4762, 2012.
- [75] F. Miccio, G. Ruoppolo, S. Kalisz, L. Andersen, T. J. Morgan, and D. Baxter, „Combined gasification of coal and biomass in internal circulating fluidized bed”, *FUEL Process. Technol.*, vol. 95, pp. 45–54, Mar. 2012.
- [76] W. Gądek, M. Mlonka-Mędrala, M. Prestipino, P. Evangelopoulos, S. Kalisz, and W. Yang, „Gasification and pyrolysis of different biomasses in lab scale system: A comparative study”, *E3S Web Conf.*, vol. 10, p. 00024, Oct. 2016.
- [77] C. Guizani, S. Valin, J. Billaud, M. Peyrot, and S. Salvador, „Biomass fast pyrolysis in a drop tube reactor for bio oil production: Experiments and modeling”, *FUEL*, vol. 207, pp. 71–84, 2017.
- [78] Y. Zhang *et al.*, „Effects of feedstock characteristics on microwave-assisted pyrolysis – A review”, *Bioresource Technology*, vol. 230. Elsevier Ltd, pp. 143–151, 2017.
- [79] T. Kan, V. Strezov, and T. J. Evans, „Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 57. Elsevier Ltd, pp. 1126–1140, 01-May-2016.
- [80] K. Kubica, J. Zawistowski, and J. Raińczak, „Spalanie paliw stałych w instalacjach małej mocy : rozwój technik spalania węgla i biomasy”, *Karbo*, vol. Nr 2, pp. 148–159, 2005.
- [81] A. Ryfa, R. Buczynski, M. Chabinski, A. Szlek, and R. A. Bialecki, „Decoupled numerical simulation of a solid fUEL fired retort boiler”, *Appl. Therm. Eng.*, vol. 73, no. 1, pp. 794–804, Dec. 2014.
- [82] P. Nakonieczny, P. A. Kluza, G. Tatar, and R. Bródka, „Rodzaje, charakterystyka oraz wybrane problemy eksploatacji kotłów i pieców zasilanych różnymi paliwami”, 2014.
- [83] R. Urbaniak, B. Ciupek, R. Klosowiak, and A. Nygard, „Analysis of the possibility of burning and co-firing oats in automatic solid fUEL boilers”, *Chem. Eng. Trans.*, vol. 70, pp. 685–690, 2018.
- [84] L. Selle, T. Poinso, and B. Ferret, „Experimental and numerical study of the accuracy

- of flame-speed measurements for methane/air combustion in a slot burner”, *Combust. Flame*, vol. 158, no. 1, pp. 146–154, Jan. 2011.
- [85] B. S. Repić, D. V. Dakić, A. M. Erić, D. M. Djurović, A. D. Marinković, and S. D. Nemoda, „Investigation of the cigar burner combustion system for baled biomass”, *Biomass and Bioenergy*, vol. 58, pp. 10–19, Nov. 2013.
- [86] Y. Kalinci, A. Hepbasli, and I. Dincer, „Efficiency assessment of an integrated gasifier/boiler system for hydrogen production with different biomass types”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 10, pp. 4991–5000, May 2010.
- [87] R. Buczkowski, B. Iglinski, T. Szymanski, and E. Lemanowska, „Production and study of kinetic properties of briqUEts obtained from biomass and coal slurry.”, *Ekol. i Tech.*, vol. 12, no. 6, pp. 171–177, 2004.
- [88] R. Rajamma, R. J. Ball, L. A. C. Tarelho, G. C. Allen, J. A. Labrincha, and V. M. Ferreira, „Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, no. 2–3, pp. 1049–1060, Dec. 2009.
- [89] L. J. R. Nunes, J. C. O. Matias, and J. P. S. Catalão, „Biomass combustion systems: A review on the physical and chemical properties of the ashes”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 53. Elsevier Ltd, pp. 235–242, 12-Jan-2016.
