1 Wstęp

 Paliwa są to substancje chemiczne lub ich mieszaniny, które stosunkowo łatwo ulegają spaleniu z udziałem powietrza, a produktami spalania są głównie gazy. Ich substancja organiczna zbudowana jest z pierwiastków: węgla, wodoru, tlenu ale także siarki, azotu i niewielkich ilości fosforu i chloru. Paliwa ze względu na stan skupienia, pochodzenie i wartość opałową można podzielić na: stałe, ciekłe i gazowe, naturalne i sztuczne oraz niskoi wysokokaloryczne. W zależności od rodzaju paliwa skład pierwiastkowy, wartość opałowa i zawartość części lotnych są bardzo zmienne, średnio przedstawiają.

2 Biomasa

2.1 Biomasa zmieszana

Biomasa stanowi ważny, odnawialny nośnik energetyczny. Od zarania dziejów człowiek wykorzystywał biomasę jako źródło energii, w późniejszym okresie biomasę zastąpiły paliwa kopalne. Biomasa jest materią organiczną wytwarzaną w organizmach roślinnych i zwierzęcych, bardzo zróżnicowaną, zarówno ze względu na stan skupienia, formę, jak i skład chemiczny. Jest najczęściej palna, ale nie zawsze nadaje się do bezpośredniego energetycznego wykorzystania, dlatego bywa przetwarzana do postaci tzw. biopaliw. Dużą wadą biomasy jest jej niska wartość opałowa oraz znaczne rozproszenie, co utrudnia transport, magazynowanie i przetwarzanie. Biomasa jest jedynym rodzajem odnawialnego nośnika energii, który jest konkurencyjny do paliw kopalnych, jej spalanie powoduje mniejszą emisję NOx i SOx, nie przyczynia się do wzrostu efektu cieplarnianego, bo bilans CO2 w cyklu energetycznego przetwarzania biomasy jest zerowy. W procesie fotosyntezy (6CO2 + 6H2O → C6H12O6 + 6O2↑) rośliny wiążą tle samo CO2,

3 ile uwalniane jest podczas jej spalania (C6H12O6 + 6O2 → 6CO2 + 6H2O + energia). Rocznie rośliny przetwarzają ok. 175 mld Mg węgla zawartego w postaci dwutlenku węgla. Proces utleniającego rozpadu (spalania) biomasy jest źródłem odnawialnej energii. Do energetycznie użytecznej biomasy zalicza się: • odpady z przetwarzania i produkcji roślin (np. trawa, słoma zbóż, kolby kukurydzy, wytłoki i skorupy owoców, liście, odpady z przemysłu drzewnego itd.), • rośliny szybko rosnące, uprawiane do celów energetycznych (np. wierzba energetyczna, wiklina, olcha, topola, malwa pensylwańska, miskantusy itd.), • odchody z produkcji zwierzęcej i niektóre odpady komunalne (np. gnojownice, ścieki, odpady przetwórstwa spożywczego itd.).

Ocenia się, że ok. 65% użytecznej energetycznie biomasy pochodzi z lasów a 33% z upraw. Światowa roczna produkcja biomasy wynosi ok. 2,2 mld Mg, i mogłaby w znacznym stopniu pokryć zapotrzebowanie świata na energię. Zakłada się, że w UE udział biomasy w produkcji energii do 2020 roku wzrośnie do 20 %. W Polsce największe możliwości w wytwarzaniu energii na bazie biomasy, mogą odegrać takie nośniki do analizy (ziarno<0,2 mm, dla węgli kamiennych na ogół Wa = Wh). W analizie węgla brunatnego i torfu i biomasy ze względu na znaczny wpływ wilgotności względnej atmosfery, wyróżnia się jedynie wilgoć całkowitą Wt, czyli wilgoć zawartą w próbce dostarczonej do badań (w tzw. stanie roboczym) oraz wilgoć w próbce analitycznej Wa, która jest tylko zbliżona do stanu przybliżonej równowagi sorpcyjnej z wilgotnością powietrza (w temperaturze otoczenia) i którą zwykle oznacza się bezpośrednio przed użyciem próbki do innych badań analitycznych.

