

11. PALIWA

Paliwa to substancje chemiczne lub ich mieszaniny, które łatwo się spalają w powietrzu, a produktem ich spalania są przede wszystkim gazy. Najważniejszymi pierwiastkami w paliwach są: węgiel i wodór. Ważnym składnikiem biomasy, odpadów, a także węgla jest tlen. Pozostałe składniki, jak siarka, azot, żelazo, fosfor i inne oraz woda, to zanieczyszczenia i balast. Paliwa można dzielić ze względu na:

- stan skupienia na: gazowe, ciekłe i stałe,
- pochodzenie na: naturalne i sztuczne,
- wartość opałową na: nisko- i wysokokaloryczne.

Paliwa naturalne to paliwa pochodzenia organicznego – te wydobywane z ziemi, nazywa się paliwami **kopalnymi**.

Praźródłem paliw kopalnych jest energia słoneczna, która w wyniku złożonych przemian z udziałem chlorofilu w roślinach została zmagazynowana w postaci energii chemicznej zawartej w substancji organicznej. Wyzwalana w czasie spalania energia jest źródłem ciepła i pracy.

11.1. Paliwa gazowe

11.1.1. Klasyfikacja paliw gazowych

Paliwa gazowe można różnie klasyfikować, na przykład ze względu na ich pochodzenie, wartość energetyczną lub skład. Najogólniej biorąc, paliwa gazowe dzieli się na:

- naturalne (gaz ziemny, gaz kopalniany, gazy płynne),
- sztuczne (gaz miejski, gaz koksowniczy, produkt zgazowania węgla, wodór).

Ze względu na wartość energetyczną gazy palne umownie dzieli się na:

- bogate (np. wysokometanowe, o cieple spalania 39 MJ/m^3),
- ubogie (np. zaazotowane, o cieple spalania 27 MJ/m^3).

Według PN-87/C-96001 paliwa gazowe, rozprowadzane wspólną siecią i przeznaczone dla gospodarki komunalnej, dzielą się na następujące grupy [1]:

- I – gazy sztuczne (GS),
- II – gaz ziemny (GZ),
- III – gazy płynne (GPB) [2],
- IV – mieszaniny propanobutanu technicznego z powietrzem (GP) [2].

Gazy sztuczne to przede wszystkim gaz koksowniczy, składający się w największej części z: wodoru, metanu, tlenku węgla i azotu. W sieciach miejskich gazy sztuczne występują w następujących podgrupach: GS-25, GS-30, GS-35. Niektóre wymagania dla tych gazów podano w tabeli 11.1.

Tabela 11.1

Wymagania dla gazów sztucznych grupy I – GS (wg PN-87/C-96001)

Wymagania	Podgrupa		
	GS-25 ¹	GS-30	GS-35
Liczba Wobbego (MJ/m ³)			
– zakres wartości	23,0÷27,0	27,0÷32,5	32,5÷37,5
– wartość nominalna	25	30	35
Ciepło spalania (MJ/m ³) nie mniej niż	16,5	18,5	20,0
Wartość opałowa (MJ/m ³) nie mniej niż	15,0	16,5	17,5
Ciśnienie nominalne gazu przed aparatami gazowymi (kPa)	0,8	1,0	1,0
– dopuszczalne wahania ciśnienia (kPa)	–0,2÷ +0,3	–0,2÷ +0,2	–0,2÷ +0,2

¹ liczba Wobbego

Gaz ziemny jest kopalnym paliwem, którego podstawowym składnikiem jest **metan**. Ta grupa gazów dzieli się na podgrupy: GZ-25, GZ-30, GZ-35, GZ-41 i GZ-50. Niektóre wymagania dla trzech podgrup podano w tabeli 11.2.

Tabela 11.2

Wymagania dla gazów ziemnych grupy II – GZ (wg PN-87/C-96001)

Wymagania	Podgrupa		
	GZ-35	GZ-41,5	GZ-50
Liczba Wobbego (MJ/m ³)			
– zakres wartości	32,5÷37,5	37,5÷45,0	45,0÷54,0
– wartość nominalna	35	41,5	50
Ciepło spalania (MJ/m ³) nie mniej niż:	26,0	30,0	34,0
Wartość opałowa (MJ/m ³) nie mniej niż:	24,0	27,0	31,0
Ciśnienie nominalne gazu przed aparatami gazowymi (kPa)	1,3	2,0	2,0
– dopuszczalne wahania ciśnienia (kPa)	–0,25÷ +0,3	–0,25÷ +0,3	–0,4÷ +0,5

Gazy płynne to mieszaniny węglowodorów (płynne C₃–C₄) otrzymane przez stabilizację gazoliny surowej, ropy naftowej lub przez przeróbkę gazów rafineryjnych pochodzących z procesów reformowania benzyn, krakingu, pirolizy itp. procesów przeróbczych [2]. Składają się głównie z propanu, butanu i izobutanu. Pod ciśnieniem par własnych w temperaturze około 293 K mieszaniny te są cieczami. Według PN-82/C-96000 gazy płynne dzieli się na trzy podgrupy:

- mieszanina A (butan techniczny),
- mieszanina B (propan-butan techniczny),
- mieszanina C (propan techniczny).

Niektóre wymagania dla tych gazów płynnych podano w tabeli 11.3.

Tabela 11.3

Wymagania dla gazów węglowodorowych (płynnych C₃–C₄) wg PN-82/C-96000 i BN-88/0543-15

Wymagania	Podgrupa		
	butan techniczny (mieszanina A)	propan-butan techniczny (mieszanina B)	propan techniczny (mieszanina C)
Wartość opałowa (kJ/kg) nie mniejsza niż	44 800	45 220	45 640
Gęstość w temperaturze 15,6 °C (Mg/m ³) nie mniejsza niż	0,564	0,500	0,495
Prężność par (MPa):			
– w temp. –15 °C nie mniejsza niż		0,049	0,20
– w temp. 40 °C nie większa niż	0,47	–	–
– w temp. 70 °C nie większa niż	1,08	2,55	3,04
Ciśnienie nominalne gazu przed aparatami gazowymi (kPa)	3,6	3,6	3,6
– dopuszczalne wahania ciśnienia (kPa)	–0,7 ÷ +0,7	–0,7 ÷ +0,8	–0,7 ÷ +0,8

11.1.2. Gaz ziemny

Gaz ziemny występuje w zewnętrznej części skorupy Ziemi, zwanej litosferą. Pochodzenie gazu ziemnego (i ropy naftowej) to jedna z trudniejszych zagadek natury. Przeważa teoria organiczna, która zakłada, że materiałem wyjściowym do powstania gazu ziemnego była substancja organiczna. W wyniku skomplikowanych procesów zachodzących w litosferze w przeciągu milionów lat, w różnych warunkach ciśnienia i temperatury substancja organiczna uległa częściowemu przeobrażeniu w węglowodory. Głównym składnikiem palnym gazu ziemnego jest metan (CH₄) i jego homologi C₃–C₄ [4].

Gaz ziemny występuje oddzielnie lub towarzyszy ropie naftowej. Może występować swobodnie, rozpuszczony w wodzie litosfery albo w ropie naftowej, bądź zaabsorbowany w skałach, bądź w węglu. Skład gazu ziemnego silnie zależy od złoża (tab. 11.4). Do gazu ziemnego zalicza się także gaz z odmetanowania kopalni (*metan kopalniany*) oraz z hydratów będących krystalicznymi połączeniami metanu, etanu, propanu izobutanu z wodą (np. CH₄ · 6H₂O, C₂H₆ · 7H₂O) [4].

Poza metanem i jego homologami gaz ziemny ma niepożądane składniki: azot, dwutlenek węgla, woda, siarkowodór i węglowodory C₃–C₇. Wymienione składniki

przed użyciem gazu muszą być usunięte. Zawartość H_2S w gazie ziemnym zależy od złoża i może być od części procenta do kilkudziesięciu procent. Azot i dwutlenek węgla zazwyczaj występują we wszystkich gazach ziemnych.

Metan kopalniany

W niektórych złożach węgla kamiennego metan jest zaabsorbowany w węglu pod dużym ciśnieniem. Udział metanu w węglu, zależny od *gazowości* złoża, jest w zakresie 0–200 m³/Mg węgla. Gaz kopalniany zawiera średnio 96% metanu, 3% azotu i 1% innych składników.

Uzyskiwany w procesie odmentanowania złoża węglowego gaz kopalniany nazywa się też metanem kopalnianym. Podczas wydobywania węgla ciśnienie w złożu ulega zmniejszeniu, co sprzyja uwalnianiu gazu. Odprowadzany ze złoża stalowymi śączkami gaz kopalniany ma znaczny udział powietrza.

Hydraty

Hydraty (wodziany) to krystaliczne złożone kompleksy molekuł powstałe w wyniku fizycznej kombinacji wody i gazów. Najbardziej rozpowszechnione są w przyrodzie hydraty metanowe $CH_4 \cdot 6H_2O$. Mają one postać lodu, dopiero po ogrzaniu wydziela się gaz. Udział metanu w hydracie jest wysoki: 164 m³ CH_4 /m³ hydratu [4].

Złoża hydratów znajdują się na stokach oceanicznych i w lądowych regionach wiecznej zmarzliny. Szacuje się, że ich zasoby w świecie są ogromne, niektórzy oceniają je na 10¹⁶ m³ metanu (dla porównania zasoby gazu ziemnego w świecie ocenia się na ponad 3·10¹⁴ m³). Ze względu na warunki klimatyczne oraz geologiczne pozyskiwanie metanu z hydratów jest obecnie nieopłacalne.

Tabela 11.4

Skład gazu ziemnego z różnych złóż (% obj.)

Złoże	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂ ⁽⁺⁾	CO ₂	H ₂ S	N ₂	He
Lubaczów	89,9	1,6	0,9	0,7	–	0,3	–	6,5	–
Tarchały	50,37	0,22	0,01	0,02	–	–	–	47,8	0,003
Nowa Sól	38,67	16,09	8,35	2,71	0,48	0,50	–	23,2	–
Daszawa	97,80	0,5	0,2	0,1	0,05	0,05	–	1,3	–
Romaszkino	47,4	21,4	14,4	4,5	3,3	0,5	–	8,6	–
Panhandle	73,2	6,1	3,2	1,6	0,6	0,3	–	14,3	0,7
Teksas	39,56	6,17	2,89	2,20	2,28	4,5	42,4	–	–
Alaska	95,5	0,05	0,01	–	–	0,01	–	0,43	–
Wyoming	28,80	6,35	3,35	2,84	3,40	42,0	1,11	4,09	–
Wenezuela	70,9	8,2	8,2	6,2	3,7	2,8	–	–	–
Kanada	71,8	–	13,9	13,94	–	0,3	–	12,4	0,6
Libia	65–75	10–20	8–10	3–4	0–1,5	–	–	0–4	–
Algieria	86,9	9,0	2,6	1,2	–	–	–	0,3	–

11.1.3. Sztuczne gazy palne

Gaz miejski (zwany także wylewnym lub świetlnym) otrzymuje się w warunkach nisko- i średniotemperaturowego wylewania węgla. Oto przykładowy skład gazu miejskiego: 55% H₂, 25% CH₄, 8% CO, 7% N₂ i O₂. Wartość opałowa gazu miejskiego wynosi ok. 17,5 MJ/m³ [5].

Gaz koksowniczy otrzymuje się metodą wysokotemperaturowego odgazowania węgla. Jego skład i właściwości są zbliżone do składu i właściwości gazu miejskiego.

Gaz z procesów wielkopiecowych ma również podobne właściwości.

Gaz ze zgazowania węgla otrzymuje się przez oddziaływanie na węgiel kamienny lub brunatny mieszaniną pary wodnej z tlenem (rzadziej z powietrzem) w zakresie 1200–2000 K (p. 8.3). Skład takiego gazu palnego zależy od zastosowanej technologii zgazowania (tab. 11.5). Ze względów gospodarczych największe znaczenie ma wytwarzanie gazu syntezowego (mieszaniny CO i H₂), ponieważ znajduje on duże zastosowanie w chemii jako surowiec do wytwarzania amoniaku i metanolu [4].

Wodór jest uważany za paliwo przyszłości, ze względu na swój „proekologiczny” charakter spalania. Wodór obecnie otrzymuje się na skalę przemysłową z metanu (ściślej z gazu ziemnego) w procesie reformingu, który polega na oddziaływaniu na gaz ziemny parą wodną w obecności katalizatora niklowego. Uzyskiwany w ten sposób wodór jest stosowany przede wszystkim w przemyśle petrochemicznym. Wodór nie występuje w przyrodzie w stanie wolnym.

Tabela 11.5

Porównanie składu surowego gazu syntezowego
otrzymywanego z różnych surowców i różnymi metodami

Surowiec wyjściowy	Węgiel		Pozostałości naftowe		Gaz ziemny
Rodzaj procesu	zgazowanie metodą		zgazowanie metodą		konwersja parą wodną
	Koppers–Totzek	Lurgi	Shell	Texaco ^{a)}	
Ciśnienie, MPa	0,105	2–3	5,4	8,5	2–35
Skład gazu surowego, % obj.					
H ₂	28,7	40,2	45,9	63,0	76,0
CO	57,0	20,6	48,6	1,8	13,0
CH ₄	0,1	10,7	0,5	0,3	2,0
C ₂ +	–	1,0	–	–	–
N ₂	1,4	0,3	0,2	0,1	–
CO ₂	12,6	26,9	4,0	34,2	9,0
H ₂ S	0,2	0,3	0,8	0,6	–
Stosunek H ₂ /CO	0,5	1,95	0,94	–	5,85

^{a)} Skład po konwersji CO z parą wodną.

11.1.4. Ważniejsze parametry gazu palnego

Do ważniejszych parametrów charakteryzujących właściwości gazu palnego zalicza się:

1. Skład gazu.
2. Ciepło spalania Q_s i wartość opałowa Q_i , MJ/m³.
3. Gęstość ρ , kg/m³ i gęstość względna d_v ($d_v = \rho_{\text{gazu}}/\rho_{\text{powietrza}}$).
4. Liczbę Wobbego W ($W = Q_s d_v^{-0,5}$).
5. Temperaturę punktu rosy i wilgoć.
6. Granice stężeniowe wybuchu, %.
7. Zapotrzebowanie powietrza do spalania.
8. Liczbę oktanową LO (określenie w p. 11.2.3).

Paliwa gazowe przeznaczone dla gospodarki komunalnej muszą ponadto spełniać wymagania co do zawartości zanieczyszczeń (jak H₂S, NH₃, Hg i pyły) oraz domieszek (jak wodór, benzen, naftalen i olej) [1]. Liczba Wobbego jest wskaźnikiem stałości właściwości użytkowych gazu. Jej wahania nie powinny przekroczyć 1,5% [3, 4]. W tabeli 11.6 podano wartości ważniejszych parametrów dla niektórych gazów palnych.