- [90] B. P. Bougnom, B. A. Knapp, D. Elhottová, A. Koubová, F. X. Etoa, and H. Insam, „Designer compost with biomass ashes for ameliorating acid tropical soils: Effects on the soil microbiota”, *Appl. Soil Ecol.*, vol. 45, no. 3, pp. 319–324, Jul. 2010.
- [91] R. Xiao, X. Chen, F. Wang, and G. Yu, „The physicochemical properties of different biomass ashes at different ashing temperature”, *Renew. Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 244–249, Jan. 2011.
- [92] A. K. James, R. W. Thring, S. Helle, and H. S. Ghuman, „Ash management review-applications of biomass bottom ash”, *Energies*, vol. 5, no. 10, pp. 3856–3873, 2012.
- [93] A. M. Mastral, M. S. Callén, and T. García, „Fluidized Bed Combustion (FBC) of Fossil and Nonfossil FUEls. A Comparative Study”, *Energy & FUEls*, vol. 14, no. 2, pp. 275–281, Mar. 2000.
- [94] B. R. T. Simoneit, „A review of biomarker compounds as source indicators and tracers

- for air pollution”, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 6, no. 3. Springer Verlag, pp. 159–169, 1999.
- [95] H. Huang and A. BUEkens, „De novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. Proposal of a mechanistic scheme”, *Sci. Total Environ.*, vol. 193, no. 2, pp. 121–141, Dec. 1996.
- [96] V. I. Babushok and W. Tsang, „Gas-phase mechanism for dioxin formation”, in *Chemosphere*, 2003, vol. 51, no. 10, pp. 1023–1029.
- [97] M. Zhang, A. BUEkens, and X. Li, „Dioxins from Biomass Combustion: An Overview”, *Waste and Biomass Valorization*, vol. 8, no. 1. Springer Netherlands, pp. 1–20, 22-Oct-2017.
- [98] A. Bianchini, F. Cento, L. Golferà, M. Pellegrini, and C. Saccani, „Performance analysis of different scrubber systems for removal of particulate emissions from a small size biomass boiler”, *Biomass and Bioenergy*, vol. 92, pp. 31–39, Sep. 2016.
- [99] J. Steer, R. Marsh, A. Griffiths, A. Malmgren, and G. Riley, „Biomass co-firing trials on a down-fired utility boiler”, *Energy Convers. Manag.*, vol. 66, pp. 285–294, 2013.
- [100] M. Krzyzanowski and A. Cohen, „Update of WHO air quality guidelines”, *Air Qual. Atmos. Heal.*, vol. 1, no. 1, pp. 7–13, 2008.
- [101] B. Dimitriadis, „Effects of hydrocarbon and nitrogen oxides on photochemical smog formation”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 3, pp. 253–260, Mar. 1972.
- [102] M. Kampa and E. Castanas, „Human health effects of air pollution”, *Environmental Pollution*, vol. 151, no. 2. pp. 362–367, Jan-2008.
- [103] A. Sapek, „Emisja tlenków azotu (NO_x) z gleb uprawnych i ekosystemów naturalnych do atmosfery”, *Woda-Środowisko-Obszary Wiej.*, vol. T. 8, z. 1, pp. 283–304, 2008.
- [104] M. J. Bradley and B. M. Jones, „Reducing Global NO_x Emissions: Developing Advanced Energy and Transportation Technologies”, *AMBIO A J. Hum. Environ.*, vol. 31, no. 2, pp. 141–149, Mar. 2002.
- [105] Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami, „Krajowy bilans emisji SO₂, NO_x, CO, NH₃, NM, LZO, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 2015-2017 w

układzie klasyfikacji SNAP”. Raport syntetyczny opracowany przez Kobize.

- [106] F. Strzelczyk and A. Wawszczak, „Efektywność biomasy jako paliwa energetycznego”, *Rynek Energii*, vol. 78, no. 5, pp. 51–57, 2008.