3 Metodyka oznaczania wilgoci

3.1 Wilgoć przemijającą

Wex oznacza się przez suszenie próbki o masie 1 kg rozdrobnionej do ziaren poniżej 10 mm, na płaskiej tacy, w pomieszczeniu przeciętnie suchym, w temperaturze około 298 K (25°C). Suszenie prowadzi się do stałej masy, niezmieniającej się w granicach 0,1-0,3% w dwugodzinnych odstępach suszenia. Łączny czas suszenia mieści się zwykle w granicach 24-28 godzin. W celu przyspieszenia suszenia próbkę można umieścić w suszarce o temperaturze 313-333 K (40-60°C), a następnie kondycjonować ją na powietrzu. Wynik oznaczania Wex oblicza się z utraty masy próbki, wyrażonej w procentach, w stosunku do odważki paliwa niesuszonego (pierwotnego, roboczego).

3.2 Wilgoć analityczną

Wa oznacza się metodą suszarkową, przez suszenie próbki paliwa powietrzno suchego w atmosferze powietrza, w temperaturze 378-383 K (105-110°C), w suszarce elektrycznej z termostatyczną regulacją temperatury. Do oznaczania stosuje się paliwo rozdrobnione do ziaren poniżej 0,2 mm (próba analityczna) w ilości ok. 1 g. Suszenie prowadzi się przez 60 minut dla węgla kamiennego i 90 minut dla węgla brunatnego i biomasy, po czym naczyńko szklane z paliwem zamyka się pokrywką, wyjmuje z suszarki i umieszcza w eksykatorze, a następnie po ochłodzeniu waży na wadze analitycznej. Suszenie ponawia się w odstępach 15 minutowych tak długo, jak długo masa nie ustali się z dokładnością ±0,0010 g. Zawartość wilgoci w próbce oblicza się ze wzoru:

Wa = 100

Metoda suszenia w atmosferze powietrza nie może być stosowana do łatwo utleniających się paliw stałych, ponieważ efekt zmiany masy spowodowany utlenianiem wpływa na wynik oznaczania wilgoci. Dla tych paliw można stosować suszenie w atmosferze gazu obojętnego (np. azotu lub argonu) lub też metodę destylacyjną.

3.2.1 Metoda destylacyjna

polega na oddestylowaniu z toluenem lub ksylenem wody zawartej w odważce paliwa i pomiarze jej objętości po skropleniu (w warunkach oznaczenia woda ilościowo oddestylowuje - temperatura wrzenia toluenu wynosi 110oC a ksylenu 135-140oC, natomiast sama substancja organiczna węgla nie zostaje naruszona). Aparat do oznaczania wilgoci metodą destylacyjną, składa się z kulistej kolby o pojemności 500 cm3, chłodnicy zwrotnej Liebiga i odbieralnika mierniczego. Próbkę paliwa (50 g) wsypuje się do kolby destylacyjnej, po czym wlewa się 200 cm3 ksylenu lub toluenu. Po zestawieniu aparatury kolbę ogrzewa się łagodnie i równomiernie, tak aby ciecz zawrzała w ciągu około 15 min. Destylację uważa się za zakończoną, gdy objętość wody w odbieralniku mierniczym nie zwiększa się, a ksylen lub toluen przelewający się do kolby jest klarowny. Objętość wydzielonej wody w odbieralniku, odczytuje się po ochłodzeniu do temperatury pokojowej. Wilgoć całkowita Wt paliw stałych może być obliczona na podstawie oznaczeń wilgoci przemijającej Wex i wilgoci w stanie powietrzno suchym Wh (lub Wa). Zamiast tej dwustopniowej metody, można wilgoć całkowitą oznaczać metodą jednostopniową, dokonując pomiaru wprost w próbce roboczej metodą suszarkową (węgiel kamienny) lub destylacyjną (biomasa, węgiel brunatny). W metodzie jednostopniowej do oznaczeń stosuje się najczęściej 50 gramowe odważki paliwa stałego o uziarnieniu poniżej 3 mm. W przemyśle do oznaczeń wilgoci całkowitej paliw stałych, stosuje się niekiedy szybkie metody fizykalne. Wykorzystuje się zależność między zawartością wilgoci a przenikalnością dielektryczną, pochłanianiem energii promieniowania mikrofalowego, rezystywnością czy też energią pochłaniania neutronów paliwa. Paliwo pozbawione wilgoci nazywa się suchym, a jego składniki oznacza się indeksem „d”. Wilgoć jest wadą paliwa, ponieważ podraża jego transport, utrudnia podczas spalania zapłon, przyczynia się do rosienia spalin oraz obniża wartość opałową.