Tabela 11.6

Podstawowe własności węglowodorów gazu ziemnego

Nazwa	Masa cząsteczkowa	Gęstość	Wartość opałowa	Zapotrzebowanie powietrza	Granice wybuchowości	T_{wrtz}	Liczba oktanowa
		kg/m ³	MJ/m ³	m ³ /m ³	% gazu	°C	LO
Metan	16,05	0,716	35,8	9,5	4,7 – 14,8	– 161,6	100
Etan	30,07	1,356	64,2	16,7	3,2 – 12,5	– 88,6	104
Propan	44,09	2,004	92,7	23,8	2,5 – 9,5	– 42,1	100
i-butan	58,12	2,668	121,9	31,0	1,8 – 8,4	– 11,7	99
n-butan	58,12	2,703	122,5	31,0	1,5 – 8,4	+ 0,5	92
i-pentan	72,15	3,457	152,3	38,1	1,3 – 7,8	+ 27,8	90
n-pentan	72,15	3,457	153,1	38,1	1,3 – 6,9	+ 36,1	64
n-heksan	86,17	3,850	183,3	45,3	1,0 – 6,0	+ 68,7	62
n-heptan	100,20	4,459	217,6	52,7	1,0 – 6,0	+ 98,4	0

11.1.5. Zalety gazu jako paliwa

Paliwa gazowe cechują się wieloma zaletami, do najważniejszych należy zaliczyć:

- wysoką sprawność energetyczną wykorzystania gazu,
- brak wymagania magazynowania u użytkownika,
- zapewnienie stałości ciepła i temperatury spalania,
- łatwość regulacji płomienia gazowego,

- łatwość obsługi palenisk i kotłów gazowych i możliwość ich automatyzacji,
- prostota konstrukcji pieców gazowych,
- bezdymne spalanie i nie brak popiołu, brak emisji SO_2 , łatwość kontroli emisji NO_x ,
- znacznie mniejsze wydzielanie CO_2 niż podczas spalania węgla.

Wymienione cechy powodują, że gaz ziemny jest uważany za paliwo proekologiczne, a jego spalanie umożliwia spełnienie najsurowszych ograniczeń emisji zanieczyszczeń do powietrza atmosferycznego.

11.1.6. Zastosowanie gazu ziemnego

Gaz ziemny jest cennym nośnikiem energii oraz ważnym surowcem w technologii chemicznej. Do celów energetycznych gaz ziemny jest używany w energetyce, gospodarce komunalnej i wielu gałęziach przemysłu.

W hutnictwie:

- w piecach grzewczych,
- w piecach walcowniczych,
- w piecach kuziennych i do obróbki cieplnej.

W przemyśle materiałów budowlanych do produkcji:

- szkła,
- cementu,
- ceramiki budowlanej.

W energetyce:

- w tłokowych silnikach spalinowych,
- w turbinach gazowych,
- w ogniwach paliwowych,
- w generatorach MHD.

W technologii chemicznej przede wszystkim do wytwarzania gazu syntezowego, który służy do produkcji (w skali świata):

- amoniaku (90 mln Mg/rok),
- metanolu (20 mln Mg/rok),
- wodoru (200 mld m^3 /rok).

11.1.7. Zużycie oraz zasoby i rezerwy gazu ziemnego

Przyjmuje się, że **rezerwy** to udokumentowane zasoby, natomiast **zasoby** oznaczają zasoby łączne. Przedstawione dane odnoszą się do roku 1993 [6].

ŚWIAT

Rezerwy gazu ziemnego: 146 000 mld m^3 .

Zasoby gazu ziemnego: 338 000 mld m^3 .

Biorąc pod uwagę światowe roczne zużycie gazu ziemnego (w 1992 r.), wynoszące **2106 mld m³**, otrzymuje się wskaźnik wystarczalności określony w stosunku do rezerw na **63 lata** [6].

Geograficzny rozkład rezerw gazu ziemnego w świecie przedstawia się następująco (w mld m³, w 1993 r.):

Rosja, Europa Wsch. – 56 738,
 Środk.-Wsch. – 44 809,
 Afryka – 9 785,
 Azja i Oceania – 13 328,
 Płn. Ameryka – 7 306,
 Płd. Ameryka – 7 763,
 Europa Zach. – 8 295.

POLSKA

Rezerwy gazu ziemnego: 153 mld m³.

Zasoby gazu ziemnego: 605 mld m³.

Zużycie i wydobycie gazu ziemnego w Polsce (w 2002 r., wg. [28]):

Roczne zużycie gazu ziemnego w Polsce:

– gazu ziemnego wysokometanowego:	ok. 10,3 mld m ³
– gazu ziemnego zaazotowanego:	ok. 3,3 mld m ³

Roczne wydobycie gazu ziemnego w Polsce:

– gazu ziemnego wysokometanowego:	ok. 2 mld m ³
– gazu ziemnego zaazotowanego:	ok. 3 mld m ³

Roczny import gazu ziemnego:	ok. 7,8 mld m ³ .
------------------------------	------------------------------

– w tym z „odmetanowania” kopalni:	ok. 0,24 mld m ³
------------------------------------	-----------------------------

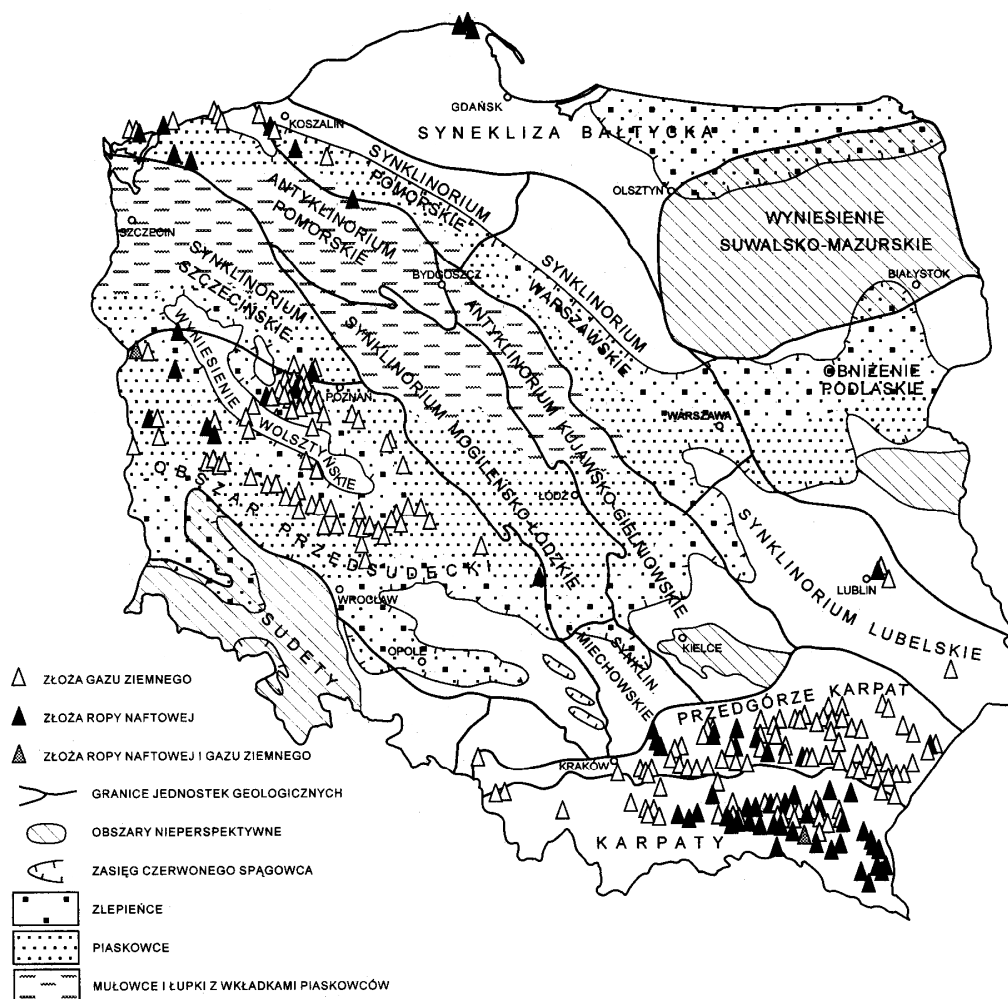
Udokumentowane **rezerwy gazu ziemnego** na obszarze Polski wynoszą (w mld m³): Karpaty 1,5, Przedgórze Karpat 69,1, Niż Polski 82,5 (razem 153,1). Niestety, gaz ziemny z Niżu Polskiego (54% udziału) ma znaczną zawartość azotu i siarkowodoru, może zawierać także 0,4% helu. Oszacowania dotyczące zasobów są następujące (w mld m³): Karpaty 21, Przedgórze Karpat 128, Niecka Mielechowska 4, Niż Polski 453 (razem 605). Na rysunku 11.1 przedstawiono złoża gazu ziemnego w Polsce [7].

11.2. Paliwa ciekłe

Paliwa ciekłe dzieli się na:

- naturalne (ropa naftowa i jej pochodne, oleje łupkowe, smoła łupkowa),
- sztuczne (alkohole, paliwa z upłynniania węgla, oleje roślinne).

Surowcem do wytwarzania paliw ciekłych są także łupki olejowe i smołowe oraz piaski olejowe. Zalicza się je do paliw stałych i mogą być spalane jako paliwa stałe.



Rys. 11.1. ZłoŜa gazu ziemnego i ropy naftowej w Polsce

11.2.1. Ropa naftowa

Ropa naftowa jest jedynym naturalnym paliwem ciekłym. Jej pochodzenie nie jest ciągle całkowicie poznane. Najwięcej argumentów przemawia za jej organiczną genezą, ale istnieją wątpliwości co do materiału wyjściowego. Najprawdopodobniej był on głównie pochodzenia roślinnego (celuloza, węglowodany, proteiny, lignina, lipidy) [8]. Głównym argumentem za organicznym pochodzeniem ropy naftowej jest fakt, że złoŜa ropy naftowej związane są w 99,9% ze skałami osadowymi, które w duŹej mierze powstały ze szczątków obumarłych organizmów roślinnych i zwierzęcych [9].

Substancja organiczna w przeciągu milionów lat w warunkach zmiennej temperatury i ciśnienia, w wyniku oddziaływania naturalnych katalizatorów, uległa skomplikowanym przemianom biochemicznym, dając początek tzw. naftydom. Ponad połowa złóż ropy naftowej pochodzi z trzeciorzędu (sprzed 1–60 mln lat) [8]. Istnieją także hipotezy o nieorganicznym pochodzeniu, lecz nie są tak dobrze uzasadnione jak hipoteza o pochodzeniu organicznym.

11.2.1.1. Skład ropy naftowej

Ropa naftowa to mieszanina około 3000 węglowodorów z niewielkim udziałem części mineralnych. Podstawowe węglowodory wchodzące w skład pięciu głównych grup to: **parafiny**, **olefiny**, **nafteny** i **węglowodory aromatyczne**. W celu scharakteryzowania ropy naftowej stosuje się wiele rodzajów analiz. Do najważniejszych należą analizy dające składy:

- frakcyjny (udział różnych frakcji różniących się temperaturą wrzenia),
- chemiczny (udział poszczególnych grup węglowodorów),
- elementarny (udział poszczególnych pierwiastków).

Skład frakcyjny ropy naftowej

Skład frakcyjny otrzymuje się przez destylację ropy naftowej. W zależności od temperatury wrzenia uzyskuje się następujące frakcje:

- lekka benzyna: 313–433 K,
- ciężka benzyna (ligroina): 433–473 K,
- nafta: 473–590 K,
- olej napędowy: 590–633 K,
- lekki destylat próżniowy: 633–813 K,
- ciężki destylat próżniowy: powyżej 813 K.

Skład chemiczny ropy naftowej

Skład chemiczny wyraża udział składników węglowodorowych oraz związków heteroorganicznych w ropie naftowej:

- **węglowodory parafinowe** są to węglowodory nasycone (C_nH_{2n+2}) występujące we wszystkich frakcjach ropy naftowej, przy czym zawartość tych węglowodorów maleje ze wzrostem temperatury wrzenia frakcji,
- **węglowodory naftenowe** są to nasycone węglowodory cykliczne (C_nH_{2n}) o pierścieniowym układzie atomów węgla i wodoru, występują w dużych ilościach w olejach ciężkich,
- **węglowodory aromatyczne** – z tej grupy węglowodorów w ropie występują głównie benzen, naftalen, antracen i fenantren oraz ich homologi, przy czym zawartość węglowodorów aromatycznych w większości rop jest znacznie mniejsza niż węglowodorów parafinowych i naftenowych, na przykład 10–15% w benzynach i 30–40%

we frakcjach o wyższej temperaturze wrzenia, bywają jednak złoża, w których ropa ma zawartość węglowodorów aromatycznych 50–70% [8],

– **węglowodory olefinowe** występują w niewielkich ilościach w ropie naftowej, spotykane są raczej w produktach przeróbki ropy, są to penten, okten itd.,

– **związki heteroorganiczne** są to związki siarki (merkaptany, siarczki dwusiarczki i inne), azotu (głównie pirydyna i jej pochodne oraz aminy), tlenu (kwasy karboksylowe i ich estry, fenole, alkohole, ketony), a ponadto aminokwasy, tiazole i inne.

Skład elementarny ropy naftowej

Udział pięciu podstawowych pierwiastków w ropie naftowej podano w tabeli 11.7. Bywają gatunki ropy, w których udział niektórych pierwiastków wykracza poza wymienione zakresy. Zdarza się na przykład ropa zawierająca ponad 9% siarki [9].

Inne pierwiastki w ropie, jak wanad, nikiel, żelazo, mangan, kobalt, fosfor, oraz mikroelementy występują w stężeniu rzędu wartości 10^{-3} – $10^{-5}\%$.

Tabela 11.7

Skład elementarny ropy naftowej

Pierwiastek	Udział, % wag.	Pierwiastek	Udział, % wag.
Węgiel	83–87	Azot	0,01–1,2
Wodór	12–14	Tlen	0,05–4
Siarka	0,01–8		

11.2.1.2. Klasyfikacja gatunków ropy naftowej

Nie ma jednolitej klasyfikacji gatunków ropy naftowej. Zależnie od stosowanych kryteriów istnieją różne systemy klasyfikacyjne. Najprostsze systemy klasyfikacyjne opierają się na łatwo mierzalnych właściwościach ropy: gęstość, zawartość siarki, zawartość substancji żywiczno-asfaltenowych, zawartość parafiny oraz frakcji „lekkich” [8]. Oto kilka przykładów klasyfikacji gatunków ropy naftowej:

a) ze względu na zawartość siarki ropę dzielimy na: niskosiarkową ($S < 0,5\%$), siarkową ($S = 0,5$ – 2%) i wysokosiarkową ($S > 2\%$),

b) ze względu na gęstość wyróżnia się ropę: lekką ($\rho < 0,87 \text{ kg/m}^3$), średnią ($\rho = 0,87$ – $0,91 \text{ kg/m}^3$) i ciężką ($\rho > 0,91 \text{ kg/m}^3$),

c) ze względu na zawartość parafiny ropę dzieli się na: niskoparafinową (zaw. parafiny $< 5\%$), parafinową (zaw. parafiny 5 – 10%) i wysokoparafinową (zaw. parafiny $> 10\%$) [9].

Inne systemy klasyfikacji gatunków ropy naftowej opierają się na zawartości w ropie węglowodorów z poszczególnych grup, przykładem jest podana w tabeli 11.8 klasyfikacja według Sachanena [8].

Klasyfikacja ropy według Sachanena

Klasa ropy	Skład ropy naftowej
Parafinowa	Zawartość węglowodorów parafinowych ponad 75%
Naftenowa	Zawartość węglowodorów naftenowych ponad 70%
Aromatyczna	Zawartość węglowodorów aromatycznych ponad 50%
Asfaltowa	Zawartość żywic i asfaltów ponad 60%
Parafinowo-naftenowa	Zawartość węglowodorów parafinowych 60–70% i węglowodorów naftenowych ponad 20%
Parafinowo-naftenowo-aromatyczna	Zawartość węglowodorów parafinowych, naftenowych i aromatycznych w przybliżeniu jednakowe
Naftenowo-aromatyczna	Zawartość węglowodorów naftenowych lub aromatycznych ponad 35%
Naftenowo-aromatyczno-asfaltowa	Zawartość węglowodorów naftenowych, aromatycznych lub związków żywiczno-asfaltowych ponad 25%
Aromatyczno-asfaltowa	Zawartość węglowodorów aromatycznych lub związków żywiczno-asfaltowych ponad 35%

11.2.1.3. Ważniejsze procesy przeróbki ropy naftowej

Ropa naftowa poddana jest wielu procesom przeróbki w rafineriach. W wyniku otrzymuje się różne produkty naftowe [9]:

- gaz płynny,
- paliwa silnikowe (benzyny, oleje napędowe, paliwa odrzutowe - nafta),
- oleje opałowe,
- stałe węglowodory naftowe (parafiny, cerezyny, wazeliny),
- asfalty drogowe i przemysłowe,
- surowce węglowodorowe do syntez organicznych.