- [107] A. Prabhakar, R. A. Iglesias, R. Wang, F. Tsow, E. S. Forzani, and N. Tao, „Ultrasensitive Detection of Nitrogen Oxides over a Nanoporous Membrane”, *Anal. Chem.*, vol. 82, no. 23, pp. 9938–9940, Dec. 2010.
- [108] A. Stirling, I. Pápai, J. Mink, and D. R. Salahub, „Density functional study of nitrogen oxides”, *J. Chem. Phys.*, vol. 100, no. 4, pp. 2910–2923, 1994.
- [109] M. Stępnik, „Molekularne aspekty toksycznego działania tlenku azotu.”, *Med. Pr.*, vol. 52, no. 5, pp. 375–381, 2001.
- [110] V. Dupont, M. Pourkashanian, A. Williams, and R. Woolley, „The reduction of NO_x formation in natural gas burner flames”, *FUEL*, vol. 72, no. 4, pp. 497–503, 1993.
- [111] M. Kuźnia, M. Wilk, and A. Magdziarz, „Mechanizmy formowania CO i NO_x w procesach spalania gazu ziemnego”, *Ciepłownictwo, Ogrzew. Went.*, vol. T. 41, nr 6, pp. 194–197, 2010.
- [112] D. Radsak, „Redukcja emisji tlenków azotu w kotłach energetycznych jako konieczność spełnienia europejskich standardów emisyjnych”, *Pozn. Univ. Technol. Acad. Journals Electr. Eng.*, no. 90, pp. 333–345, 2017.
- [113] M. Pronobis, *Modernizacja kotłów energetycznych*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2002.
- [114] F. Winter, C. Wartha, and H. Hofbauer, „NO and N₂O formation during the combustion of wood, straw, malt waste and peat”, *Bioresour. Technol.*, vol. 70, no. 1, pp. 39–49, Oct. 1999.
- [115] M. Tayyeb Javed, N. Irfan, and B. M. Gibbs, „Control of combustion-generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction”, *Journal of Environmental Management*, vol. 83, no. 3. Academic Press, pp. 251–289, 01-May-2007.
- [116] S. Roy, M. S. Hegde, and G. Madras, „Catalysis for NO_x abatement”, *Applied Energy*, vol. 86, no. 11. Elsevier Ltd, pp. 2283–2297, 01-Nov-2009.

- [117] J. M. Ballester, C. Dopazo, N. FUEyo, M. Hernández, and P. J. Vidal, „Investigation of low-NO_x strategies for natural gas combustion”, *FUEL*, vol. 76, no. 5, pp. 435–446, Apr. 1997.
- [118] P. Forzatti, „Present status and perspectives in de-NO_x SCR catalysis”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 222, no. 1–2, pp. 221–236, Dec. 2001.
- [119] Z. Wang, J. Zhou, Y. Zhu, Z. Wen, J. Liu, and K. Cen, „Simultaneous removal of NO_x, SO₂ and Hg in nitrogen flow in a narrow reactor by ozone injection: Experimental results”, *FUEL Process. Technol.*, vol. 88, no. 8, pp. 817–823, Aug. 2007.
- [120] Y. S. Mok and H. J. Lee, „Removal of sulfur dioxide and nitrogen oxides by using ozone injection and absorption-reduction technique”, *FUEL Process. Technol.*, vol. 87, no. 7, pp. 591–597, Jul. 2006.
- [121] S. Devahasdin, C. Fan, K. Li, and D. H. Chen, „TiO₂ photocatalytic oxidation of nitric oxide: Transient behavior and reaction kinetics”, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 156, no. 1–3, pp. 161–170, Mar. 2003.
- [122] Y. Ishibai, J. Sato, S. Akita, T. Nishikawa, and S. Miyagishi, „Photocatalytic oxidation of NO_x by Pt-modified TiO₂ under visible light irradiation”, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 188, no. 1, pp. 106–111, Apr. 2007.