3.2.2 Substancja mineralna i popiół paliw stałych

 Substancja mineralna paliw jest niejednorodną mieszaniną chemicznych związków nieorganicznych, natomiast popiół to pozostałość tej substancji po spaleniu paliwa. Ilość i rodzaj substancji mineralnej w paliwie zależy od rodzaju paliwa, kopalni czy pokładu i zmienia się w szerokim przedziale od kilku dziesiętnych do kilku dziesięciu procent, w przeliczeniu na węgiel suchy. Wszystkie paliwa stałe, zawierają substancję mineralną pochodzącą z pierwotnego materiału roślinnego jak i z materiału skalnego oraz z gruntów, które zostały domieszane podczas genezy tych paliw (składniki syngenetyczne) lub też naniesione w okresie późniejszym (składniki epigenetyczne). Składniki te po całkowitym spaleniu paliwa dają produkt w postaci popiołu. Z uwagi na chemiczne przemiany substancji mineralnej podczas spalania, popiół pod względem ilościowym i jakościowym różni się od substancji mineralnej.

3.2.3 Substancja mineralna

Rozróżnia się substancję mineralną:

• zewnętrzną - zawarta w paliwach stałych w postaci mniej lub więcej jednorodnych, mieszanin fizycznych z substancją organiczną (przerosty, wtręty). W skład substancji mineralnej zewnętrznej wchodzą mieszaniny różnych minerałów z grupy krzemianów, glinokrzemianów, węglanów, siarczków, siarczanów i chlorków. Substancję mineralną zewnętrzną można usunąć w znacznym stopniu w procesach przeróbki mechanicznej (płukanie, wzbogacanie grawitacyjne, flotacja i inne), pozbawiając paliwa stałe balastu nieorganicznego, zmniejszającego ich wartość handlową i technologiczną.

• wewnętrzną - której nie można oddzielić paliwa metodami mechanicznymi, są to chemicznie związane metale z kwasami huminowymi, woskowymi i żywicznymi w postaci soli (związki metaloorganiczne) wbudowanych w substancję organiczną paliwa. Szczególnie bogate w tego typu związki są węgle brunatne ziemiste. Składniki mineralne zawarte w paliwie w postaci soli kwasów organicznych, można usunąć za pomocą rozcieńczonych kwasów albo zastąpić je innymi, dzięki zdolności wymiany jonów:

R – Me + H+ = R – H + Me+

3.2.4 Metodyka oznaczania popiołu

Oznaczanie zawartości popiołu polega na całkowitym spaleniu i wyżarzeniu w piecu muflowym, ogrzanym do temperatury 1088 ± 10 K (815 ±± 10°°C), próbki analitycznej paliwa o masie 1 g ± 0,1 rozdrobnionego do ziaren poniżej 0,2 mm. Rozróżnia się trzy metody oznaczania popiołu w paliwach stałych:

• powolnego spopielania, stosowaną do wszystkich paliw stałych, a szczególnie do paliw nisko uwęglonych, jak biomasa, torf, węgiel brunatny i młody genetycznie węgiel kamienny,

• szybkiego spopielania stosowaną do węgla kamiennego i karbonizatów,

• bardzo szybkiego spopielania, używaną do węgla kamiennego i karbonizatów.