Ponad 90% ropy naftowej przerabia się na benzyny, oleje i asfalty. Jej przetwórstwo opiera się na takich dziedzinach nauki i techniki, jak: inżynieria procesowa, kinetyka chemiczna i kataliza. Najważniejsze procesy przetwarzania ropy naftowej to: destylacja, rektyfikacja, kraking, reforming, hydrokraking, piroliza, polimeryzacja i alkiłowanie oraz hydrrafrinacja i hydroodsiarczanie.

Destylacja polega na rozdzieleniu ropy naftowej na frakcje wrzące w różnym zakresie temperatury, w dwóch etapach: „pod ciśnieniem atmosferycznym” i w próżni. Począwszy od najniższych temperatur (< 20 °C), najpierw oddzielają się węglowodory w zakresie wrzenia gazu suchego, mokrego, benzyny, nafty, oleju napędowego, destylatu próżniowego (**mazutu**) i pozostałości próżniowej (**gudronu**). Gudron jest surowcem do produkcji asfaltów.

Kraking katalityczny to rozkład ciężkich frakcji ropy na lżejsze frakcje pod działaniem katalizatora w warunkach: temperatura 470–530 °C i ciśnienie 70–370 kPa. W rezultacie ciężkie oleje ulegają rozkładowi, dając bardziej pożądane paliwo, jak benzyna.

Reforming katalityczny polega na katalitycznym przetwarzaniu benzyny niskooktanowej na wysokooktanową w obecności katalizatora pod ciśnieniem wodoru w warunkach: temperatura 470–530 °C i ciśnienie 0,7–3,0 MPa.

Hydrokraking polega na katalitycznej przeróbce ciężkich frakcji naftowych oraz mazutu i gudronu pod ciśnieniem wodoru na lżejsze paliwa (benzyna, nafta, oleje napędowe) w warunkach: temperatura 160–240 °C i ciśnienie 5–20 MPa.

Piroliza polega na rozkładzie ciężkich frakcji ropy naftowej w obecności pary wodnej w temperaturze 650–750 °C, na popirolityczną benzynę, olej i smołę.

Hydrowerfinacja polega na poprawie jakości frakcji benzynowych, naftowych i olejowych w procesie uwodornienia węglowodorów pod działaniem katalizatora. Hydrowerfinację prowadzi się w warunkach: temperatura 250–420 °C i ciśnienie 2–5 MPa.

11.2.1.4. Paliwa ciekłe otrzymywane z ropy naftowej i ich właściwości

Ze względu na różnorodność urządzeń i maszyn, w których stosowane są paliwa ciekłe, opracowano różne typy paliw ciekłych z ropy naftowej. Do najważniejszych należą: benzyna, nafta, oleje napędowe i opałowe (tab. 11.9).

Tabela 11.9

Podział paliw płynnych

Nazwa		Wartość opałowa kJ/kg	Zastosowanie
Benzyna	lotnicza	42 900–46 500	do tłokowych silników spalinowych z zapłonem iskrowym w lotnictwie
	samochodowa	42 900–46 500	do tłokowych silników spalinowych z zapłonem iskrowym w motoryzacji oraz w innych maszynach i urządzeniach
	traktorowa	43 500–45 250	do tłokowych silników spalinowych z zapłonem iskrowym w traktorach i innych maszynach rolniczych
Nafta	lotnicza	42 400–45 700	do turbinowych silników spalinowych w lotnictwie
Oleje	napędowe	41 800–42 750	do tłokowych silników spalinowych z zapłonem samoczynnym w motoryzacji oraz w energetycznych turbinach gazowych
	opałowe	39 400–39 800	do palników olejowych w urządzeniach grzewczych, energetycznych i przemysłowych

Jako paliwo płynne do silników spalinowych z zapłonem iskrowym stosuje się różne rodzaje benzyny, będące lekkimi frakcjami ropy naftowej, które destylują do temperatury około 470 K. W silnikach z zapłonem samoczynnym używa się paliw o niższej temperaturze zapłonu, jakimi są oleje napędowe, będące frakcjami ropy naftowej, destylującej w temperaturze 590–633 K.

Do celów energetycznych stosuje się oleje napędowe i opałowe. Oleje napędowe stosuje się do zasilania turbin gazowych i mniejszych urządzeń grzewczych. W Polsce oleje opałowe są używane jako paliwa podstawowe w różnego typu kotłach o mniejszej wydajności oraz jako paliwo rozpałkowe w kotłach energetycznych.

Oleje opałowe to pozostałość po destylacji ropy naftowej lub mieszaniny pozostałości ropy z frakcjami olejowymi lub frakcje olejowe otrzymywane przez destylację ropy naftowej [10]. Według PN-76/C-96024 rozróżnia się 3 rodzaje olejów opałowych oznaczane cyframi 1, 2 i 3. Niektóre wymagania dla nich podano w tabeli 11.10.

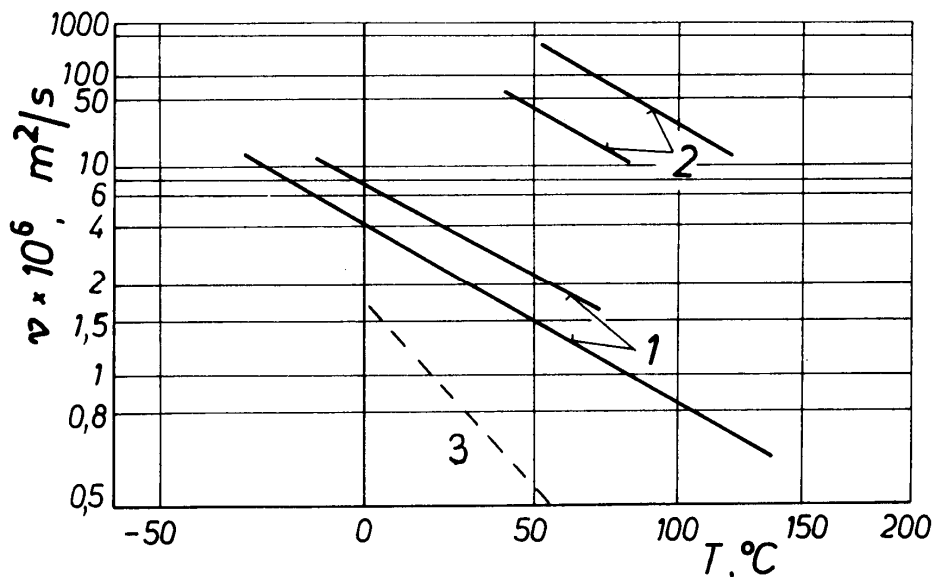
Jedną z najważniejszych cech paliw płynnych jest lepkość, której miarą jest współczynnik lepkości kinematycznej (zwykle podawany dla olejów w m^2/s lub $\text{cSt} = 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$). Lepkość zależy przede wszystkim od udziału poszczególnych grup węglowodorów oraz temperatury [11]. Wpływ lepkości paliwa ciekłego na działanie systemu spalania objawia się głównie podczas pompowania paliwa (im większa lepkość, tym większe opory hydrauliczne i większe zapotrzebowanie na moc pompowania) i w rozpylaniu paliwa (większa lepkość wymaga większego ciśnienia rozpylania).

Ciężkie oleje opałowe (3) mają dużą lepkość, co powoduje, że do transportu i rozpylania wymagają **podgrzania** do temperatury w zakresie **65–90 °C**, ponieważ wraz ze wzrostem temperatury następuje szybki spadek lepkości oleju (rys. 11.2). Konieczność podgrzewania oleju opałowego przed użyciem wymaga dość skomplikowanej i kosztownej instalacji, w której podgrzany olej musi stale krążyć w zamkniętym obiegu. Zwykle do ogrzewania oleju stosuje się parę wodną. Instalacja olejowa zawiera odpowiedni wymiennik ciepła, pompę olejową, filtry, odстойniki, zawory, manometry i reduktory.

Tabela 11.10

Niektóre właściwości olejów opałowych z ropy naftowej (wg. PN-76/C-96024)

Wymagania	Rodzaje		
	1	2	3
Lepkość, nie więcej niż: w temp. 50 °C, cSt ($10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$) w temp. 80 °C, cSt	92 –	– 59	– 122
Pozostałość po spopieleniu (%), nie więcej niż	0,1	0,15	0,20
Zawartość siarki (%), nie więcej niż	0,5–2,0	0,5–2,5	0,5–3,0
Zawartość stałych ciał obcych (%), nie więcej niż	0,5	0,5	0,5
Zawartość wody (%), nie więcej niż	1,0	1,0	1,0
Temperatura zapłonu (°C), nie niższa niż	70	–	–
Wartość opałowa, kJ/kg	41 300	39 900	39 700



Rys. 11.2. Wpływ temperatury na lepkość oleju: 1 – napędowego, 2 – opałowego, 3 – woda

Do rozruchu kotłów energetycznych stosuje się oleje ciężkie: **mazut** lub **gudron**. Mazut to ciężka frakcja destylacji ropy naftowej pod ciśnieniem atmosferycznym, a gudron to pozostałość po destylacji próżniowej. Wymagane parametry mazutu do kotłów pyłowych OP-650b przedstawiają się następująco:

- dolna wartość opałowa: 39380 kJ/kg,
- minimalna temperatura zapłonu: 438 K (165 °C),
- maksymalna temperatura krzepnięcia: 303 K (30 °C),
- lepkość w temperaturze 353 K (30 °C): 110 cSt,
- maksymalna temperatura podgrzania oleju: 363–398 K (90–125 °C),
- maksymalna zawartość siarki: 3%,
- maksymalna pozostałość po spalaniu: 0,3%,
- maksymalna zawartość wody: 1,5%,
- maksymalna zawartość ciał stałych: 0,5%.

W urządzeniach grzewczych mniejszej mocy, na przykład w kotłach domowych, komunalnych, a nawet w przemysłowych, podgrzewanie oleju bardzo skomplikowałoby instalację paliwową i zwiększało jej koszt, dlatego w takich kotłach spala się **lekkie oleje opałowe**, które nie wymagają podgrzewania w celu dobrego rozpylania. Właściwości lekkich olejów opałowych są bardzo zbliżone do olejów napędowych. W tabeli 11.11 przedstawiono właściwości lekkiego oleju opałowego stosowanego powszechnie do domowych i komunalnych urządzeń grzewczych typu EL [3].

11.2.2. Sztuczne paliwa ciekłe

11.2.2.1. Olej opałowy ze smoły

Oleje opałowe otrzymuje się z surowej smoły koksowniczej, gazowniczej, generatorowej lub wylewnej z węgla kamiennego [13]. Smoła koksownicza powstaje w procesie koksowania węgla w bateriach koksowniczych w temperaturze do 1000 °C. Uzyskuje się ją przez oczyszczanie gazu koksowniczego. Olej opałowy uzyskuje się jako jedną z frakcji destylacji smoły. Tworzą go głównie węglowodory aromatyczne.

Tabela 11.11

Właściwości lekkiego oleju opałowego EL

Wymagania	Wartości
Wartość opałowa, nie mniej niż	42,0 MJ/kg
Gęstość w temperaturze 15 °C, nie więcej niż	0,860 kg/l
Punkt zapłonu w kolbie zamkniętej, nie mniej niż	55 °C
Lepkość kinetyczna w temperaturze 20 °C, nie więcej niż	6,0 cSt
Temperatura krzepnięcia, nie więcej niż	–6 °C
Zawartość wody, w % mas., nie więcej niż	0,05
Pozostałość po spopieleniu, w % mas., nie więcej niż	0,01
Zawartość siarki, w % mas., nie więcej niż	0,20
Pozostałość koksu wg Conradsona, w % mas., nie więcej niż	0,1
Zawartość wytrąceń, w % mas., nie więcej niż	0,05

Oleje opałowe wytwarzane ze smoły znalazły zastosowanie do opalania pieców przemysłowych (np. w piecach martenowskich lub obrotowych piecach do wypalania klinkieru). W tabeli 11.12 przedstawiono niektóre właściwości tych olejów.

Tabela 11.12

Niektóre właściwości olejów opałowych ze smoły

Wymagania	Gatunki	
	I	II
Gęstość, kg/m ³	0,96–1,09	0,96–1,12
Zawartość wody (%), mniej niż	1	1
Zawartość popiołu (%), mniej niż	0,05	0,5
Temperatura zapłonu (wg Markussona) (°C), nie niższa niż	70	65
Wartość opałowa (kJ/kg), nie niższa niż	35 600 (ok. 8500, kcal/kg)	33 500 (ok. 8000, kcal/kg)

11.2.2.2. Alkohole

Alkohole nie są dobrymi paliwami z powodu znacznej zawartości tlenu (na przykład połowę masy cząsteczkowej metanolu CH_3OH stanowi tlen) i małej wartości opałowej. Mimo tych wad obserwuje się wzrost zainteresowania alkoholami: metylowym i etylowym jako silnikowymi paliwami zastępczymi w stosunku do węglowodorów. Zwłaszcza metanol jest widziany jako substytut benzyny lub oleju napędowego, ponieważ można go produkować na skalę przemysłową z takich surowców jak: gaz ziemny, węgiel, drewno i odpady [14]. Etanol jest wytwarzany z biomasy przez fermentację i destylację.

Ważnym argumentem dla zastosowania etanolu lub metanolu jako paliwa silnikowego jest mniejsza emisja HC i NO_x w wyniku spalania, niż podczas spalania benzyny lub oleju napędowego. Już 10% dodatek metanolu lub etanolu do benzyny wydatnie zmniejsza emisję HC i NO_x z silnika spalinowego [14]. Przyczyną małej emisji NO_x podczas spalania alkoholi jest ich duża wartość ciepła parowania, która obniża temperaturę płomienia. Pod względem ekologicznym metanol, który jest trucizną, też nie jest pozbawiony wad: podczas spalania metanolu emitowane są aldehydy, wśród których jest trujący formaldehyd. Znacznie mniejszą emisją aldehydów podczas spalania charakteryzuje się etanol, ale jest droższy od metanolu.

Zaletą etanolu i metanolu jako paliwa silnikowego jest większa niż benzyny odporność na spalanie stukowe (wartości liczby oktanowej w tab. 11.13). Istotną wadą jest duża higroskopijność alkoholi utrudniająca ich przechowywanie. Kłopotliwą cechą metanolu jest jego trudny zapłon w niskiej temperaturze. Alkohole cechują się małą wartością liczby cetanowej (tab. 11.13), co praktycznie uniemożliwia ich bezpośrednie zastosowanie w silnikach z zapłonem samoczynnym.

Metanol jest uważany za wartościowe paliwo do turbin gazowych. Jego najważniejsze zalety jako paliwa turbinowego to: brak popiołu, brak tendencji do tworzenia sadzy i mniejsza niż w przypadku paliw węglowodorowych emisja NO_x .

Tabela 11.13

Niektóre właściwości alkoholi

Właściwości	Metanol	Etanol
Chemiczna formuła	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Wartość opałowa, kJ/kg	19 500	26 800
Ciepło spalania, kJ/kg	22 700	29 700
Temperatura płomienia, K	2185	2235
Zapotrzebowanie powietrza do spalania, kg/kg	6,45	9,01
Lepkość w temp. 293 K, cSt	0,75	1,51
Liczba oktanowa (<i>LO</i>)	96	94

11.2.2.3. Oleje roślinne

Oleje roślinne przez setki lat były używane do ogrzewania oraz oświetlania. Obecnie istnieje duże zainteresowanie zastosowaniem paliw roślinnych do zasilania silników spalinowych o zapłonie samoczynnym. Do takich paliw można zaliczyć oleje: rzepakowy, słonecznikowy, sojowy, palmowy i ich estry. To zainteresowanie datuje się niemal od lat 70., ale w ostatnich 20 latach najważniejszą jego przyczyną jest potrzeba ograniczenia emisji toksycznych składników spalin przez silniki autobusów i samochodów ciężarowych.

Do najważniejszych zalet olejów roślinnych jako paliw silnikowych należą: mała zawartość siarki (tab. 11.14) oraz niewielka skłonność do dymienia [15]. Inny ważny aspekt zastosowania oleju roślinnego jako paliwa to fakt, że podczas jego spalania powstaje tyle CO_2 , ile jest pobierane z powietrza podczas wytwarzania oleju. Oznacza to, że spalając oleje roślinne nie powiększa się efektu cieplarnianego.

Oleje roślinne są glicerydami (glicerynowymi estrami nienasyconych kwasów tłuszczowych) i uzyskuje się je w procesie hydraulicznego wyciskania nasion roślin [15]. Znacznym utrudnieniem w zastosowaniu olejów roślinnych jako paliw silnikowych jest ich duża lepkość i termiczna niestabilność uniemożliwiająca ich bezpośrednie użycie we współczesnych tłokowych silnikach z zapłonem samoczynnym. Sposobem zmniejszenia lepkości olejów roślinnych jest ich *estryfikacja*. W wyniku tego procesu otrzymuje się estrowe pochodne olejów roślinnych o właściwościach zbliżonych do właściwości olejów napędowych. Na przykład estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego otrzymuje się w procesie alkoholizy estrów [15]. Porównanie wybranych właściwości „oleju napędowego miejskiego” ONM, oleju rzepakowego OR i estru metylowego oleju rzepakowego ROKMET przedstawiono w tabeli 11.14.

Tabela 11.14

Niektóre właściwości oleju rzepakowego i estru metylowego

Właściwość	Rodzaj paliwa		
	ONM	olej rzepakowy	ROKMET
Gęstość w temp. 20 °C, g/cm^3	0,817	0,914	0,882
Lepkość w temp. 40 °C, mm^2/s	1,83	34,6	4,61
Liczba cetanowa (<i>LC</i>)	51,7	49	52
Temperatura zapłonu, °C	67	200	130
Temperatura krzepnięcia, °C	- 15		- 33
Zawartość siarki, %	0,15-0,5		ślady
Wartość opałowa, MJ/kg	≈ 42	37,7	36,7

11.2.3. Ważniejsze parametry paliw ciekłych

Do najważniejszych właściwości charakteryzujących paliwa ciekłe należą:

1. Skład paliwa.
2. Ciepło spalania Q_s i wartość opałowa Q_i (MJ/kg).
3. Gęstość ρ (kg/m³).
4. Lepkość ν (jest miarą oporu, jaki stawia płyn przekształceniu postaciowemu. Do oznaczania lepkości paliw stosuje się kinematyczny współczynnik lepkości ν (m²/s), w użyciu są też mniejsze jednostki: cSt = mm²/s).
5. Temperatura zapłonu (jest minimalną temperaturą cieczy, w której następuje zapalenie par cieczy od zewnętrznego płomienia).
6. Temperatura krzepnięcia.
7. Ciepło parowania (J/kg).
8. Zawartość popiołu.
9. Zawartość siarki.
10. Liczba oktanowa, która jest miarą odporności paliw do tłokowych silników spalinowych na spalania stukowe.

Są dwie liczby oktanowe: *RON* (ang. *Research Octane Number*) i *MON* (ang. *Motor Octane Number*), wyznacza się je przez porównanie spalania danego paliwa w specjalnym silniku o zapłonie iskrowym ze spalaniem paliwa wzorcowego w nieco różnych warunkach. Paliwem wzorcowym jest mieszanina izooktanu i *n*-heptanu. Izooktan ma *MON* = 100, natomiast *n*-heptan ma *MON* = 0. *MON* mieszaniny jest równe objętościowemu udziałowi izooktanu.

11. Liczba cetanowa *LC*, która jest miarą zdolności paliwa do tłokowych silników z zapłonem samoczynnym do samozapłonu.

Określa się ją przez porównanie *LC* danego paliwa z *LC* wzorcowego paliwa, którym jest mieszanina cetanu i metylonaftalenu. Cetan ma *LC* = 100, a α -metylonaftalen ma *LC* = 0. Udział objętościowy cetanu w mieszaninie jest równy jej *LC*.

11.2.4. Zużycie oraz zasoby ropy naftowej

ŚWIAT

Światowe rezerwy ropy naftowej ocenia się na 137, a zasoby na 370 mld Mg. Przy obecnym poziomie światowego wydobycia naftowej wystarczy jej na 44 lata.

POLSKA (2002 r. wg. [28])

Zasoby ropy naftowej ocenia się na:	12 mln Mg.
Roczne wydobycie ropy naftowej:	728 tys. Mg.
Import ropy naftowej:	18 mln Mg.
Import benzyn silnikowych:	0,627 mln Mg.
Import oleju napędowego:	968 tys. Mg.

11.3. Węgiel

Węgiel należy do najważniejszych pierwiastków w przyrodzie, ponieważ na jego bazie rozwinęło się życie. Występuje w małych ilościach w stanie wolnym, w postaci diamentu i grafitu, które są jego odmianami alotropowymi. Węgiel przede wszystkim jednak występuje w związkach: nieorganicznych (w węglanach – CaCO_3 , MgCO_3 , FeCO_2 i innych, węglkach, jak SiC , CaC_2 , Fe_3C i CS_2), w dwutlenku węgla oraz w związkach organicznych będących połączeniami węgla i wodoru [16]. Do tych ostatnich należą paliwa kopalne: gaz ziemny, ropa naftowa, węgiel oraz biomasa. W języku polskim tę samą nazwę *węgiel* ma pierwiastek oraz kopalne paliwo; warto wiedzieć, że w literaturze anglojęzycznej stosuje się odpowiednio nazwy: *carbon* i *coal*.

Węgiel był prawdopodobnie znany już w Chinach na kilkaset lat p.n.e. W Europie początek kopalnictwa węgla datuje się na XII w., ale jego rozwój nastąpił w XVII w., wraz z rozwojem hutnictwa żelaza. W Polsce przemysłowe zastosowanie węgla rozpoczęło się w drugiej połowie XVII w. na Górnym i Dolnym Śląsku. Dynamiczny wzrost liczby kopalń w XIX w. był związany z rozwojem kolejnictwa, metalurgii i elektryfikacji w tych regionach. Rozpowszechnienie maszyn parowych w XIX w. przyczyniło się do gwałtownego wzrostu zapotrzebowania na węgiel i rozwoju ośrodków przemysłowych w pobliżu złóż węgla (np. Niemcy – Zagłębie Ruhry i Saary, Anglia – Yorkshire, Francja – Region Północny i Lotaryngia, USA – Wirginia, Pensylwania, Ohio, Kentucky, Polska – Górny Śląsk) [16].

11.3.1. Pochodzenie węgla

Węgiel należy do palnych skał osadowych pochodzenia organicznego (biolitów) [16]. Tworzenie się złóż węglowych było procesem zależnym od wielu czynników, wśród których do najważniejszych należą: materiał roślinny, temperatura, wilgotność, ciśnienie i rodzaje mikroorganizmów. Ważne znaczenie dla struktury materii węglowej miał czas, ponieważ proces ten trwał miliony lat (tab. 11.15).

Proces uwęglania materiału roślinnego umownie dzieli się na dwa etapy: biochemiczny i geochemiczny. Etap biochemiczny polegał na rozkładzie substancji roślinnej przez mikroorganizmy, głównie bakterie i grzyby. Rozkładowi ulegały kolejno: węglowodany, celuloza, lignina, kora, żywice, woski. Proces rozkładu materii organicznej prowadził do usunięcia składników lotnych i wzbogacenia jej w pierwiastek węgiel [16]

wyjściowy materiał roślinny → torf → węgiel brunatny
faza biochemiczna

węgiel brunatny → węgiel kamienny → antracyt
faza geochemiczna

Tabela 11.15

Okresy powstawania węgla

Rodzaj węgla	Okres powstawania
Węgiel kamienny	przed 300–200 mln lat
Węgiel brunatny	przed 100 mln lat
Lignity	przed 70–2 mln lat
Torf	od 2 mln lat do teraz

Po pokryciu torfowiska warstwą osadów i zalaniu go wodą procesy biochemiczne ustawały, zaczynał się natomiast etap geochemiczny przekształcania torfu w węgiel kamienny, którego przejściowym etapem był węgiel brunatny. Procesowi geotermicznemu sprzyjało zwiększające się w złożu ciśnienie i temperatura. Im pokład zalegał głębiej pod powierzchnią, im dłużej był wystawiany na wysoką temperaturę i ciśnienie, tym większy stopień metamorfizmu [17].

11.3.2. Petrografia węgla

Węgiel ma złożoną strukturę, wynikającą ze zróżnicowania prasubstancji roślinnej i jej metamorfizmu. W systematyzowaniu struktury węgla pomocna jest petrografia, nauka zajmująca się opisem skał i wyjaśnieniem ich pochodzenia.

W węglach humulusowych już gołym okiem można rozróżnić odmiany materiału: błyszczącego, matowego, włóknistego i substancji mineralnej, są to **litotypy**, nazywane odpowiednio: witynem, klarynem, durynem i fuzynem. Pod mikroskopem rozróżnia się jednorodne mikroskopowe składniki węgla – **mikrolitotypy**. Podstawowymi składnikami petrograficznymi węgla są **macerały**, charakteryzujące się jednorodnością oraz jednakową zdolnością odbicia światła.

Na potrzeby technologii występujące w węglu kamiennym macerały dzieli się na grupę **witrynit**, grupę **egzynitu** i grupę **inertynitu** [16]. Materiały należące do tych grup, chociaż pochodzące z tego samego węgla, różnią się składem elementarnym i zdolnością refleksyjną. W węglu kamiennym dominuje grupa witynit, która charakteryzuje się dobrymi właściwościami koksowniczymi. Grupa egzynitu odznacza się dużą plastycznością podczas koksowania i największą zdolnością do wydzielania składników gazowych i ciekłych podczas termicznego rozkładu. Grupa inertynitu nie wykazuje właściwości koksujących i charakteryzuje się małą reaktywnością chemiczną [16]. W tabeli 11.16, przedstawiającej systematykę petrograficzną węgla kamiennych, ukazano związki między wymienionymi typami petrograficznymi. We współczesnej petrografii węgla kamiennego występuje dążność do coraz bardziej subtelnej zróżnicowania macerałów, do dzielenia ich na submacerały, odmiany macerałów i kryptomacerały [17].

Petrografia węgla brunatnego jest mniej rozwinięta. Węgla te zawdzięczają pochodzenie wyższym gatunkom roślin, przede wszystkim drzewom iglastym i liściastym. Ich uwęglenie zależy przede wszystkim od ciśnienia i temperatury metamorfozy. Na przykład występowanie twardych węgla brunatnych wskazuje na duże ciśnienie (100–150 MPa) i zwiększoną temperaturę (ponad 50 °C) w złożu. W polskich

węglach brunatnych wyróżniono trzy grupy macerałów: huminit, liptynit i inertynit. Dominującą grupą macerałów jest huminit z podgrupami humodetrynit i humotelinitu w węglach ksytytowych.

Petrografia węgla ma także zastosowanie w technologii węgla. Skład petrograficzny węgla jest ważny w procesach spalania, zgazowania, upłynniania, koksowania i wytlewania. W wymienionych procesach technologicznych ważny jest stopień uwęglenia, rozmieszczenie składników petrograficznych oraz rodzaj substancji mineralnej. Rodzaj macerałów istotnie wpływa na wydajność i skład otrzymywanych produktów stałych, ciekłych i gazowych [18]. Odmiany petrograficzne różnią się twardością, gęstością, składem i rozmieszczeniem substancji mineralnej, co ma istotny wpływ na obróbkę mechaniczną węgla. Wyniki badań petrograficznych węgla są wykorzystywane w klasyfikacji ziarnowej, rozdrabnianiu i wzbogacaniu węgla [18].

11.3.3. Chemiczna struktura węgla

Struktura chemiczna węgla jest bardzo złożona, nie więc dziwnego, że jest przedmiotem badań naukowych od co najmniej od pół wieku.

Węgiel składa się z **substancji organicznej**, **substancji mineralnej** i **wody** (wilgoci). Substancja mineralna i wilgoć stanowią bezużyteczny balast. Udział tych głównych składników węgla zmienia się w szerokim zakresie, zależnie od typu węgla, warunków hydrogeologicznych i innych czynników. **Substancja organiczna** (palna) zbudowana jest głównie z pierwiastków: C, H, O, S, N i P. Udział innych pierwiastków jest śladowy. Podstawowym pierwiastkiem jest węgiel, którego atomy tworzą szkielet substancji organicznej. Inne pierwiastki występujące w substancji organicznej węgla są wbudowane w ten szkielet.

Strukturę chemiczną węgla rozumie się jako przestrzenne rozmieszczenie atomów oraz rodzaj wiązań między atomami tworzącymi substancję palną [16]. Cząsteczkową strukturę substancji palnej stanowi przestrzenny polimer o nieregularnej budowie. W tej strukturze można wyróżnić **rdzenie** (molekuły) węgla zbudowane ze skondensowanych pierścieni aromatycznych zwanych **lamelami**, które są połączone przez wiązania tlenowe lub mostki CH_2 i inne grupy funkcyjne. Odmiany węgla różnią się znacznie między sobą pod względem chemicznym. Wraz ze stopniem uwęglenia wymiary lameli zwiększają się i wzrasta ich uporządkowanie, zwiększa się *aromatyczność* węgla i jego struktura staje się coraz bardziej zbliżona do grafitu (rys. 11.3).

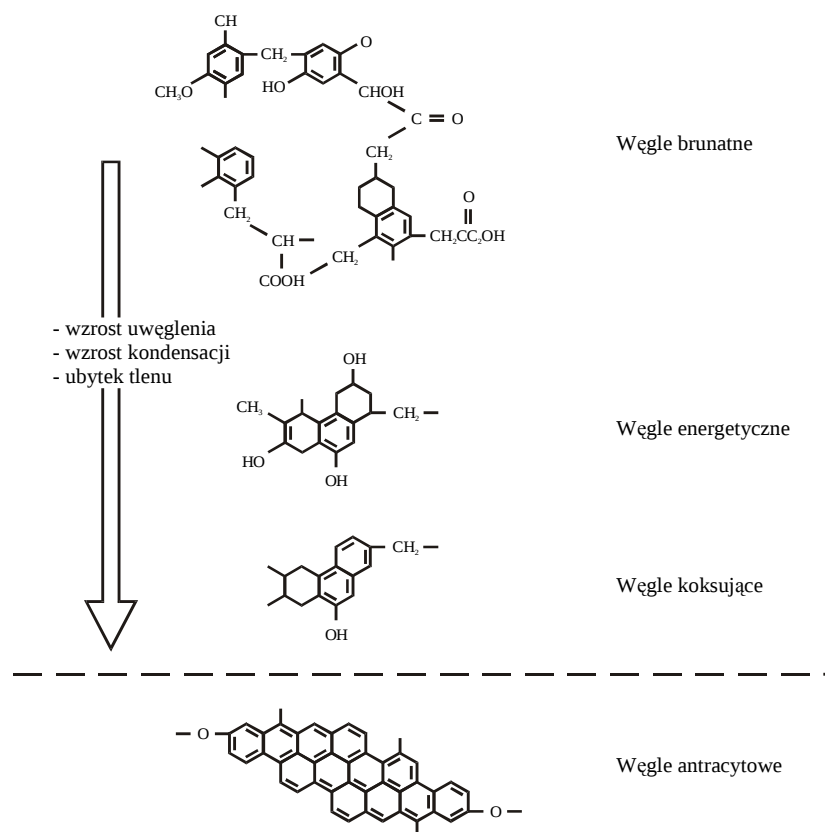
11.3.4. Klasyfikacja węgla

Liczne zastosowanie węgla w różnych procesach technologicznych i wielka skala handlu światowego tym surowcem spowodowały potrzebę klasyfikacji *przemysłowo-handlowej* węgla według ich przydatności technologicznej. Różnorodność substancji węglotwórczej, historii jego przemian i udziału substancji mineralnych w jego powstawaniu powoduje, że budowa węgla jest bardzo złożona i trudno poddaje się klasyfikacji. Ze względu na wielorakość zastosowań i rolę w handlu (międzynarodowym), najważniejsze znaczenie ma klasyfikacja węgla kamiennych.

Podstawą do klasyfikacji węgla są ich cechy jako materii, a czynnikiem pomocnym może być pochodzenie węgla. Przydatne do klasyfikacji węgla cechy są wyznaczane przez odpowiednie procedury, w skład których wchodzi pomiar o różnym stopniu złożoności [17]. Do najważniejszych parametrów węgla, na których opiera klasyfikacja węgla, należą:

- ciepło spalania Q_s (wg PN-81/G-04513 lub PN-ISO 1928:2002),
- wskaźnik wolnego wydymania (wg PN-81/G-04515),
- zawartość części lotnych w węglu V (wg PN-G-04516:1998),
- wskaźniki dylatometryczne (PN-81/G-04517),
- zdolność spiekania (PN-81/G-04518).

REPREZENTATYWNE STRUKTURY WĘGLA TYP WĘGLA

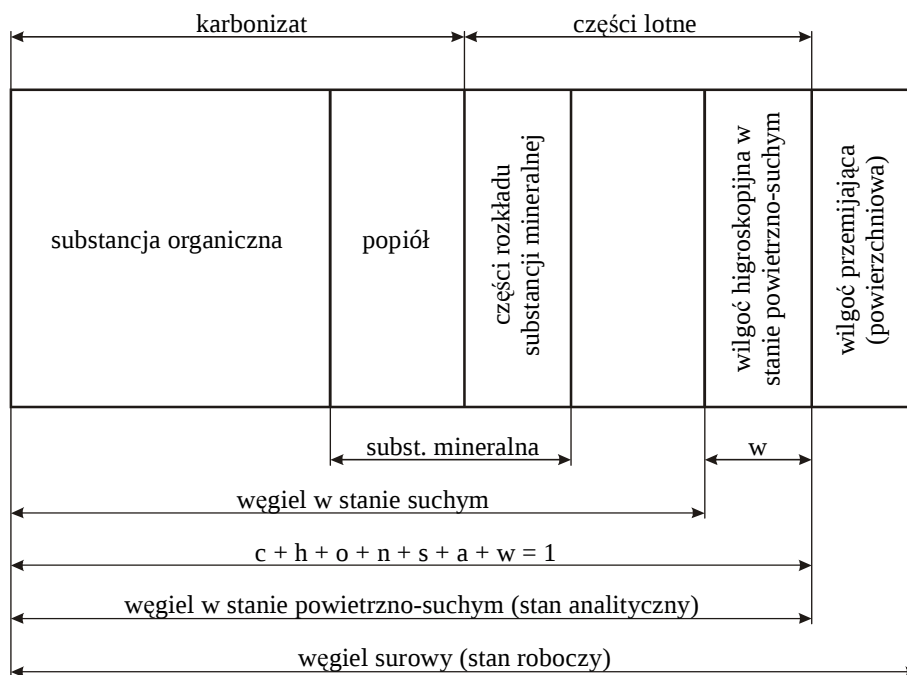


Rys. 11.3. Model przekształceń struktury węgla wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia [16]

Ze względu zmienność substancji mineralnej w węglu i jego zawilgocenie przyjęto podawać parametry węgla (ogólnie paliw stałych) z zaznaczeniem stanu, w którym to paliwo się znajduje. Standardowo wyniki badań właściwości węgla podaje się do następujących jego stanów (PN-91/G-04510):

- stan roboczy (*r*), dotyczy paliwa wydobywanego, załadowywanego lub użytkowanego, z którego pobiera się próbkę,
- stan analityczny (*a*), kiedy wilgoć węgla jest w stanie równowagi z wilgocią otoczenia,
- stan suchy (*d*), kiedy węgiel zostanie podgrzany do temperatury 105–110 °C i przetrzymany w niej przez minimum 2 godziny,
- stan suchy, bezpopiołowy (*daf*), umowny stan paliwa nie zawierającego wilgoci całkowitej i popiołu.

Standardowo węgiel charakteryzuje się na podstawie **analizy technicznej** lub **analizy elementarnej**. Podczas analizy technicznej oznacza się udziały: wilgoci *W*, popiołu *A* i części lotnych w węglu *V*, a ponadto oznacza się: ciepło spalania *Q_s* i wylicza wartość opałową *Q_i* (rys. 11.4). Analiza elementarna obejmuje określenie zawartości pierwiastków C, H, O, S, N, P i innych w węglu.



Rys. 11.4. Skład węgla [19]

Dodatkowo węgiel charakteryzuje się za pomocą parametrów:

- stała część palna w węglu: FC (z ang. *fixed carbon*),
- wskaźnik paliwowy: $FR = FC/V$ (z ang. *fuel ratio*)

Stała część palna w węglu *FC* to udział substancji palnej w pozostałości koksowej po odgazowaniu węgla. W tabeli 11.17 przedstawiono przykład wyników analizy technicznej i elementarnej wybranych paliw stałych.

Tabela 11.17

Wyniki analizy technicznej i elementarnej wybranych paliw stałych

Paliwo	Analiza techniczna, %						Analiza elementarna, mas. %			
	W^a	A^a	V^d	Q_i^a , kJ/kg	FC	FR	C^{daf}	H^{daf}	O^{daf}	$(S+N)^{daf}$
W. kamienny	2,0	24,7	33,9	18 612	74,5	2,9	79,0	4,9	14,1	2,0
W. brunatny	11,6	17,8	57,6	16 298	52,6	1,1	68,8	7,0	21,8	2,4
Drewno dębu	13,0	1,4	86,8	18 700	14,4	0,2	49,0	6,0	44,88	0,12

Ważną rolę w uszeregowaniu substancji węglowych odgrywa zawartość pierwiastka C (% wag.), czyli stopień uwęglenia: **torf (52–60), węgiel brunatny (58–77), węgiel kamienny (76–93), antracyt (91–93).**

Istnieje międzynarodowa klasyfikacja węgla kamiennych, ale niektóre kraje mają ich własną klasyfikację. W Polsce paliwa węglowe dzielą się na: klasy (grupy), typy i sortymenty. W klasyfikacji tej występuje sześć grup, w których typ określono dwucyfrową liczbą, w której pierwsza cyfra wyraża grupę według stopnia uwęglenia, a druga liczba oznacza miejsce paliwa w obrębie danej grupy według następującej skali [17]:

- drewno 01–09,
- torf 11–19,
- węgle brunatne 21–29,
- węgle kamienne 31–39,
- antracyty 41 i wyżej,
- grafit 50.

Polska klasyfikacja węgla kamiennych i antracytów została podana w PN-82/C-97002 (tab. 11.18). Wyróżnia się w niej 11 typów węgla: 31–38 i 41–44. Węgle energetyczne według tej klasyfikacji obejmują typy od 31.1 do 33.

Węgiel wg. rozmiarów dzieli się na sortymenty. Węgiel nie sortowany nazywa się **pospółką** lub **niesortem**, natomiast sortowanie odbywa się według rozmiarów ziarna. Sortymenty węgla to: **kęsy, kostka, gruby, orzech, groszek, drobny, miał i muł.**

Niski stopień uwęglenia i zróżnicowana filogeneza węgla brunatnych utrudnia ich klasyfikację, dlatego w Polsce nie ma obecnie jednolitego systemu klasyfikacyjnego tych węgla. Z drugiej strony węgiel brunatny ma duże znaczenie energetyczne i klasyfikowany jest jako paliwo [19]. Dla zastosowań energetycznych węgla brunatnych wprowadzono **wskaźniki kodowe** do zapisu wybranych parametrów jakościowych węgla (PN-91/G-97051/01). **Wskaźnik kodowy** ujmuje parametry podstawowe węgla (zawartość popiołu w stanie roboczym, A^r , i wartość opałową w stanie roboczym, Q_i^r) oraz parametry uzupełniające (zawartość siarki całkowitej w stanie suchym, S_i^d , zawartość piasku, p^r , zawartość ksyliku włóknistego, k_w , i temperatura topnienia popiołu, t_B). Liczbę kodową tworzy pięć cyfr dla parametrów podstawowych i 9 dziewięć cyfr dla parametrów uzupełniających. W uzupełnieniu należy wymienić PN-75/G-97051/05 określając sortymenty węgla brunatnego: kęsy, orzech, miał, gruby, drobny, średni i niesort.

11.3.5. Składniki węgla

Jak pokazuje analiza techniczna węgiel składa się z: substancji organicznej (palnej), substancji mineralnej i wilgoci. Substancja mineralna i wilgoć są balastem.

Substancja organiczna jest złożoną strukturą związków organicznych, składających się głównie z pierwiastków: węgiel, wodór i tlen oraz w mniejszych ilościach: siarka, azot i fosfor. Inne pierwiastki mają śladowy udział w węglu. Im geologicznie starsze paliwo naturalne, tym mniej zawiera wodoru i tlenu, a większy jest udział węgla (wzrasta stopień uwęglenia). Podstawowym składnikiem substancji organicznej jest pierwiastek **węgiel C**, jego zawartość w węglu stanowi o wartości opałowej. Zawartość **wodoru H**, którego w węglu jest 2–5%, ma decydujący wpływ na łatwość zapłonu węgla.

Substancja organiczna węgla ulega rozkładowi na **części lotne** i **pozostałość koksową** (karbonizat) w zakresie temperatury 300–800 °C, w zależności od typu węgla. Ze zwiększeniem wieku geologicznego zawartość części lotnych w węglu maleje (tab. 11.19). Zawartość części lotnych jest ważną cechą paliwa stałego – im większa zawartość części lotnych, tym łatwiejszy zapłon.

Substancja mineralna jest niejednorodną mieszaniną chemicznych związków nieorganicznych, których rodzaj i udział zależy od rodzaju węgla, kopalni, pokładu i zmienia się w szerokim zakresie. Substancję mineralną w węglu dzieli się na:

- *wewnętrzną* – nieorganiczne pierwiastki związane chemicznie z substancją organiczną, składnik substancji węglotwórczej (Si, Al, Ca, Na)
- *zewnętrzną* – mieszanina minerałów pochodzenia zewnętrznego, składniki skał, gleby i piasku.

Tabela 11.19

Udział najważniejszych pierwiastków w substancji palnej wybranych paliw stałych

Paliwo	C	H	O	N + S	Zawartość części lotnych, %
Drewno	50	6	43	1	75
Torf	58	5,5	34,5	2	65
Węgiel brunatny	70	5	24	0,8	50
Węgiel kamienny	82	5	12	0,8	35
Antracyt	94	3	3	ślady	5

Wewnętrzna substancja mineralna występuje głównie jako jonowymienialne kationy; pochodzą z roślin węglotwórczych i zależą od podłoża, na którym się rozwijały.

Minerały występujące w węglu mogą mieć formę: ziaren, płatków i agregatów, które mogą występować w rozdrobnieniu, w warstwach, w niejednorodnych skupieniach i w skałach. Najczęściej występujące w węglu minerały (*) należą do grup [17]:

- krzemiany (kwarc*, silimanit, granaty, topaz, ortoklaz,...),
- węglany (kalcyt*, dolomit, syderyt, ...),
- siarczany i siarczki (piryt*, markazyt, galena, anhydryt, baryt, gips, ...).

W substancji mineralnej węgla poza pierwiastkami głównymi występuje dużo pierwiastków śladowych, zwanych mikroelementami. Ich stężenie jest zbliżone do stężenia w skorupie ziemskiej. Należą do nich: Be, B, Se, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, As, Y, Zr, Mo, Sb, Sn, Pb, Bi, Ag, Au, Rh, Pd i Pt [17].

Substancja mineralna, której zawartość w węglu jest w zakresie 2–60%, jest niepożądana, ponieważ zmniejsza wartość opałową, utrudnia spalanie, powoduje szlakowanie i korozję powierzchni ogrzewalnej kotłów oraz emisję popiołu lotnego. Ważnym dla konstruktorów kotłów parametrem charakteryzującym popiół jest temperatura jego mięknięcia, ponieważ temperatura spalin z paleniska powinna być 50 °C niższa od temperatury mięknięcia popiołu, żeby uniknąć szlakowania powierzchni ogrzewalnych [20]. Niektóre składniki substancji mineralnej węgla mają katalityczny wpływ na reaktywność węgla. Należą do nich metale alkaliczne oraz metale ziem alkalicznych.

Wewnętrznej substancji mineralnej nie da się oddzielić od węgla mechanicznie, natomiast zewnętrzna substancja mineralna może być w znacznej mierze usunięta w procesie wzbogacania węgla, na przykład przy wykorzystywaniu sił bezwładności w hydrocyklonach.

Wilgoć w paliwach jest w zakresie 5–60%, dzieli się ją na wilgoć **przemijającą** i **higroskopijną**. Wilgoć przemijająca, która nie jest związana z substancją organiczną, może być usunięta z węgla przez suszenie w temperaturze pokojowej. Węgiel bez wilgoci przemijającej nazywa się powietrzno–suchym (a). Wilgoć higroskopijna jest związana z substancją organiczną, można ją usunąć podgrzewając paliwo do temperatury 105–110 °C. Węgiel bez wilgoci higroskopijnej nazywa się suchym (d). Wilgoć w paliwie utrudnia zapłon, zmniejsza wartość opałową, przyczynia się do *rosienia* spalin, zwiększa stratę wylotową kotła oraz utrudnia i podraża transport [20].

Siarki S w węglu jest przeciętnie 1–5%. Występuje w trzech odmianach: w związkach organicznych, w siarczku (np. piryt FeS_2) i w siarczanach (np. CaSO_4 i FeSO_4). Siarka jest niepożądanym składnikiem węgla, ponieważ podczas spalania ponad 90% S przechodzi do SO_2 , który jest jednym z najgroźniejszych zanieczyszczeń gazowych w spalinach kotłowych. Niewielka część SO_2 jest utleniana do SO_3 , dającego w kontakcie z parą wodną kwas siarkowy, będący przyczyną niskotemperaturowej korozji.

11.3.6. Torf

Torf jest protoplastą węgla brunatnego, pochodzi z okresu czwartorzędowego. Składa się z luźno związanego materiału organicznego, roślinnego i zwierzęcego. Torf zawsze zawiera celulozę. Jest włóknisty, zawartość wody sięga w nim 90% [21]. Wartość opałowa torfu jest $Q_i^a = 14,5 \text{ MJ/kg}$. Około 70% torfowisk znajduje się w północnej części Polski [22]. Torfu nie stosuje się obecnie w Polsce do celów opałowych, natomiast ma zastosowanie w rolnictwie i lecznictwie. Krajowe zasoby geologiczne (bilansowe) torfu ocenia się na ok. 75 mln Mg, natomiast jego zasoby przemysłowe określone są na ok. 27 mln Mg [22].

11.3.7. Łupki bitumiczne

Pokładom węgla kamiennego towarzyszą nieraz łupki bitumiczne przywęglowe (sapropelowe) zawierające olej łupkowy, będący surowcem dla paliw silnikowych. Wyróżnia się ponadto łupki pozawęglowe występujące w Polsce w regionie Karpat, Pogórza Karpackiego, Gór Świętokrzyskich i Niziny Mazowiecko-Podlaskiej [23]. Zawartość oleju w nich jest od kilku do kilkunastu procent. Zasoby łupków bitumicznych w Polsce ocenia się na ok. 60 mln Mg.

11.3.8. Węgle energetyczne

11.3.8.1. Węgle kamienne

Węgiel kamienny jest najważniejszym paliwem kotłowym. Do celów energetycznych stosuje się niskouwęglone węgle kamienne: płomienny, gazowo-płomienny i gazowy (typy: od 31 do 33 wg. tab. 11.18). Niektórzy do węgli energetycznych zaliczają także węgiel gazowo-koksowy (typ 34) [24].

W kotłach pyłowych spala się przede wszystkim węgle płomienne (typ 31), których wartość opałowa jest w zakresie od 18,4 do 25 MJ/kg, a zawartość popiołu 7–25% [20]. Są to węgle niespiekające, dające popiół w postaci pylistej. W kotłach rusztowych, lub ogólniej w paleniskach warstwowych, powinno się spalać węgle gazowo-płomienne, słabo spiekające się, najlepiej typu 32.2.

Węgle niskouwęglone z Górnśląskiego Zagłębia Węglowego (GZW) są dobrym surowcem energetycznym, o małej zawartości popiołu i siarki oraz dużej wartości opałowej. Mają bardzo dobre właściwości palne, dobrą wytrzymałość mechaniczną, małą podatność na wietrzenie oraz nie wykazują samozapalności. W Lubelskim Zagłębiu Węglowym (LZW) występują węgle niskouwęglone. Wykazują właściwości dobrych węgli energetycznych, są jednak znacznie zasiarczone. Charakterystyki energetycznych węgli kamiennych wydobywanych w GZW i w LZW przedstawiono w tabeli 11.20 [16, 17].

Tabela 11.20

Charakterystyki węgli kamiennych wydobywanych w Polsce

Rodzaj węgla	Wartość opałowa Q_i^r	Udział popiołu A^r	Udział siarki S^r	Udział wody W^r
	kJ/kg	%	%	%
Jaworznicki	18 400	20–24	1,25–1,5	16–20
Mikołowski	20 100	20	1,5	12
Dąbrowsko-siemianowski	21 800	20	0,6	8
Katowicko-chorzowski	23 500	20	0,8	5
Rybnicki	20 100	20–27	0,7–1,3	9
Lubelski	18 850	25	1,2	9

Średnie parametry robocze polskich węgla kamiennych, energetycznych są następujące [25]:

- wartość opałowa Q_i^r (MJ/kg): 23,0
- zawartość popiołu A^r (%): 17,2
- zawartość siarki S^r (%): 0,79
- zawartość wody W^r (%): 10,0

11.3.8.2. Węgla brunatne

Węgla brunatne charakteryzują się dużą zmiennością parametrów, nawet w obrębie danego pokładu. Ich wartość opałowa zmienia się w szerokim zakresie 6,2–21,0 MJ/kg, zależnie od udziału wilgoci i substancji mineralnej. Według PN-91/G-97051/01 energetyczne węgle brunatne charakteryzują się wartością opałową Q_i^r nie mniejszą niż 6,7 MJ/kg przy zawartości wilgoci $W^r = 50\%$ oraz zawartością popiołu w stanie suchym A^d do 40%. W tabeli 11.21 przedstawiono charakterystyki wydobywanych w Polsce węgla brunatnych [27].

Tabela 11.21
Charakterystyki węgla brunatnych wydobywanych w Polsce [27]

Rodzaj węgla	Wartość opałowa Q_i^r	Udział popiołu A^r	Udział siarki S^r	Wilgotność W^r
	kJ/kg	%	%	%
Turoszowski	8 400	12,2–20	0,60	42–50
Koniński	9 200	5,8–6,3	0,25–0,35	50–54
Pątnowski	9 200	10,6	0,78	50
Adamowski	8 000	9,8	0,25	50
Bełchatowski	8 800	10,6	0,60	50

Różnorodność wyjściowej substancji węglotwórczej, zmienne warunki geologiczne i różny czas zalegania spowodowały znaczne zróżnicowanie petrograficzne węgla brunatnych [26]. Występujące w krajowych złożach węgle brunatne dzieli się na [28]:

- węgiel brunatny, zwany niekiedy lignitem: miękki, ksylicowy, ziemisty i łupkowy, o barwie żółtobrunatnej lub brunatnej, posiadający konsystencję od luźnej do stałej, o przełomie nierównym ziemistym, mający 40 – 70% wilgoci i 65 – 70% C^{daf} .
- węgiel brunatny, zwany niekiedy węglem subbitumicznym: twardy (matowy i błyszczący), o barwie brunatnej do brązowej i wyraźnym połysku, mający zwięzłą konsystencję o przełomie kostkowym lub muszlowym, zawierający 15 – 40% wilgoci i 66 – 75% C^{daf} .

Większość europejskich zasobów to ziemiste węgle brunatne, w Polsce przeważają węgle ziemiste i ksylicowo-ziemiste. Zawarte w nich **ksylity** to tak zwane drewno węglowe, charakteryzujące się dużą wytrzymałością mechaniczną i ciężarem właściwym 3–5 razy większym od otaczającego węgla. Obecność ksyliców w węglu utrudnia

jego przemiał. Ksylity spalają się znacznie wolniej niż węgiel ziemisty, dlatego w głównej mierze składają się one na części palne w lotnym popiele z kotłów pyłowych na węgiel brunatny.

Parametry występujących w Polsce węgla brunatnych mają następujące wartości (stan roboczy) [27]:

- wartość opałowa Q_i^r (MJ/kg): 5,6–11,7 (średnio 8,5),
- zawartość popiołu A^r (%): 4,0–25,0 (średnio 12,0),
- zawartość siarki S^r (%): 0,2–1,7 (średnio 0,7),
- zawartość bituminów (%): 4,0–11,0 (średnio 6,0).

Ziemiste węgle brunatne nadają się do brykietowania bez specjalnego lepiszcza, czynnikiem wiążącym są występujące w tych węglach woski i żywice. Obecność ksyolitów w węglach brunatnych pogarsza możliwości ich brykietowania [26].

11.3.9. Występowanie węgla w Polsce

11.3.9.1. Węgiel kamienny

W Polsce węgle kamienne występują w zagłębiach węglowych: Górnośląskim, Dolnośląskim i Lubelskim (GZW, DZW, LZW). Górniczo zagospodarowane złoża zawierają około 30 mld Mg zasobów bilansowych węgla kamiennego. Zasoby perspektywiczne szacuje się na około 100 mld Mg, natomiast do głębokości 1,5 km na około 135 mld Mg. Udział wymienionych zagłębi węglowych w zasobach kraju przedstawiono w tabeli 11.22.

Tabela 11.22

Udziały zagłębi w zasobach węgla kamiennego w Polsce [17]

Zagłębie	Zasoby udokumentowane, %	Zasoby perspektywiczne, %
GZW	88,2	43,7
DZW	11,1	56,1
LZW	0,7	0,3

Górnośląskie Zagłębie Węglowe tworzy jednolity zwarty basen w dorzeczu Wisły i Odry o powierzchni około 5400 km². Występują w nim węgle nisko- i średniouwęglone, od płomiennych do ortodoksowych, z przewagą węgla płomiennych i gazowych. Brak jest węgla wysokouwęglonych i antracytów [17]. W Dolnośląskim Zagłębiu Węglowym pokłady węglowe występują w regionie Wałbrzyska i Nowej Rudy. W okręgu wałbrzyskim występują węgle typów od gazowych do antracytów, w okręgu noworudzkim od gazowych do semikoksowych [17]. Ze względu na wyczerpanie węgla w grubych pokładach, kopalnie DZW zostały już zamknięte. Lubelskie Zagłębie Węglowe obejmuje Wyżynę Lubelską, Mazowsze i część Podlasia. Obecnie czynna jest tylko jedna kopalnia: Bogdanka. Wydobywane tam węgle są gazowo-płomiennie, niskouwęglone i znacznie zasiarczone [17]. Mają głównie znaczenie energetyczne. Zasoby bilansowe węgla kamiennego w poszczególnych zagłębiach przedstawiono w tab. 11.23.

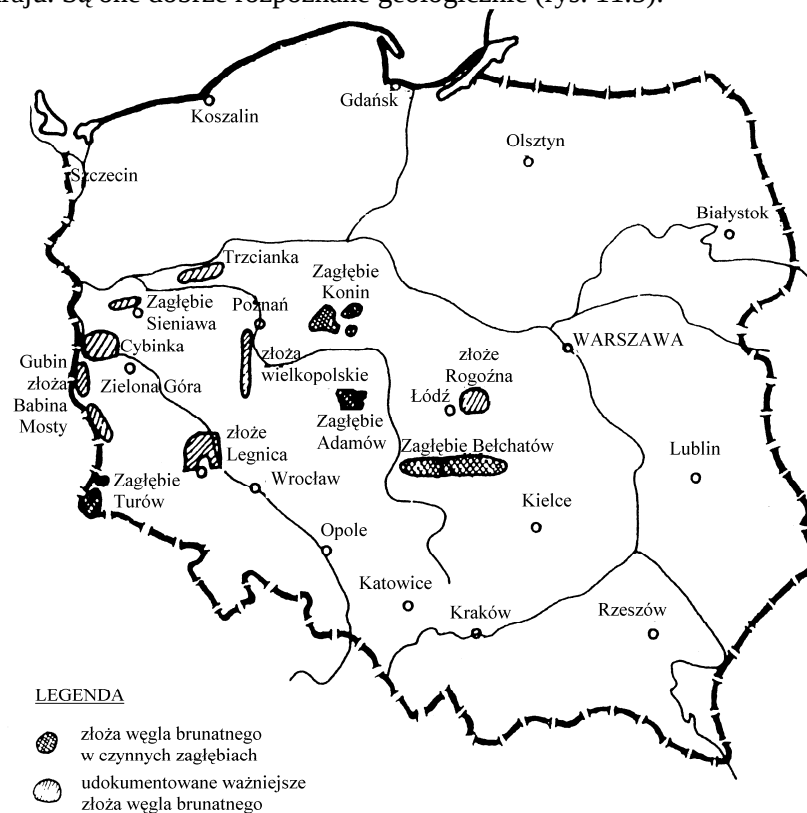
Tabela 11.23

Rodzaje węgla kamiennego w zasobach bilansowych zagłębi, mld Mg [25]

Zagłębie	Zasoby bilansowe	Węgiel energetyczny	Węgiel koksujący	Węgiel antracytowy
GZW	52,51	35,71	16,34	0,46
DZW	0,23	0,012	0,149	0,074
LZW	8,80	7,39	1,49	-

11.3.9.2. Węgiel brunatny

W Polsce złoża węgla brunatnego występują głównie w środkowej i zachodniej części kraju. Są one dobrze rozpoznane geologicznie (rys. 11.5).



Rys. 11.5. Zagłębia górnicze i złoża węgla brunatnego w Polsce

Krajowe zasoby węgla brunatnego ocenia się następująco:

- zasoby prognostyczne: 40 mld Mg,
- zasoby udokumentowane: 14 mld Mg,
- zasoby nadające się do przemysłowego wykorzystania: 3,5 mld Mg.

W Polsce są cztery zagłębia węgla brunatnego: adamowsko-konińskie, bełchatowskie, turoszowskie i sieniawskie, w których węgiel wydobywa się metodą odkrywkową. Udokumentowane złoża węgla brunatnego w czynnych zagłębiach górniczych przedstawiono w tabeli 11.24 [29]. Wydobywanie węgla brunatnego w Polsce jest na poziomie 60 mln Mg rocznie, przy czym niemal cały wydobyty węgiel jest zużywany na potrzeby elektroenergetyki (26% udziału w wytwarzaniu energii elektrycznej).

Tabela 11.24

Zasoby operatywne w czynnych kopalniach

Zagłębie	Zasoby operatywne	Wydobycie	Rok zakończenia eksploatacji	Wartość opałowa* Q_i^r	Popiół A^r	Siarka S^r
	mln Mg	mln Mg/r		kJ/kg	%	%
Adamów	99,6	4,6	2028	8516	11	0,2
Bełchatów	759,7	32,9	2020	8839	10,97	0,64
Szczerców	682,7	–	2035	8420	12,85	1,26
Konin	240,6	13,6	2035	9020	10,87	0,81
Turów	544,9	15,4	2035	9200	10,7	0,49
Razem	2327,5	66,5	2035	8805	11,45	0,79

- przyjmując wilgotność 50%

W perspektywie lat 2030–2035 aktualne stanie się zagospodarowanie dla energetyki złóż węgla brunatnego: Legnica – 2,7 mld Mg, Zasieki-Gubin-Brody – 3,3 mld Mg lub Rzepin-Torzyn – 1,1 mld Mg (rys. 11.5), które ocenia się jako możliwe do ekonomicznego wykorzystania [27].

11.3.10. Zasoby i zużycie węgla

Okolo 90% światowych zasobów węgla jest w trzech krajach: w USA, dawnym Związku Radzieckim i Chinach [30]. Rozpoznane zasoby bilansowe i perspektywiczne węgla kamiennego i węgla brunatnego przedstawiono w tabeli 11.25. Polskie zasoby węgla kamiennego stanowią ok. 5% światowych zasobów.

Tabela 11.25

Zasoby i rezerwy węgla

Paliwo		Świat mld Mg	Polska mld Mg
Węgiel kamienny	zasoby udokumentowane	630	30
	zasoby prognostyczne	7000–14000	130
Węgiel brunatny	zasoby udokumentowane	250	14
	zasoby prognostyczne	880	40

Światowa konsumpcja węgla kamiennego wynosiła w latach 90. około 3,7 mld Mg (tab. 11.26). Przewiduje się, że w obecnej dekadzie zużycie węgla podwoi się. Najwięcej węgla zużywa się w elektrowniach do wytworzenia energii elektrycznej [30]. Wydobycie i zużycie węgla kamiennego w Polsce w 2002 r. przedstawiono w tab. 11.27.

Tabela 10.26

Roczne zużycie węgla w Świecie i w Polsce

Węgiel	Świat mld Mg	Polska mln Mg
Kamienny	3,7	100
Brunatny	0,944	60

Tabela 10.27

Roczne wydobycie i zużycie węgla kamiennego w Polsce w 2002 r. [31]

Wyszczególnienie	Wielkość, mld Mg
Wydobycie	100,4
Import	2,7
Zużycie:	
- wytwarzanie innych nośników energii	62,0
- zużycie bezpośrednie	20,0
- eksport	23,0

Wydobycie węgla brunatnego wynosiło ok. 58,2 mln Mg w 2002 r. i zostało prawie w całości wykorzystane jako paliwo w elektrowniach systemowych [31].

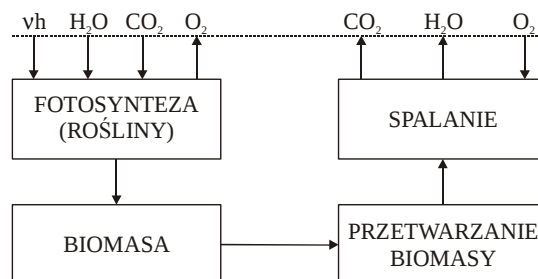
11.4. Biomasa

Od opanowania ognia człowiek wykorzystywał biomasę jako nośnik energii, dopiero we współczesnych czasach jej miejsce zajęły paliwa kopalne. Wyższość paliw kopalnych nad biomasą polega na ich większej wartości opałowej, co zapewnia wyższą temperaturę spalania oraz większą sprawność urządzeń energetycznych. Dużą wadą biomasy jako paliwa jest jej znaczne rozproszenie, co utrudnia jej transport, magazynowanie i przetwarzanie.

Biomasa jest wytwarzaną w organizmach roślinnych i zwierzęcych materią organiczną, bardzo różnorodną ze względu na stan skupienia, formę i skład chemiczny. Biomasa zwykle jest palna, ale nie zawsze nadaje się do bezpośredniego wykorzystania w celach energetycznych, dlatego bywa przetwarzana do **biopaliw**.

Prawie wszystkie prognozy przewidują znaczny wzrost zużycia biomasy w bieżącym stuleciu. Istnieje ku temu kilka ważnych przyczyn. Przede wszystkim biomasa jest chyba jedynym rodzajem odnawialnego

nośnika energii, który obecnie jest konkurencyjny w stosunku do paliw kopalnych. Energetyczne użytkowanie biomasy nie przyczynia się do wzrostu efektu cieplarnianego, ponieważ bilans CO₂ w cyklu energetycznego przetwarzania biomasy jest „zerowy” (rys. 11.6).



Rys. 11.6. Cykl przemian biomasy w wyniku jej spalania

Ponadto, w porównaniu ze spalaniem węgla, spalanie biomasy powoduje mniejszą emisję takich zanieczyszczeń, jak NO_x i SO₂. Większemu „energetycznemu” wykorzystaniu biomasy sprzyja ustawodawstwo – planuje się, że do 2010 r. 14% energii elektrycznej w UE, a 7,5% w Polsce, będzie wytwarzane z udziałem odnawialnych źródeł energii.

11.4.1. Pochodzenie biomasy

Większość biomasy jest pochodzenia roślinnego i powstała w procesie fotosyntezy z wykorzystaniem energii słonecznej. **Fotosynteza** jest procesem, w którym woda i dwutlenek węgla z atmosfery są syntezowane do węglowodanów o ogólnym wzorze chemicznym (CH₂O)_n



Jest to reakcja endotermiczna i w organizmie żywym zachodzi dzięki fotochemicznej konwersji energii słonecznej w energię chemiczną węglowodanu. Ciekawe, że uwalniany w tej reakcji tlen pochodzi nie z dwutlenku węgla, ale z rozkładu wody. Sprawność energetyczna fotosyntezy nie przekracza 1%, ale to zapewnia uzyskiwanie znacznych przyrostów biomasy (do 50 ton z jednego hektara upraw). Generalnie do użytecznej w celach energetycznych biomasy zalicza się:

- odpady z produkcji i przetwarzania roślin,
- rośliny szybko rosnące, hodowane do celów energetycznych,
- odchody z produkcji zwierzęcej i niektóre odpady komunalne.

Potencjał energetyczny biomasy nie jest łatwy do oceny, ponieważ brak jest wielu danych i nie ma jednoznaczności w klasyfikacji niektórych jej typów. Dominuje oczywiście biomasa pochodzenia roślinnego. Ocenia się na przykład, że 65% użytecznej energetycznie biomasy pochodzi z lasów, a 33% z upraw [32]. Ze względu na po-

stępy inżynierii genetycznej, która umożliwia wzrost wydajności upraw, na znaczeniu może w przyszłości zyskać hodowla roślin do celów energetycznych.

11.4.2. Zasoby biomasy

Techniczny potencjał biomasy w skali Ziemi ocenia się na 6 TWa (≈ 187 EJ) [33]. Przyjmując, że roczne zapotrzebowanie świata na energię wynosi około 10 TWa, wydaje się, że biomasa może w znacznym stopniu pokryć te potrzeby [34]. W tabeli 11.27 przedstawiono w przybliżeniu, jak szacuje się zasoby poszczególnych rodzajów biomasy w świecie, a także podaje się zużycie niektórych.

W Polsce za najważniejsze rodzaje biomasy, mogące pełnić rolę nośników energii, uważa się [34, 35]:

- drewno,
- słomę,
- rośliny oleiste,
- rośliny przeznaczone na fermentację alkoholową,
- obornik, gnojowicę i odpady organiczne.

Tabela 10.27

Ocena rocznej produkcji i zużycia biomasy w świecie [30]

Nazwa	Roczna produkcja 10^6 Mg	Roczne zużycie 10^6 Mg
Drewno	149	64–82
Trawa	750	–
Zwierzęce odchody	175	–
Zboża	353	1,1
Bogassa	4	4
Odpady przetw. spożywczego	15	–
Odpady przemysłowe	100	7,8
Odpady miejskie	136	–
Ścieki	13	–
Rośliny wodne	20	–
Odpady roślinne (słoma)	475	–

Potencjał techniczny biomasy jako źródła energii w kraju można oszacować jedynie w sposób przybliżony na podstawie oceny jej źródeł (tab. 11.28). Bardziej szczegółową analizę krajowych zasobów poszczególnych rodzajów biomasy, wraz z jej rozmieszczeniem w Polsce, można znaleźć w opracowaniu [34].

Z większości analiz krajowych zasobów biomasy wynika, że roczny zasób energii, który można uzyskać z biomasy, jest rzędu 300 PJ ($P = 10^{15}$), co stanowi około 1/10 rocznego zapotrzebowania kraju na energię [31]. Istnieją ponadto możliwości zwięk-

szenia zasobów biomasy pochodzenia roślinnego dla celów energetycznych w kraju, przede wszystkim przez:

- uprawę rzepaku na nieużytkach,
- uprawę drzew szybko rosnących (wierzba, olcha, topola, wiklina i inne),
- poprawę gospodarki leśnej.

Występują też pewne zasoby, raczej trudne do oszacowania, jak biomasy pochodzenia zwierzęcego. Są to przede wszystkim odpady pochodzące z produkcji zwierząt: gnojowica, obornik czy pomiot z hodowli drobiu. Źródłem biomasy zwierzęcej są zakłady przetwórstwa mięsa (na przykład mączka kostna, tłuszcze odpadowe, sierść i skóra). Biomasa zwierzęca nadaje się przede wszystkim do wytwarzania biogazu.

Tabela 10.28

Ważniejsze źródła biomasy w Polsce

Źródło biomasy	Rodzaj biomasy	Potencjał techniczny, PJ
Produkcja rolna	siano, słoma	150
Przemysł drzewny i leśnictwo	odpady drzewne	73
Przemysł papierniczy	masa ligninowa, odpady drzewne	11
Gospodarka komunalna	odpady komunalne	60
Oczyszczalnie ścieków	zagęszczone odpady	brak danych
Uprawa rzepaku	olej rzepakowy, ester metylowy	24

Krajowe zasoby słomy

W małej energetyce krajowej występuje szczególne zainteresowanie słomą jako paliwem do lokalnych ciepłowni. Roczną produkcję słomy najłatwiej jest oszacować na podstawie rocznej produkcji podstawowych zbóż, których wielkości podaje Rocznik Statystyczny [31]. Niezbędna jest przy tym znajomość współczynnika S , który oznacza masowy stosunek ziarna do słomy, charakterystyczny dla poszczególnych upraw (tab. 11.29).

Tabela 10.29

Stosunek masy produktu głównego s do produktu ubocznego dla zbóż [34]

Zboże	Produkt główny	Produkt uboczny	S
Pszenica	ziarno	słoma	1,3
Żyto	ziarno	słoma	1,16
Jęczmień	ziarno	słoma	1,2
Owies	ziarno	słoma	1,3
Kukurydza	ziarno	słoma	1,0

Według GUS roczną produkcję słomy z podstawowych zbóż w Polsce ocenia się na 22,6 mln ton [31]. Biorąc też pod uwagę inne rodzaje słomy otrzymuje się odpowiadający zasób energii 495 PJ [34]. Uważa się jednak, że obecnie istnieją techniczne i ekonomiczne możliwości wykorzystania tylko około 10% wytwarzanej słomy do celów energetycznych. Koszt jednej tony słomy dostarczonej do ciepłowni wynosi 70–80 zł, przy tym 90% stanowią koszty jej prasowania oraz transportu [36].

Krajowe zasoby drewna

Można wyróżnić cztery podstawowe źródła zaopatrzenia drewna w Polsce:

- lasy (5900 dam³),
- przemysł drzewny (1110 dam³),
- zadrzewienie (265 dam³),
- sady (1000 dam³),

gdzie dam³ = 1000 m³ [34].

Roczną produkcję drewna, które można wykorzystać do celów energetycznych, ocenia się zatem na 8265 dam³, co odpowiada energii 68,3 PJ [34]. Według tego samego źródła istnieje możliwość rozszerzenia tej bazy paliwowej przez rozwój plantacji drzew szybko rosnących (przede wszystkim wierzby) do 94,7 PJ. Inne źródła podają trochę wyższe oszacowania zasobów drewna „energetycznego” w Polsce (106 PJ) [37].

Możliwości produkcji oleju roślinnego

Oleje roślinne mogą być wykorzystane w celach energetycznych jako cenne paliwo płynne. W Polsce podstawową rośliną oleistą jest rzepak, którego możliwości produkcyjne ocenia się na 1,6 mln ton rocznie. Z jednej tony nasion rzepaku otrzymuje się 400 kg oleju, więc po przeznaczeniu połowy produkcji oleju rzepakowego na cele energetyczne uzyskuje się 23,74 PJ rocznie [34].

Możliwości produkcji etanolu i metanolu z biomasy

Etanol znajduje zastosowanie do *blendowania* benzyny, a nawet może służyć jako paliwo do tłokowych silników spalinowych z zapłonem iskrowym. Uzyskuje się go przez fermentację alkoholową różnych produktów roślinnych (w Polsce głównie z ziemniaków i zboża). Ocenia się, że istnieje możliwość rocznej produkcji 1 mln m³ etanolu w Polsce, co odpowiada energii około 22 PJ [34]. Metanol otrzymuje się drogą syntezy z gazu syntezowego, który może być także uzyskiwany z biogazu (metanowa fermentacja odpadów organicznych) [38].

Możliwości produkcji biogazu

Biogaz to produkt fermentacji metanowej różnego rodzaju substancji organicznych. Najlepszym surowcem fermentacyjnym są zwierzęce odchody (gnojowica) oraz ścieki, trudniej poddaje się fermentacji substancja roślinna. Znaczne, choć trudne do oszacowania, zasoby palnego gazu zawierają składowiska śmieci. Łączny potencjał energetyczny biogazu w Polsce ocenia się na 16 PJ [34].

11.4.3. Niektóre właściwości biomasy jako paliwa

Roślinna biomasa jest substancją organiczną powstałą w wyniku fotosyntezy wody i dwutlenku węgla o przybliżonym wzorze chemicznym $(CH_2O)_n$. Najważniejsze związki chemiczne, które ją tworzą, to: holoceluloza (celuloza i hemicelulozy), lignina, pektyny, woski i tłuszcze. W tabeli 11.30 porównano udziały ważniejszych pierwiastków i wartość opałową drewna, jako przedstawiciela biomasy, z paliwami kopalnymi. Porównanie prowadzi do wniosku, że w przybliżeniu dwie tony suchego drewna *energetycznie* odpowiadają jednej tonie dobrego węgla kamiennego. Charakterystyczny jest dla biomasy większy udział tlenu i części lotnych oraz mniejszy udział pierwiastka węgla niż dla węgla. Istotny wpływ na wartość energetyczną biomasy ma jej zawilgocenie, jeżeli ten czynnik ujednolicić, to okazuje się że wartość opałowa różnych gatunków roślinnej biomasy jest zbliżona (tab. 11.31).

Tabela 11.30

Porównanie składu i wartości opałowej drewna i paliw kopalnych

Paliwo	C %	H %	O %	N + S %	Wartość opałowa MJ/kg	Części lotne %
Drewno	50	6	43	0,3	14,5	75
Węgiel brunatny	70	5	24	0,8	21	50
Węgiel kamienny	82	5	12	0,8	30	35
Ropa naftowa	89	8,4	2	0,6	47	-
Gaz ziemny	86	6,5	0,1	0,1	48	-

Tabela 11.31

Charakterystyka niektórych składników biomasy

Składnik biomasy	Wartość opałowa MJ/kg	Gęstość g/cm	Zawartość wody %	Zawartość popiołu %
Słoma zbożowa	14,4	1,29–1,36	6,2	4,8
Słoma sojowa	14,6	1,31–1,35	8,7	6
Łuski z nasion słonecznika	15,2	1,01–1,3	6,1	6,5
Kaczany kukurydzy	14,6	0,1–0,5	30–50	
Odpady drzewne	15,9	0,1–0,5	16–58	1,4
Siano	8–9	0,1–0,3	8–35	
Trociny	16,8	0,92–1,11	6,1	10–12
Drewno dębu	14,3		13	3,6
Drewno sosny	16,7	0,61	12	0,2
Drewno brzozy	15,9		12	
Suszony osad ściekowy	10–12		3,1	30–40

Zaletą biomasy jest mały udział substancji mineralnych (1–10%) oraz możliwość wykorzystania popiołu jako nawozu mineralnego. Bardzo istotny jest mały udział siarki w biomasie (około 0,1%).

Niektóre właściwości słomy jako paliwa

W tabeli 11.32 przedstawiono udział wilgoci i substancji mineralnej w słomie oraz jej wartość opałową Q_i . Skład pierwiastkowy różnych gatunków słomy jest zbliżony, ponieważ ich głównym składnikiem jest celuloza $(C_6H_{10}O_5)_n$ [39].

Tabela 11.32

Analiza elementarna wybranych gatunków słomy

Rodzaj słomy	Wilgoć słomy świeżej %	Części mineralne %	Q_i słomy suchej MJ/kg	Q_i słomy świeżej MJ/kg	C	H	O	N	S
Pszenica	12–22	6,5	17,3	12,9–14,9	48,5	5,3	39,1	0,28	0,05
Jęczmień	12–22	4,3	16,1	12,0–13,9	45,6	6,5	38,2	0,43	0,11
Kukurydza	50–70	5,7	16,8	3,3–7,2	47,1	5,8	39,8	0,81	0,12
Rzepak	20–60	8,2	14,8	5,7–8,3	47,1	5,5	39,8	0,8	0,08

Najważniejsze zalety słomy jako paliwa to: znaczna wartość opałowa i niewielka zawartość siarki, wady to: mała gęstość (tab. 11.33), duże rozproszenie i często zawilgocenie, które utrudnia transport, składowanie i spalanie słomy. Zawartość substancji mineralnych w słomie jest w przybliżeniu dziesięciokrotnie większa niż w drewnie, a popiół ze spalania słomy ma niską temperaturę topnienia. Udział chloru w słomie jest kilkakrotnie większy niż w węglu (0,4–0,8%).

Tabela 11.33

Zależność masy usypowej i wartości opałowej od postaci słomy

Postać słomy	Masa usypowa kg/m^3	Wartość opałowa MWh/m^3
Luźna	20–50	0,07–0,16
Pocięta	40–60	0,13–0,19
Bele okrągłe	60–90	0,19–0,29
Bele wysokiego zgniotu	50–110	0,16–0,36
Brykiety	300–450	0,99–1,48

Niektóre właściwości słomy zmieniają się z czasem przebywania na polu po zbiorze. Słoma tuż po żniwach nosi nazwę słomy żółtej, natomiast słomę leżącą dłużej na polu nazywa się słomą szarą. Do celów energetycznych korzystniejsza jest słoma szara, ponieważ ma ona mniej metali alkalicznych, chloru oraz wyższą temperaturę mięknięcia popiołu [40].

Niektóre właściwości drewna jako paliwa

Drewno jako paliwo to najczęściej odpady w postaci: zrębków, gałęzi, kory, trocin i pyłu ze szlifowania. Najważniejsze składniki chemiczne drewna to: holoceluloza (celuloza i hemicelulozy) i lignina [41]. Drewno z natury jest hydroskopijne, w stanie powietrzno–suchym ma wilgotność 13–22% [34].

Zależnie od gatunku drzewa wartość opałowa suchego drewna mieści się w zakresie 19–24 MJ/kg, natomiast w stanie roboczym bardzo zależy od wilgotności. W drewnie siarki i azotu jest niewiele ($S + N < 0,3\%$, tab. 11.34. Ważnymi cechami drewna są: jego mała popielność ($< 1\%$) i temperatura mięknięcia popiołu 1230–1370 °C [42].

W wyniku termicznego rozkładu drewna w retortach otrzymuje się: węgiel drzewny (do 90% C) o wartości opałowej 25,1–33,5 MJ/kg, frakcje ciekłe (destylaty) i gaz drzewny [41].

Tabela 10.34
Analiza techniczna i elementarna niektórych gatunków drewna (według [41])

Gatunek drewna	Analiza techniczna				Analiza elementarna, %				
	Części lotne V^d %	Koks %	Popiół A^d %	Wartość opałowa Q_i^d MJ/kg	C^d	H^d	O^d	N^d	S^d
Dąb	85,6	13,0	1,4	18,7	49,0	6,0	43,5	0,15	0,02
Sosna	82,2	15,0	2,8	20,8	50,5	5,7	37,4	0,16	0,02
Świerk	87,0	12,7	0,3	22,0	50,4	5,8	41,4	0,1	0,1
Olcha	87,1	12,5	0,4	19,3	51,6	6,3	41,5	–	–
Topola			0,7	19,1	51,6	6,3	41,5	–	–

Wartościowym paliwem jest **kora**, która stanowi 6-20% objętości pnia, zależnie od gatunku drzewa [41]. Położna na zewnątrz pnia martwa tkanka korowa nazywa się **korowiną**. Najważniejsze składniki chemiczne kory to lignina i celuloza. Korowina ma małą gęstość nasypową i jest higroskopijna (wilgotność 45–55%). Zależnie od gatunku drewna i wilgoci wartość opałowa kory jest 6,9–9,0 MJ/kg (tab. 11.35). Korowina powstaje w procesie korowania drewna w zakładach celulozowo–papierniczych, spalana wraz z odpadami drzewnymi stanowi ważny element bilansu energetycznego celulozowni

Tabela 11.35
Wartość opałowa kory niektórych gatunków drzew

Gatunek drewna	Części mineralne A^d , %	Wartość opałowa Q_i^d , MJ/kg
Dąb	5,3	19,5
Sosna	2,9	21,0
Świerk	0,8	20,3
Sekwoja	0,4	19,4

Właściwości roślinnych paliw ciekłych

Właściwości najważniejszych paliw ciekłych otrzymywanych z biomasy roślinnej (oleju rzepakowego, estru metylowego i alkoholi) przedstawiono w p. 11.2.2.

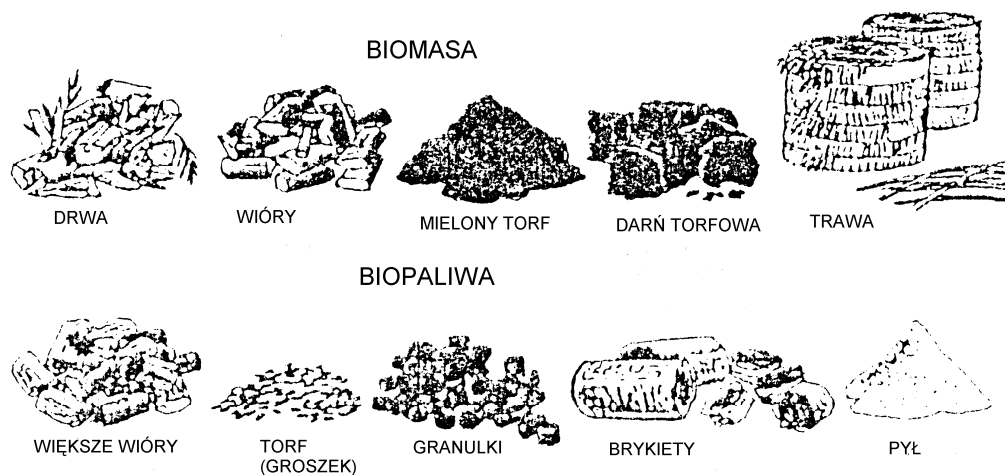
11.4.4. Biopaliwa

Bezpośrednie wykorzystanie biomasy do celów energetycznych często napotyka na trudności spowodowane jej zawilgoceniem, stanem skupienia lub niewygodnymi rozmiarami. Utrudnieniem jest jej znaczne rozproszenie, które powoduje, że koszt transportu znacząco wpływa na opłacalność uzyskiwania energii „z biomasy”. Uważa się, że nie należy transportować biomasy z odległości większej niż 100 km.

Trudności z bezpośrednim wykorzystaniem biomasy mogą być pokonane przez jej przetworzenie w **biopaliwa**, które przede wszystkim mają większą wartość opałową. Trzeba jednak wiedzieć, że wytwarzanie biopaliw jest kosztowne i energochłonne. Na przykład koszt prasowania słomy wynosi 5–25 zł/Mg, a wydatek energetyczny brykietowania drewna przekracza ich wartość opałową. Względy ekonomiczne wskazują zatem, że należy dążyć do spalania biomasy w formie nie przetworzonej.

Stałe biopaliwa

Do najważniejszych operacji przetwarzania roślinnej biomasy na biopaliwa stałe należą: suszenie, rozdrabnianie, granulowanie i brykietowanie. Szczególnie ważne są operacje zagęszczania biomasy (prasowanie, granulowanie i brykietowanie), ponieważ umożliwiają uzyskanie biopaliw o właściwościach zbliżonych do węgla. Na przykład, zbrykietowana słoma ma gęstość 5–10 razy większą niż w balotach [34]. Na rysunku 11.7 przedstawiono przykłady biomasy oraz biopaliw.



Rys. 11.7. Przykłady biomasy i biopaliw

Rozpowszechnioną, przydatną do palenisk rusztowych i fluidalnych, formą drewna opałowego są tzw. zrębki, uzyskiwane w urządzeniach rozdrabniających zwanych rębakami (rys. 11.8).



Rys. 11.8. Zrębki

Ciekle biopaliwa

Oleje roślinne (rzepakowy, słonecznikowy, sojowy i palmowy), będące głównie trójglicerydami, są surowcem do wytwarzania **roślinnego oleju napędowego** (biodiesel) do tłokowych silników spalinowych z zapłonem samoczynnym (p. 11.2.2.3). Tego typu olej napędowy otrzymuje się w procesie estryfikacji oleju roślinnego (w Polsce oleju rzepakowego), który polega na działaniu na olej roślinny metanolem (lub etanolem) w obecności katalizatora (KOH). W wyniku otrzymuje się ester metylowy (etylowy) oleju roślinnego i glicerynę. Przez pirolizę drewna można otrzymać olej do celów opałowych (bio-olej). Do biopaliw zalicza się także etanol i (bio)metanol (p. 11.2.2.2). Etanol, po odwodnieniu, może stanowić dodatek do benzyn. Metanol może służyć do wytwarzania benzyny syntetycznej.

Gazowe biopaliwa

Paliwa gazowe uzyskiwane z biomasy to: gaz z fermentacji metanowej gnojowicy lub osadów ściekowych (biogaz), gaz z termicznego rozkładu drewna (wytłewania) przy wytwarzaniu węgla drzewnego (gaz drzewny), gaz ze zgazowania odpadów drzewnych lub słomy oraz gaz gnilny (składowiskowy) ze składowisk odpadów, przede wszystkim komunalnych (także fermentacja metanowa).

W tabeli 11.36 przedstawiono niektóre dane wybranych gazów otrzymanych z przetwarzania biomasy w porównaniu z właściwościami gazu sieciowego GZ-50. Dane te należy traktować jako bardzo przybliżone, ponieważ właściwości tych gazów istotnie zależą od użytej do przetwarzania substancji organicznej. Więcej na temat wytwarzania paliw gazowych z biomasy można znaleźć w pracy [34, 43].

Tabela 11.36

Ważniejsze składniki gazów otrzymywanych z biomasy i ich wartość opałowa w porównaniu do właściwości gazu sieciowego GZ-50

Rodzaj gazu	CO ₂ %	CO %	CH ₄ %	H ₂ %	N ₂ %	Inne %	Wartość opałowa MJ/m ³
Biogaz [43]	14–18	0–2,1	52–85	0–5	0,6–7,5	H ₂ S 0,08–5,5	16,8–23
Gaz drzewny [41]	45–55	28–35	3,5–12,6	1–5	–	C ₂ H ₄ ≈ 2	12,6
Gaz ze zgazowania biomasy [44]	13,3	14,7	3,7	7,3	44,9	H ₂ O 16,1	4,8
GZ-50	0,9–0,11	–	96–98	–	0,6–0,84	[H ₂ S] ≤ 20 mg/m ³	≥ 31,0

Literatura

1. PN-87/C-96001 Paliwa gazowe rozprowadzane wspólną siecią i przeznaczone dla gospodarki komunalnej.
2. PN-82/C-96000 Gazy węglowodorowe (płynne C₃–C₄).
3. Furtak L. i in., *Warunki techniczne i odbioru kotłowni na paliwa gazowe i olejowe*, Warszawa, SG-GiK, 1995.
4. Molenda J., *Gaz ziemny*, Warszawa, WNT, 1993.
5. Tomeczek J., *Zgazowanie węgla*, Gliwice, Politechnika Śląska, 1991.
6. Siemek J., *Gaz ziemny w Polsce, stan i perspektywy*, Gospodarka Paliwami i Energią, 1994, nr 9, s. 3.
7. Tokarzewski J., *Gazownictwo w Polsce*, Rzeczpospolita 25.04.1996 r.
8. Grzechowiak J.R., *Chemia ropy naftowej*, Wrocław, Politechnika Wrocławska, 1987.
9. Grzywa E., Molenda J., *Technologia podstawowych syntez organicznych*, Warszawa, WNT, 1987.
10. PN-76/C-96024 Przetwory naftowe. Oleje opałowe.
11. Górski K., Górski W., *Napędy lotnicze, Materiały pędne i smary*, Warszawa, WKiŁ, 1986.
12. Orzechowski Z., Prywer J., *Rozpylanie cieczy w urządzeniach energetycznych*, Warszawa, WNT, 1994.
13. PN-71/C-97012 Produkty węglowodoodne. Olej opałowy.
14. Luft S., *Zastosowanie metanolu jako paliwa do silników spalinowych w aspekcie procesów spalania*, III seminarium naukowe „Procesy spalania”, Radom, 1998.
15. Lotko W., *Zasilania silników wysokoprężnych paliwami węglowodoodowymi i roślinnymi*, Warszawa, WNT, 1997.
16. *Węgiel kamienny*, red. A. Czapliński, Kraków, Wydawnictwo AGH, 1994.
17. *Chemia i fizyka węgla*, red. S. Jasieńko, Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 1995.
18. Jasieńko S., Biegańska C., Świetlik U., Kidawa H., *Atlas mikroskopowych typów struktur występujących w węglach kamiennych i koksach*, Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 1997.
19. Tomeczek J., *Spalanie węgla*, Gliwice, Politechnika Śląska, 1992.
20. Orłowski P., Dobrzański W., Szwarc E., *Kotły parowe*, Warszawa, WNT, 1979.

21. Hessley R., Reasoner J.W, Riley J.T., *Coal Science: An Introduction to Chemistry, Technology, and Utilization*, Nw York, John Wiley&Son 1986.
22. http://www.pgi.gov.pl/surowce_mineralne/torf.htm
23. Tengler Sz., *Współczesne metody przeróbki węgla*, Warszawa, PWN 1981.
24. Ściążko M., *Węgiel kamienny – podstawowy surowiec dla energetyki*, mater. konf. pt. „Spalanie węgla’99”, Ustroń-Zawodzie 24-26 marca 1999.
25. Stańczyk K. i inni, *Perspektywy wykorzystania węgla w krajach Europy Środkowowschodniej*, Katowice, GIG, 2000.
26. Kowalski J., Rosiński S., *Chemia i technologia węgla brunatnego*, Warszawa, PWN, 1957
27. *Studium techniczno-ekonomiczno-finansowe: Wariant alternatywny, Optymalne wykorzystanie paliw krajowych*, t. 1, Warszawa–Turek, Porozumienie Producentów Węgla Brunatnego, 1993.
28. Kaczmarczyk J. I inni, *Badania możliwości zmniejszenia emisji NO_x podczas spalania węgla brunatnych przez ich impregnację węglem*, Sprawozdanie z projektu badawczego, Instytut Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechnika Wrocławska, Wrocław 2004.
29. Kozłowski Z., *Węgiel brunatny w polskiej energetyce*, materiały konf. „Spalanie Węgla’99”, Ustroń-Zawodzie marzec 1999.
30. Loftness R.L., *Energy Handbook*, Second Ed., New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1984.
31. GUS – Rocznik Statystyczny, Warszawa, 2003.
32. Werther J. et al., *Combustion of agriculture residues*, Prog. Energy Combust. Sci., 2000, Vol. 26, s. 1.
33. Bogdanienko J., *Odnawialne źródła energii*, Warszawa, Biblioteka Problemów PWN, 1989.
34. Tymiński J., *Wykorzystanie odnawialnych źródeł energii w Polsce do 2030 roku*, Warszawa, IB-MiER, 1997.
35. Kowalik P., *Możliwości wykorzystania biomasy do celów energetycznych w Polsce*, Ogrzewnictwo Praktyczne, 1997, nr 2.
36. Materiały informacyjne *Kotłownia na słomę*, Lubąń, PEC Lubąń Sp. z o.o., 2000.
37. Kowalik P., Wichowski R., *Biomasa podstawowym rodzajem energii odnawianej w Polsce*, Ogrzewnictwo i Klimatyzacja, 2000, nr 7.
38. Fechner W., Kotowski W., *Przetwarzanie odpadów organicznych via biogaz do metanolu*, Gospodarka Paliwami i Energią, 1998, nr 6.
39. Urbańczyk G.W., *Nauka o włóknie*, Warszawa, WNT, 1985.
40. *Ekologiczne aspekty przetwarzania energii* (red. W. Gajewski), Warszawa, KTiS PAN, 1996.
41. Prusiński S., *Chemia drewna*, Warszawa, PWRiL, 1984.
42. Tillman D.A., *The Combustion of Solid Fuels and Wastes*, San Diego, Academic Press Inc., 1991.
43. Steppa M., *Biogazownie rolnicze*, Warszawa, IBMiER, 1992.
44. *Energetyka*, 1999, nr 8, s. 404.