- [123] X. li Long, Z. ling Xin, M. bing Chen, W. Li, W. de Xiao, and W. kang Yuan, „Kinetics for the simultaneous removal of NO and SO₂ with cobalt ethylenediamine solution”, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 58, no. 3, pp. 328–334, Jan. 2008.
- [124] M. F. Irfan, J. H. Goo, and S. D. Kim, „Co₃O₄ based catalysts for NO oxidation and NO_x reduction in fast SCR process”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 78, no. 3–4, pp. 267–274, Feb. 2008.
- [125] A. A. Basfar *et al.*, „Electron beam flue gas treatment (EBFGT) technology for simultaneous removal of SO₂ and NO_x from combustion of liquid fuels”, *FUEL*, vol. 87, no. 8–9, pp. 1446–1452, Jul. 2008.
- [126] J. Licki, A. G. Chmielewski, E. Iller, G. Zakrzewska-Trznadel, O. Tokunaga, and S. Hashimoto, „Analytical methods and monitoring system for e-beam flue gas

- treatment process”, in *Radiation Physics and Chemistry*, 1998, vol. 52, no. 1–6, pp. 351–354.
- [127] A. Fritz and V. Pitchon, „The current state of research on automotive lean NO_x catalysis”, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 13, no. 1. Elsevier Sci B.V., pp. 1–25, 01-Sep-1997.
- [128] M. Kułażynski, „Selective Catalytic Reduction NO by Ammonia Over Ceramic and Active Carbon Based Catalysts”, in *Heat Analysis and Thermodynamic Effects*, InTech, 2011.
- [129] Q. Huang, L. Song, H. He, W. Qiu, and Y. Su, „Effects of SO₂ treatment of commercial catalysts on selective catalytic reduction of NO_x by NH₃”, *Chem. Res. Chinese Univ.*, vol. 32, no. 3, pp. 414–417, Jun. 2016.
- [130] L. Lisi, G. Lasorella, S. Malloggi, and G. Russo, „Single and combined deactivating effect of alkali metals and HCl on commercial SCR catalysts”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 50, no. 4, pp. 251–258, Jul. 2004.
- [131] L. Lietti *et al.*, „Characterization and Reactivity of V₂O₅-MoO₃/TiO₂ De-NO_x SCR Catalysts”, *Journal of Catalysis*, vol. 187, no. 2, pp. 419–435, Oct. 1999.
- [132] G. Qi and R. T. Yang, „Ultra-active Fe/ZSM-5 catalyst for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 60, no. 1–2, pp. 13–22, Sep. 2005, doi: 10.1016/j.apcatb.2005.01.012.
- [133] T. C. Brüggemann and F. J. Keil, „Theoretical Investigation of the Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxide with Ammonia on Fe-Form Zeolites”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 48, pp. 23854–23870, Dec. 2011.
- [134] E. Hums, „Is advanced SCR technology at a standstill? A provocation for the academic community and catalyst manufacturers”, *Catal. Today*, vol. 42, no. 1–2, pp. 25–35, Jun. 1998.
- [135] A. Camia, „Birth of the catalytic concept”, *Catal. Letters*, vol. 67, no. 1, pp. 1–4, Jul. 2000.
- [136] G. Busca, „Heterogeneous Catalytic Materials: Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behaviour”, 2014.

- [137] J. Hagen, „Industrial Catalysis: A Practical Approach, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co”, 2006.
- [138] V. Tomašić and F. Jović, „State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 311, no. 1–2, pp. 112–121, Sep. 2006.
- [139] W. Grünert, „Heterogeneous Catalysis. Fundamentals and Applications. By Julian R. H. Ross.”, *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 51, no. 22, pp. 5289–5289, May 2012.
- [140] T. Takei *et al.*, „Heterogeneous Catalysis by Gold”, in *Advances in Catalysis*, vol. 55, Academic Press Inc., 2012, pp. 1–126.