W metodzie powolnego spopielania, odważone naczynko z próbką, wstawia się do zimnego elektrycznego pieca muflowego i ogrzewa się go tak, aby po 30 minutach osiągnąć temperaturę 773 K (500°C), a po następnych 30-50 minutach 1088 ± 10 K (815 ± 10°C). W tej temperaturze pozostawia się próbkę przez 90 minut. Następnie naczynko wyjmuje się z pieca, oziębia do temperatury otoczenia (eksykator) i waży na wadze analitycznej. Ilość popiołu w próbce analitycznej Aa oblicza się w procentach: W metodzie szybkiego spopielania naczynko z próbką paliwa stałego umieszcza się na brzegu nagrzanego pieca i przez 10 minut przesuwa powoli i stopniowo do strefy właściwego żarzenia, w której pozostawia się próbkę przez 35 minut. W metodzie bardzo szybkiego spopielania - próbkę wprowadza się stopniowo do nagrzanego pieca muflowego (tak, jak w metodzie szybkiego spopielania), a następnie po zamknięciu drzwiczek pieca, wprowadza się do niego tlen. Spopielanie w tych warunkach trwa 10 minut.

3.3 Części lotne

Części lotne są procentowym ubytkiem masy próbki analitycznej paliwa stałego, powstałym podczas ściśle określonego ogrzewania próbki bez dostępu powietrza (odgazowania), w naczynku o znormalizowanym kształcie, w piecu elektrycznym o temperaturze 1123 K (850°°C), pomniejszonym o procentową zawartość wilgoci: Oznaczenie części lotnych należy do typowo umownych oznaczeń analitycznych. Na wartość oznaczenia wpływa uziarnienie i masa próbki analitycznej, kształt naczynka i sposób ogrzewania do zadanej temperatury.

3.3.1 Charakterystyka części lotnych

Części lotne należą do bardzo charakterystycznych cech paliw stałych. Złożone są one z produktów gazowych i par smołowych, tworzących się wskutek termicznego rozkładu paliwa stałego bez dostępu powietrza. Ilość części lotnych maleje ze wzrostem stopnia uwęglenia paliwa stałego. Ma to związek ze zmianami w budowie organicznej substancji węglowej w procesie uwęglenia, zmniejszeniem zawartości heteroatomów oraz zwiększającym się udziałem odpornego termicznie, aromatycznego rdzenia jednostek strukturalnych, kosztem części peryferyjnej. Zawartość części lotnych przeliczona na suchą i bezpopiołową substancję Vdaf wg wzoru: może więc być przybliżonym wskaźnikiem stopnia uwęglenia naturalnego paliwa stałego.

Ilość części lotnych Vdaf w paliwach stałych mieści się w następujących granicach:

• węgle brunatne 45-65%,

• węgle kamienne 14-45%,

• antracyty 1-10%,półkoks 4-15%,

• koks 1-5%.

Ilość części lotnych ma istotne znaczenie do oceny przydatności energetycznej paliwa. Paliwa o dużej ilości części lotnych dają podczas spalania długi płomień oraz wymagają doprowadzenia dodatkowych ilości powietrza w celu zupełnego bezdymnego spalania. Wygląd koksiku pozostałego w tygielku po oznaczeniu części lotnych jest charakterystyczny dla poszczególnych naturalnych paliw stałych, a w przypadku węgla kamiennego umożliwia przybliżoną ocenę przydatności do celów koksowniczych. Węgle brunatne, nisko- i wysoko uwęglone węgle kamienne oraz antracyt dają koksik proszkowy, niespieczony. Węgle kamienne środkowej skali uwęglenia, dają koksik spieczony i w niektórych przypadkach mniej lub bardziej wydęty.

3.3.2 Metodyka oznaczania części lotnych

Części lotne – Vdaf – są to lotne produkty rozkładu paliwa stałego podczas jego ogrzewania bez dostępu powietrza, w warunkach ustalonych normą PN-81/G-04516. Zasada metody oznaczania części lotnych polega na prażeniu w elektrycznym piecu odważki 1±0,1 g próbki analitycznej paliwa stałego, w zamkniętym tyglu porcelanowym o znormalizowanych