- [141] L. Lisi, G. Lasorella, S. Malloggi, and G. Russo, „Single and combined deactivating effect of alkali metals and HCl on commercial SCR catalysts”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 50, no. 4, pp. 251–258, Jul. 2004.
- [142] J. Li, Y. Peng, H. Chang, X. Li, J. C. Crittenden, and J. Hao, „Chemical poison and regeneration of SCR catalysts for NO_x removal from stationary sources”, *Front. Environ. Sci. Eng.*, vol. 10, no. 3, pp. 413–427, Jun. 2016.
- [143] Y. Zheng, A. D. Jensen, and J. E. Johnsson, „Deactivation of V₂O₅-WO₃-TiO₂ SCR catalyst at a biomass-fired combined heat and power plant”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 60, no. 3–4, pp. 253–264, Oct. 2005.
- [144] R. Q. Long and R. T. Yang, „Superior Fe-ZSM-5 Catalyst for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no. 23, pp. 5595–5596, Jun. 1999.
- [145] W. Wang, J. M. Herreros, A. Tsolakis, and A. P. E. York, „Increased NO₂ concentration in the diesel engine exhaust for improved Ag/Al₂O₃ catalyst NH₃-SCR activity”, *Chem. Eng. J.*, vol. 270, pp. 582–589, Jun. 2015.
- [146] G. Qi and R. T. Yang, „Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over iron and manganese oxides supported on titania”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 44, no. 3, pp. 217–225, Aug. 2003.
- [147] M. Jabłońska and R. Palkovits, „Copper based catalysts for the selective ammonia oxidation into nitrogen and water vapour-Recent trends and open challenges”, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 181. Elsevier, pp. 332–351, 01-Feb-2016.

- [148] Y. Sun Mok and E. Young Yoon, „Effect of ozone injection on the catalytic reduction of nitrogen oxides”, *Ozone Sci. Eng.*, vol. 28, no. 2, pp. 105–110, May 2006.
- [149] P. Granger *et al.*, „An overview: Comparative kinetic behaviour of Pt, Rh and Pd in the NO+CO and NO+H₂ reactions”, *Top. Catal.*, vol. 39, no. 1–2, pp. 65–76, Nov. 2006.
- [150] F. Y. Chang, J. C. Chen, and M. Y. Wey, „Activity and characterization of Rh/Al₂O₃ and Rh-Na/Al₂O₃ catalysts for the SCR of NO with CO in the presence of SO₂ and HCl”, *FUEL*, vol. 89, no. 8, pp. 1919–1927, 2010.
- [151] D. Nazimek and W. Ćwikła-Bundyra, „Influence of the precursors kind of catalysts on the course of a deNO_x reaction”, in *Catalysis Today*, 2004, vol. 90, no. 1–2, pp. 39–42.
- [152] L. Wang, C. Yin, and R. T. Yang, „Selective catalytic reduction of nitric oxide with hydrogen on supported Pd: Enhancement by hydrogen spillover”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 514, pp. 35–42, Mar. 2016
- [153] P. G. Savva and C. N. Costa, „Hydrogen lean-DeNO_x as an alternative to the ammonia and hydrocarbon selective catalytic reduction (SCR)”, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 53, no. 2, pp. 91–151, Apr. 2011.
- [154] J. Shibata, M. Hashimoto, K. Shimizu, H. Yoshida, T. Hattori, and A. Satsuma, „Factors Controlling Activity and Selectivity for SCR of NO by Hydrogen over Supported Platinum Catalysts”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 47, pp. 18327–18335, Nov. 2004.
- [155] X. Cai, W. Sun, C. Xu, L. Cao, and J. Yang, „Highly selective catalytic reduction of NO via SO₂/H₂O-tolerant spinel catalysts at low temperature”, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, no. 18, pp. 18609–18620, Sep. 2016.
- [156] J. Li, G. Wu, N. Guan, and L. Li, „NO selective reduction by hydrogen over bimetallic Pd-Ir/TiO₂ catalyst”, *Catal. Commun.*, vol. 24, pp. 38–43, Jul. 2012.
- [157] F. Rahmaninejad, V. S. Gavaskar, and J. Abbasian, „Dry regenerable CuO/γ-Al₂O₃ catalyst for simultaneous removal of SO_x and NO_x from flue gas”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 119–120, pp. 297–303, May 2012.

- [158] W. Xu, Y. Yu, C. Zhang, and H. He, „Selective catalytic reduction of NO by NH₃ over a Ce/TiO₂ catalyst”, *Catal. Commun.*, vol. 9, no. 6, pp. 1453–1457, Mar. 2008.
- [159] X. Wang *et al.*, „Promotional Effect of Ce on Iron-Based Catalysts for Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃”, *Catalysts*, vol. 6, no. 8, p. 112, Jul. 2016.
- [160] M. R. Sohot, U. S. Jais, and M. R. Sulaiman, „Preparation and performance of V₂O₅-CeO₂-SiO₂ catalyst for the selective catalytic reduction (SCR) of NO_x with NH₃ at low temperature”, in *ISBEIA 2012 - IEEE Symposium on Business, Engineering and Industrial Applications*, 2012, pp. 793–797.
- [161] J. S. Shu, W. S. Xia, Y. J. Zhang, T. Cheng, and M. R. Gao, „Low-temperature catalytic reduction of nitrogen monoxide with carbon monoxide on copper iron and copper cobalt composite oxides”, *Chinese J. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 4, p. 393, Aug. 2008.
- [162] T. Liu *et al.*, „Preparation and Evaluation of Copper–Manganese Oxide as a High-Efficiency Catalyst for CO Oxidation and NO Reduction by CO”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 23, pp. 12757–12770, Jun. 2017.
- [163] G. Carja, G. Delahay, C. Signorile, and B. Coq, „Fe–Ce–ZSM-5 a new catalyst of outstanding properties in the selective catalytic reduction of NO with NH₃”, *Chem. Commun.*, vol. 4, no. 12, pp. 1404–1405, Jun. 2004.
- [164] R. Q. Long and R. T. Yang, „Superior Fe-ZSM-5 Catalyst for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no. 23, pp. 5595–5596, Jun. 1999.
- [165] J. H. Baik *et al.*, „Control of NO_x emissions from diesel engine by selective catalytic reduction (SCR) with urea”, in *Topics in Catalysis*, 2004, vol. 30–31, no. 1, pp. 37–42.
- [166] Y. J. Kim *et al.*, „Mn-Fe/ZSM5 as a low-temperature SCR catalyst to remove NO_x from diesel engine exhaust”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 126, pp. 9–21, Sep. 2012.
- [167] S. Shwan, J. Jansson, L. Olsson, and M. Skoglundh, „Effect of post-synthesis hydrogen-treatment on the nature of iron species in Fe-BEA as NH₃-SCR catalyst”, *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 9, pp. 2932–2937, Aug. 2014.

- [168] Raport Krajowego Ośrodka Bilansowania i Zarządzania Emisjami (KOBiZE), „Krajowa inwentaryzacja emisji- wielkości emisji gazów cieplarnianych”, 2019.
- [169] M. K. B. Gaze, T. Noszczyk, L. Romański, A. Dyjakon, „Określenie dominującego mechanizmu powstawania NO_x w kotłach małej mocy zasilanych biomasą”, *Przem. Chem.*, vol. 2, no. x, pp. 228–233, 2020.
- [170] T. Mirowski and M. Orzechowska, „Wykorzystanie paliw biomasowych w ogrzewnictwie indywidualnym na obszarach zagrożonych niską emisją”, *POLITYKA Energ. POLICY J.*, vol. T. 18, z. 4, 2015.
- [171] G. Ali, S. Anbren, and M. K. Bashir, „Climate mitigation, low-carbon society, and dynamism of educational institutes in a low-income country”, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, no. 4, pp. 3775–3784, Feb. 2018.
- [172] B. Kłojzy-Karczmarczyk and J. Mazurek, „Zadania samorządów lokalnych w procesie likwidacji niskiej emisji”, *Polityka Energ.*, vol. T. 12, z. 2/2, pp. 277–284, 2009.
- [173] S. Kalisz, M. Pronobis, and D. Baxter, „Co-firing of biomass waste-derived syngas in coal power boiler”, *Energy*, vol. 33, no. 12, pp. 1770–1778, Dec. 2008.
- [174] „Rozporządzenie Ministra Rozwoju i Finansów z dnia 1 sierpnia 2017 r. w sprawie wymagań dla kotłów na paliwo stałe”, *Dz. U. 2007, nr 1, poz. 1690*.
- [175] PN-EN 303-5:2012, Kotły grzewcze. Cz. 5. Kotły grzewcze na paliwa stałe z ręcznym i automatycznym zasypem paliwa o mocy nominalnej do 500 kW. Terminologia, wymagania, badania i oznakowanie.
- [176] B. Gaze, „Koncepcja wykorzystania mocznika do ograniczenia emisji NO_x z kotłów biomasowych małej mocy”, *Przem. Chem.*, vol. 1, no. 4, pp. 87–91, Apr. 2020
- [177] PN-EN ISO 14780:2017-07 Biopaliwa stałe. Przygotowanie próbek, p. 14780, 2017.
- [178] PN-EN ISO 18134-1 Biopaliwa stałe Oznaczanie zawartości wilgoci Metoda suszarkowa Część 1: Wilgoć całkowita Metoda referencyjna, p. 18134, 2016.
- [179] PN-EN ISO 18125:2017-07, Biopaliwa stałe. Oznaczanie wartości opałowej, p. 18125, 2017.

- [180] PN-EN ISO 18122:2016-01, Biopaliwa stałe. Oznaczanie zawartości popiołu, p. 18122, 2016.
- [181] PN-EN ISO 18123:2016-01, Biopaliwa stałe. Oznaczanie zawartości części lotnych, p. 18123, 2016.
- [182] PN-EN 14961-2:2011, Biopaliwa stałe. Specyfikacje paliw i klasy. Cz. 2. Pellety drzewne do zastosowań nieprzemysłowych.
- [183] PN-EN ISO 16948:2015-07, Oznaczanie całkowitej zawartości węgla, wodoru i azotu w biopaliwach stałych, p. 16948, 2015.
- [184] EN ISO 6865 : 2000, *Determ crude fibre content- method with Intermed. Filtr.*
- [185] EN ISO 13906:2008, *Determ. acid Deterg. fibre acid Deterg. lignin contents.*
- [186] Z.Ś. GREŃ Sp. J., „DTR Kocioł EG -Pellet”, Z.Ś. GREŃ Sp. J., 2012.
- [187] PN-EN ISO 13649:2005 Pobieranie próbek do oznaczania stężenia indywidualnych gazowych związków organicznych, p. 13649, 2005.
- [188] PN-EN 15169:2011+Ap1 2012 Charakteryzowanie odpadów - Oznaczanie straty prażenia odpadów (w tym paleniskowych), szlamów i osadów, p. 15169, 2012.
- [189] PBW- 11 Metoda emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP -AES) 30.07.2018, p. 2018, 2018.
- [190] PBW-04 Metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej z techniką amalgamacji 2012, p. 2012, 2012.
- [191] PBW-14 Metoda chromatografii gazowej 2012, p. 2012, 2012.
- [192] PN-ISO 10390:1997 Oznaczanie pH metodą potencjometryczną, p. 10390, 1997.
- [193] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu.