

Białystok 21. 08. 2013

AUTOREFERAT

- 1. Imię i nazwisko:** Sławomir Poskrobko
- 2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe / artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.**

1985 - Politechnika Warszawska Wydział Mechaniczny Energetyki i Lotnictwa (MEiL) - dyplom magistra inżyniera mechanika specjalność Maszyny i Urządzenia Przemysłu Chemicznego i Spożywczego (MUPCHiS). Praca magisterska pod tytułem: „Model matematyczny transformatora ciepła z czynnikiem chłodniczym wodą i sorbentem bromkiem litu”, wykonana pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Kazimierza Brodowicza.

1998 - Politechnika Białostocka Wydział Mechaniczny - rozprawa doktorska pod tytułem: „Badania pękania elementów konstrukcyjnych z ostrymi krawędziami i wtrąceniami”, wykonana pod kierunkiem dr. hab. inż. Walentego Osipiuka prof. PB. (Doktor nauk technicznych – dyscyplina: Budowa i Eksploatacja Maszyn) (**Załącznik nr 3**)

- 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/artystycznych.**

1986 – 1989 - Hajnowskie Przedsiębiorstwo Suche Destylacji Drewna w Hajnówce (obecny Gryfskand) na stanowiskach: stażysty, kierownika Wydziału Rozkładowej Destylacji Drewna, kierownika Wydziału Technologicznego Głównym celem działalności przedsiębiorstwa było i jest wytwarzanie węgla aktywnych na bazie węgla kamiennych i biokoksu. (**Załącznik nr 4**)

1989 – kontynuacja – Politechnika Białostocka Wydział Mechaniczny:

w tym: 1989 – 1999 – Katedra Podstaw Konstrukcji Maszyn,

1999 – 2010 – Katedra Techniki Ciepłej i Chłodnictwa,

2010 - kontynuacja - Zakład Techniki Rolnej i Leśnej.

2002 – 2006 – (II etat, rzeczoznawca techniczny) ETS HOVPOL Sp. Z O. O ul. Piotrkowska 3, 90-368 Łódź - przedstawicielstwo firmy ENTECH Australia (zgodnie z załączonym Świadectwem Pracy) . Głównym celem działalności firmy było realizacja inwestycji z zakresu projektowania i budowy instalacji do termicznej utylizacji odpadów na bazie produktów (gazogeneratorów) ENTECH. (Załącznik nr 4)

2002 – 2004 – Współpraca międzynarodowa z firmą ENTECH (Australia) (Załącznik nr 10)

4. **Wskazanie osiągnięcia* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):**

a) **tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego,**

Ograniczanie mobilności chloru w paleniskach kotłowych – wytyczne dla innowacyjnych technologii spalania biomasy i paliw z odpadów

b) **(autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa),**

1. **Poskrobko S., Łach J., Woroniak G.:** (2005), Paliwo z odpadów celulozowo-papierniczych, Paliwa z odpadów tom V, praca zbiorowa pod redakcją J.W. Wandrasza, i K. Pikonia, Wydawnictwo Helion Gliwice 2005, 77-88
2. **Łach J., Sadowski K., Poskrobko S.:** (2008), Mathematical formalism for blending to obtain formed fuels from waste, Fuel, vol.87, 2677–2685. (JCR)
3. **Łach J., Poskrobko S., Tomaszewicz-Zaluska D.:** (2009), On a methodology for blending to obtain ternary formed fuels from waste, Archives of Thermodynamics 30 (3), 1-27
4. **Poskrobko S., Łach J., Król D.:** (2010), Experimental investigation of hydrogen chlorine bonding with limestone and dolomite in the furnace of a stoker-fired boiler, Energy & Fuels, vol.24, No.11 pp. 5851-5858. (JCR)
5. **Poskrobko S., Łach J., Król D.:** (2010), Experimental Investigation of Hydrogen Chloride Bonding with Calcium Hydroxide in the Furnace of a Stoker-Fired Boiler, Energy & Fuels vol. 24, pp. 1948–1957. (JCR)
6. **Poskrobko S., Król D., Łach J.:** (2012), Hydrogen Chloride Bonding with Calcium Hydroxide in Combustion and Two-Stage Combustion of Fuels from Waste, Energy & Fuels, vol. 26, pp. 842-853. (JCR)

7. Król D., Łach J., Poskrobko S.: (2010), O niektórych problemach związanych z wykorzystaniem biomasy nieleśnej w energetyce, *Energetyka* nr 1, pp. 53 – 62.
 8. Poskrobko S.: (2013) Identification and stabilization of combusting animal waste with active participation of bone material — Emission of SO₂ and HCl, *Fuel Processing Technology*, vol. 113, pp. 20–27. (JCR)
- c) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

1. WSTĘP

Celem przytaczanych poniżej publikacji było opracowanie podstaw procesowych technologii wytwarzania i spalania paliw formowanych z odpadów i biomasy pochodzenia rolniczego, uwzględniając sposoby ograniczania migracji i emisji HCl. W badaniach technologicznych zastosowano paliwa formowane z odpadów przemysłowych i bioodpady, które w składzie elementarnym substancji palnej zawierały chlor. Pierwszą grupę paliw komponowano z odpadów przemysłowych, w których chlor występuje w postaci związków organicznych - głównie PCW. Były to paliwa dwuskładnikowe wytworzone z odpadów powstających w przemyśle celulozowo-papierniczym i paliwa wieloskładnikowe formowane z odpadów przemysłowych dla potrzeb przemysłu cementowego. Proces odchlorowania w paliwach wytworzonych na bazie odpadów z przemysłu celulozowo-papierniczego uzależniono od technologii formowania tych paliw, w ramach której proponowano zaplanowany a priori sposób ograniczenia udziału pierwiastka chloru w paliwie poprzez wyeliminowanie (drogą segregacji) materiałów o wysokiej zawartości Cl. Jeśli chodzi o paliwa formowane z odpadów przemysłowych wytwarzane dla przemysłu cementowego, to proponowano cykl badań technologicznych, których celem było wychwytywanie HCl bezpośrednio w paleniskach kotłów z zastosowaniem wapiennych dodatków do paliwa. Drugą grupą paliw były paliwa biomasowe, w których chlor występuje w strukturze wiązań nieorganicznych (mineralnych), najczęściej w postaci NaCl i KCl. Badania odnosiły się do procesu spalania poubojowych odpadów zwierzęcych (jako skrajnego przypadku biomasy zawierającej chlor i siarkę). Ze względu na specyfikę tych odpadów biomasowych, opracowano technologię stabilizacji procesu spalania, rozpatrując możliwości

wychwytywania HCl i SO₂ w palenisku, co odbywało się poprzez wykorzystanie naturalnych związków wapnia tworzących materiał kostny. Prezentację takich badań, pomimo że nie jest to typowa biomasa tzw. zielona jak np. słomy i trawy, uzasadnia się dużym podobieństwem postaci chloru w biomase zwierzęcej do typowej biomasy rolniczej. Przeprowadzenie badań w skali przemysłowej z biomasą rolniczą o wysokich zawartościach chlorków metali alkalicznych jest praktycznie niemożliwe, a to ze względu na trudności, jakie można napotkać w trakcie eksploatacji kotłów, które w zasadzie nie są dostosowane do spalania biomasy agro w 100%. W trakcie długotrwałych (trwających kilka tygodni) i wielokrotnie powtarzanych prób technologicznych można się bowiem spodziewać poważnych awarii, których usunięcie wiąże się z ponoszeniem wysokich kosztów odstawienia i remontu kotła. Natomiast krótkotrwałe serie próbne nie dadzą wiarygodnych wyników. W tej sytuacji, identyfikacji spalania biomasy agro dokonano na podstawie prób spalania odpadów mięsnych, jako że dostępna instalacja była do nich dostosowana. Uzyskane w ten sposób wyniki mogą być wykorzystane do ustalenia technologii oczyszczania spalin i gwarantują jej skuteczne wdrożenia. W omawianym przypadku spalania odpadów zwierzęcych, zespół badawczy docelowo realizował zadanie dobudowy instalacji oczyszczenia spalin, co zakończyło się powodzeniem dzięki żmudnym badaniom stabilizacji procesu spalania.

2. PALIWA FORMOWANE O LIMITOWANEJ ZAWARTOŚCI CHLORU

Na bazie technologii wytwarzania celulozy w Stora Enso Ostrołęka, w pracy: *Poskrobko S., Łach J., Woroniak G.: Paliwo z odpadów celulozowo-papierniczych, Paliwa z odpadów V, Gliwice (2005), 77-88* przedstawiono sposób wytwarzania paliwa z odpadów przemysłowych, pochodzących z przetwórstwa celulozowo-papierniczego, o kalibrowanej zawartości chloru (Cl). Paliwo wytworzono z dwóch odpadowych składników: A1 - wysokokalorycznego odpadu makulaturowego (folie, taśmy z tworzyw sztucznych PCW, resztki papieru i tektury) i A2 – niskokalorycznego osadu technologicznego tzw. „masy łapaniej” (włókna i drobna frakcja celulozowa, osady papierowe). Celem analizy teoretycznej było ustalenie receptury wytwarzania paliwa stałego z komponentów: A1 i A2, uwzględniając takie parametry produktu, jak: wartość opałowa i udział gramowy chloru. Jakość paliwa określają wymagania zawarte w normie *Europejskiego Komitetu Normalizacyjnego CEN/TS*

15359, w której kluczowe zasady oceny są superpozycją kryterium termo-ekonomicznego i technologicznego. Pierwsze z nich dokonuje jakościowego podziału paliw według wartości opałowych, a drugie segreguje paliwa na podstawie zawartości (Cl), co z jednej strony zapewnia niską emisję HCl i PCDD/F do atmosfery, a z drugiej stwarza możliwość ochrony stalowych elementów konstrukcyjnych paleniska kotłowego, segmentów wymiennikowych, głównie przegrzewaczy pary, i instalacji wyciągu spalin przed wysoko- oraz niskotemperaturową korozją chlorową. Zasady przyjęte w kryterium technologicznym mają istotne znaczenie, jeśli chodzi o warunki eksploatacji jednostek kotłowych zainstalowanych w elektrowniach i elektrociepłowniach, w których mają być spalane paliwa z odpadów. W przypadku paliwa formowanego z odpadów celulozowo papierniczych, źródłem chloru był wysokokaloryczny odpad A1, w którym przeważający udział wśród tworzyw sztucznych stanowił polichlorek winylu (PCW). Natomiast osad technologiczny A2 (w większości biomasa) posiadał niską wartość opałową ze względu na wysoką zawartość wilgoci i popiołu, co uniemożliwiało jego samodzielne spalanie. Wychodząc z przyjętego celu badawczego, wymienionym kryteriom podporządkowano formowanie paliwa ze składników: A1 i A2. Dobrano takie udziały masowe komponentów, że wartość opałowa paliwa, umożliwiająca samodzielne spalanie, zawiera się w przedziale od 6,0MJ/kg do 9,5MJ/kg, a udziały chloru korespondują zarazem z kryterium technologicznym zawartym w *CEN/TS 15359*. W celu ułatwienia doboru udziałów poszczególnych składników (A1, A2), zapewniających uzyskanie pożądanych wartości właściwości mieszanki paliwowej, w tym jej składu elementarnego, sporządzono charakterystyki technologiczne, jak np.: zawartość chloru w formowanym paliwie dwuskładnikowym $Cl_{(A1+A2)}=f(\%A2)$ czy też wartość opałowa tegoż paliwa $W_{d(A1+A2)}=f(\%A2)$. Odnosząc się zaś do wartości stężeń poszczególnych gazowych składników spalin (produktów spalania), przedstawiono obliczenia oparte na stechiometrycznych związkach fizycznych, opisujących proces całkowitego i zupełnego spalania paliwa z odpadów celulozowo-papierniczych. Za punkt wyjścia przyjęto charakterystyki paliwowe obu komponentów, tj.: A1 i A2, które określono za pomocą analizy elementarnej i technicznej. Na podstawie charakterystyk technologicznych określa się zaś minimalne i rzeczywiste zapotrzebowanie powietrza spalania, minimalną i rzeczywistą ilość (masę, objętość) spalin wilgotnych i suchych oraz ich skład.

Powyższa, stosunkowo prosta, wstępna analiza możliwości formowania pełnowartościowych paliw z odpadów, powstających w przemyśle celulozowo-papierniczym, przyczyniła się do opracowania przeze mnie i współpracowników uogólnienia powyższej koncepcji formowania paliw niskoemisyjnych na przypadek dowolnych paliw dwuskładnikowych o pożądanych cechach użytkowych i właściwościach fizykochemicznych tworzonych z komponentów o w zasadzie dowolnych składach pierwiastkowych w stanie roboczym, a więc i właściwościach kalorycznych i technologicznych. Zaproponowany formalizm matematyczny został zweryfikowany na drodze eksperymentalnej. Kryteria, stanowiące o przydatności formowanych paliw dla procesów energetycznych, przyjęto w postaci analogicznej jak w powyższych rozważaniach wstępnych. Pierwsze z nich, tzn.: kryterium termo-ekonomiczne, zapewnia - zgodnie z CEN - samowystarczalność i stabilność procesu spalania. Wartość opałowa w stanie roboczym ma więc być nie mniejsza od a priori założonej minimalnej wartości opałowej, tj. $W_{d(pf),r} \geq W_{d(pf),r(\min)}$. Drugie zaś, tzn. kryterium technologiczne, przekładające się na ograniczony zasięg korozji chlorowej powierzchni ogrzewalnej kotłów, wymaga, aby udział chloru (Cl) w masie suchej paliwa był nie większy od dopuszczalnego a priori, tj. $cl_{pf,s} \leq cl_{pf,s(\max)}$. Wymieniony układ nierówności uzupełnia się równaniami bilansu masy i zależnością do przeliczania udziałów masowych komponentów formowanego paliwa. Rozwiązanie tak sformułowanego problemu zostało szczegółowo opisane w pracy: Łach J., Sadowski K., Poskrobko S.: *Mathematical formalism for blending to obtain formed fuels from waste*, *Fuel* (2008), 87, 2677–2685. Sprowadza się ono do identyfikacji odpowiednich zbiorów udziałów masowych składowych substancji palnych w masie roboczej paliwa, co stanowi podstawę dla ustalenia proporcji, w jakich należy mieszać substancje palne, a więc stwarza możliwość sterowania produkcją paliwa z odpadów. Można także uważać, że tym samym dostaje się zbiór paliw formowanych spełniających postulowane powyżej kryteria, przy czym każde paliwo z tego zbioru odpowiada określonym udziałom masowym obu komponentów, a zatem odznacza się jednoznacznym składem pierwiastkowym. W przedłożonej metodologii formowania paliw dwuskładnikowych zwraca się także uwagę na możliwe przypadki szczególne. Procedurę ogólną ilustruje się kilkoma przykładami obliczeniowymi formowania paliwa z powyżej wskazanych odpadów: A1 i A2.

Żaden z tych komponentów nie może być spalany samodzielnie, jako że wysokokaloryczny odpad A1 zawiera dużą ilość chloru, a osad technologiczny A2 posiada małą wartość opałową ze względu na wysoką zawartość wilgoci i popiołu, przy czym energochłonny proces suszenia A2 generuje wysokie koszty. Obliczenia dowiodły, że możliwe jest ustalenie takich udziałów masowych komponentów: A1 i A2, a zatem składów pierwiastkowych wytworzonego z nich paliwa, by nadawało się ono do spalania w kotłach energetycznych. Wartość opałowa tego paliwa może bowiem przynależeć do przedziału od 6,0MJ/kg do 9,5MJ/kg, co wskazuje na zdolność do samodzielnego i stabilnego spalania, które najefektywniej przebiega w kotłach fluidalnych lub z rusztem retortowym. Zarazem proces ten nie powoduje korozyjnego zagrożenia dla stalowych elementów konstrukcyjnych paleniska kotłowego. Rozwiązanie sformułowanego problemu wykorzystano do ustalenia optymalnych warunków spalania na podstawie stechiometrycznych związków fizycznych. Analizy obliczeniowe przy spalaniu zupełnym i całkowitym dowiodły, że w danym przypadku nie pojawia się obciążenie atmosfery emisją HCl i PCDD/F, a więc możliwe jest sprostanie wymogom ochrony środowiska. W istocie rzeczy, w procesie formowania paliw z różnych substancji palnych wykorzystuje się dodatnie efekty synergiczne między tymi substancjami. I tak, dodatek odpadu A1 o wysokiej wartości opałowej ułatwia spełnienie warunku termo-ekonomicznego, a wysoki udział chloru utrudnia sprostanie warunkowi technologicznemu. Z odwrotną sytuacją ma się do czynienia w przypadku dodatku odpadu A2. W danym przypadku daje się ustalić skład paliwa formowanego, tj. mieszaniny substancji palnych: A1 i A2, gwarantujący taką wartość opałową $W_{d(pf),r}$ i taką zawartość chloru $cl_{pf,s}$, że może ono przynależeć do klasy I, II bądź III (wg norm CEN). Tę stosunkowo prostą procedurę obliczeniową zweryfikowano eksperymentalnie, kalibrując paliwa dwuskładnikowe o zadanych wartościach opałowych w stanie roboczym i udziałach pierwiastka chloru w masie suchej. Badania przeprowadzono w pełnej skali technicznej, w palenisku kotła dostosowanego do spalania węgla kamiennego. Uzyskane wyniki sugerują zarazem wymagania konstrukcyjne, jakie należy stawiać paleniskom kotłowym do spalania tego typu paliw.

Omówiona metodologia doboru udziałów masowych poszczególnych komponentów, bazująca na ich charakterystykach pozyskanych w ramach analizy elementarnej i technicznej,

i zarazem dostarczająca danych niezbędnych dla obliczeń stechiometrycznych przy spalaniu zupełnym i całkowitym, może być uogólniona i zastosowana w praktyce do formowania paliw wieloskładnikowych, tj. tworzonych z dowolnej liczby składowych substancji palnych, jak i z uwzględnieniem dowolnej liczby wymagań procesowych, odniesionych zarówno do suchej jak i roboczej masy tworzonego paliwa. Szczegółowo przedstawiłem ją (wraz ze współautorami) w pracy *Łach J., Poskrobko S., Tomaszewicz-Zaluska D.: On a methodology for blending to obtain ternary formed fuels from waste, Archives of Thermodynamics (2009) 30(3), 1-27*, przy czym w odniesieniu do formowania paliw trójskładnikowych spełniających powyżej wskazane warunki: termo-ekonomiczny i technologiczny. W przedłożonej metodologii uwzględniono szereg możliwych przypadków szczególnych. Większa liczba wymagań procesowych o charakterze nierówności, składających się na warunek technologiczny, może dotyczyć ograniczeń w zakresie dopuszczalnych zawartości w paliwie: wilgoci, siarki, popiołu, metali ciężkich i metali alkalicznych - powiązanych z udziałem chloru i siarki, a także ziarnistości paliwa czy emisji produktów gazowych. Algorytm może być także rozbudowywany o takie dodatkowe ograniczenia procesowe, jak np. zastosowanie katalizatorów, sorbentów, czy przystosowanie paliwa formowanego do zgazowania. Można by także postulować minimum globalnych kosztów wytwarzania 1GJ ciepła i/lub 1kWh elektryczności. Sformułowanie problemu jest stosunkowo proste, jako że otrzymuje się duży układ równań liniowych i nierówności, ale jego rozwiązanie jest już problemem samym w sobie, przy czym skala trudności rośnie przede wszystkim wraz ze zwiększaniem liczby odpadowych substancji palnych, a nie z dołączaniem kolejnych ograniczeń procesowych, aczkolwiek jeśli ograniczenia te dotyczą zawartości metali ciężkich bądź alkalicznych, to układ równań i nierówności staje się na ogół źle uwarunkowany. Podobnie jak i inne algorytmy o rozbudowanej strukturze matematycznej, proponowany formalizm matematyczny może znaleźć zastosowanie w praktyce, umożliwiając osiągnięcie powtarzalności jakościowej wytwarzanych paliw, bądź do sterowania technologią mechanicznego formowania paliw z odpadów, jako że spalanie paliw formowanych z odpadów wydaje się być nieuniknione. Rychłej obecności tych paliw na rynku nośników energii sprzyja m.in. system handlu uprawnieniami do emisji gazów cieplarnianych. W niektórych krajach UE wdrożono już do praktyki przemysłowej szereg rozwiązań

technicznych, które przekładają się na produkcję paliw formowanych na poziomie ponad 3mln Mg/a.

3. OGRANICZANIE MOBILNOŚCI HCl W TECHNOLOGII SPALANIA PALIW FORMOWANYCH Z ODPADÓW

Biorąc pod uwagę uciążliwość w eksploatacji kotłów spowodowaną oddziaływaniem korozyjnym chloru na stalowe elementy konstrukcyjne paleniska i instalacji kotłowych, ważnym problemem badawczym są technologie ograniczania mobilności chloru uwalnianego w procesie spalania z masy paliw wytwarzanych z odpadów. Głównym źródłem halogenów, w tym chloru Cl, są wówczas tworzywa sztuczne (np.: PCW i teflon) zawierające podstawniki halogenowe. Jedną z niewielu metod zabezpieczenia stalowych elementów konstrukcyjnych znajdujących się w instalacjach kotłowych, a głównie w paleniskach, jest wychwytywanie HCl bezpośrednio w komorze spalania. W ramach poniżej przedstawianych technologicznych prac badawczych omawia się technologię ograniczania mobilności HCl poprzez jego wychwytywanie w palenisku za pomocą sorbentów wapiennych, przy czym identyfikacji zachodzących zjawisk dokonano w skali półtechnicznej i technicznej.

Proces uwalniania HCl i jego wychwytywania z zastosowaniem takich sorbentów wapiennych, jak kreda i dolomit, opisano w publikacji *Poskrobko S., Łach J., Król D.: Experimental investigation of hydrogen chlorine bonding with limestone and dolomite in the furnace of a stoker-fired boiler, Energy & Fuels (2010), 24, 5851-5858*. Dokonano w niej porównania zdolności wymienionych sorbentów do ograniczania mobilności chloru - w palenisku kotła - uwalnianego z materiału palnego w postaci HCl. Badania technologiczne wykonano w skali półtechnicznej w kotle wodnym o mocy 225kW z rusztem podsuwnym retortowym. Przyjęto, że miarą ograniczenia mobilności chloru w palenisku jest zmniejszenie stężenia chlorowodoru (HCl) w odlotowych gazach spalinowych. W celu identyfikacji zjawiska wiązania chlorowodoru, badania przeprowadzono z zastosowaniem tworzywa (recyklatu) PCW dodawanego do paliwa biomasowego (matrycy) o niewielkim udziale chloru (~ 0,01% w suchej masie bezpopiołowej), jakim była poekstrakcyjna śruta rzepakowa. W ten sposób modelowano emisję HCl, doziarniając śrutę coraz większym udziałem recyklatu PCW. Można uważać, że tym samym utworzono nowe paliwa o zróżnicowanym udziale

gramowym chloru w substancji palnej. Uformowano więc cztery paliwa modelowe o określonym składzie elementarnym. Postać, w jakiej występował chlor, była wówczas jednoznacznie określona poprzez rodzaj połączenia chemicznego. Do wychwytywania HCl zastosowano powszechnie dostępne sorbenty wapienne, takie jak węglan wapnia (kreda) CaCO_3 i dolomit $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Różnicując ilość sorbentu dodawanego do każdego z czterech paliw modelowych, otrzymano 32 różne paliwa, które testowano eksperymentalnie w palenisku kotła. W rozważanym przypadku, chlorowódór równomiernie i jednakowo szybko uwalniał się przez warstwę paliwa na ruszcie do komory paleniskowej w wyniku rozkładu PCW w procesie spalania paliwa. Ponadto, poekstrakcyjna śruta rzepakowa charakteryzuje się stosunkowo niewielką, jak na biomasę, zawartością takich metali alkalicznych, jak: sód, potas i wapń, a więc i pod tym względem „matryca” była prawie zerowa. To oznacza, że prawie cała ilość składnika alkalicznego, który miał wiązać chlorowódór uwalniany z uformowanych paliw, pochodziła wyłącznie od dodawanych sorbentów wapiennych. Sorbenty te, w postaci drobnoziarnistego proszku o dobrej jakości przemiału, były mieszane z paliwem przed jego podaniem do kotła. Jeśli paliwo charakteryzuje się dużą zawartością pierwiastków alkalicznych, to wówczas część czynnika alkalicznego pochodzi z samego paliwa, co odróżnia taką substancję palną od poekstrakcyjnej śruty rzepakowej. Wtedy, tak jak i w przypadku chloru, połączenia chemiczne, w jakich mogą być związane te pierwiastki, pozostają różne i niezidentyfikowane, co przekłada się na ich różną reaktywność. Istotny jest również fakt, że badane paliwo było bogate w siarkę, jako że substancja palna bezpopiołowa zawierała jej 1,38%. Siarka uwalniana podczas termicznego rozkładu paliwa znajdowała się w fazie gazowej w postaci tlenkowej i w palenisku reagowała z alkaliarni, wiążąc je częściowo do siarczanów, a tym samym podnosząc temperaturę mięknięcia popiołów, co ułatwiało prowadzenie procesu spalania w temperaturze 750-850°C, przy czym dotyczyło to szczególnie równomiernej dystrybucji powietrza pierwotnego przez dysze umieszczone w górnej części rusztu retortowego, gdzie zbierał się popiół. W ten sposób, wysoki udział siarki zapobiegał tworzeniu konglomeratów popiołowych na ruszcie kotła z udziałem niedopałów PCW, a tym samym blokowaniu (szlakowaniu) dysz nadmuchu powietrza spalania na ruszt kotła przez uplastyczniony popiół. Jeśli chodzi o wybór wymienionych sorbentów wapiennych, to ich zastosowanie uzasadniam szeroką dostępnością,

stosunkowo niską ceną oraz tym, że zostały zastosowane w występującej powszechnie formie handlowej, a więc nie było wymagane ich dodatkowe przetwarzanie, polegające głównie na odpowiednim rozdrabnianiu. Sorbenty wapienne były mieszane z paliwem i takiej postaci dozowano je do paleniska kotła. Taka była koncepcja badań ograniczenia mobilności chloru przy zapewnieniu, że PCW całkowicie ulegnie rozkładowi, dzięki czemu uzyska się równomierną emisję HCl i adekwatną do zawartości tworzywa. W procesie spalania każdego z 32 paliw dokonywano pomiaru stężeń podstawowych produktów gazowych, włącznie z chlorowodorem. Na podstawie emisji HCl oceniano skuteczność ograniczania mobilności chloru w palenisku. Zasadniczym celem badań była identyfikacja trendu zmian stężeń HCl w gazowych produktach spalania w zależności od procentowego dodatku PCW do paliwa, a więc ilości chloru zawartego w paliwie, oraz rodzaju i procentowego udziału sorbentów wapiennych dodawanych do badanych paliw.

Lepszą efektywność ograniczania mobilności chloru uwalnianego w postaci HCl uzyskano z zastosowaniem wapna hydratyzowanego $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Badania przeprowadzono w identycznym zestawie eksperymentalnym z zastosowaniem identycznych paliw, tj. śruty rzepakowej z dodatkami recyklatu PCW. Szczegółowe wyniki badań technologicznych wychwytywania HCl przez sorbent $\text{Ca}(\text{OH})_2$ przedstawiono w pracy *Poskrobko S., Łach J., Król D.: Experimental Investigation of Hydrogen Chloride Bonding with Calcium Hydroxide in the Furnace of a Stoker-Fired Boiler, Energy & Fuels (2010), 24, 1948–1957*. Rezultaty badań dowiodły, że największą reaktywność, tj. największą zdolność odchlorowania spalin w palenisku kotła, można przypisać wodorotlenkowi wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mniejszą - węglanowi wapnia (kredzie) CaCO_3 i najmniejszą - dolomitowi $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Ta najwyższa skuteczność wapna hydratyzowanego wiąże się z największym udziałem pierwiastka wapnia (Ca) w równoważnej masie sorbentu oraz zdolności transformacji wapna hydratyzowanego do najbardziej reaktywnej postaci tj. do CaO już od temperatury 400°C. Jeśli chodzi o dolomit, to należy brać pod uwagę fakt, że jego stosowanie może powodować, ze względu na zawartość magnezu, lokalne zmiękczenie popiołów, w tym i pyłów lotnych. Nadmienić należy, że w przypadku stosowania dolomitu do wiązania siarki w paleniskach kotłowych opalanych węglem kamiennym nie ma się do czynienia z takowym zjawiskiem, jako że siarczany odznaczają się wyższymi temperaturami mięknięcia niż chlorki. Wyniki

pomiarów i obliczeń zamieszczone w pracy podają nie tylko procentowe udziały masowe dodatków PCW i sorbentów dozowanych do każdego z paliw, ale i zasadnicze wyniki badań w postaci względnego stężenia chlorowodoru ϕ w odlotowych gazach spalinowych, będącego stosunkiem rzeczywistego, bieżącego stężenia (HCl) do stężenia początkowego (HCl)₀ w spalinach wilgotnych, powstałych ze spalania poekstrakcyjnej śruty rzepakowej. Jeśli porówna się względne stężenia chlorowodoru ϕ w spalinach wilgotnych w przypadku zastosowania sorbentu wapiennego w postaci wapna hydratyzowanego $\phi[Ca(OH)_2]$ i kredy $\phi(CaCO_3)$, to ich stosunek $\phi[Ca(OH)_2]/\phi(CaCO_3)$, dla tych samych - ważnych z praktycznego punktu widzenia - wartości stosunku molowego μ , wahał się od 59 do 63%. Stosunek $\phi[Ca(OH)_2]/\phi(CaCO_3 \cdot MgCO_3)$ osiągał zaś wartości od około 47 do 58%, a $\phi(CaCO_3)/\phi(CaCO_3 \cdot MgCO_3)$ - od około 79 do 93%. Charakterystyki odchlorowania spalin w palenisku w zależności od udziału procentowego badanych sorbentów wapiennych mają istotne znaczenie praktyczne, albowiem umożliwiają dodanie do paliwa optymalnej ilości sorbentu wapiennego (wodorotlenku wapnia, węglanu wapnia czy dolomitu). Jego nadmierna ilość, stosowana w celu odchlorowania i zarazem odsiarczania spalin, zmienia jakość popiołu i zwiększa ilość powstających odpadów stałych. Na podstawie przeprowadzonych badań można było stwierdzić, że te same sorbenty jak dla chloru można stosować i do innych halogenów, np. fluoru bądź bromu. Równocześnie można wysunąć tezę, że proces odhalogenowania może przebiegać łącznie z odsiarczaniem spalin. Wiązanie chlorowodoru w komorze paleniskowej może skutecznie zapobiegać tworzeniu się (w reakcjach wtórnych) silnie toksycznych związków - polichlorowanych dibenzodioksyn i furanów, bowiem chlorowódor jest prekursorem tworzenia ich kongenerów. Fakt ten stanowi o randze przedstawionych wyników badań eksperymentalnych w skali półtechnicznej nad ograniczeniem mobilności chloru uwalnianego w postaci chlorowodoru w palenisku kotłowym, a więc i nad zmniejszeniem stężenia chlorowodoru w odlotowych gazach spalinowych. Finalnie oznacza to również, że można skutecznie redukować intensywność korozji chlorowej, a więc zapobiegać obniżaniu się dyspozycyjności kotłów. Przeprowadzone badania sugerują więc ciąg działań zmierzających do przystosowania kotłów do spalania paliw formowanych z odpadów.

W oparciu o doświadczenie zdobyte w powyższych pracach, przeprowadziłem - wraz ze współpracownikami - badania spalania paliw formowanych z odpadów w palenisku kotła rusztowego i dwustopniowym palenisku, w którego pierwszym stopniu realizowano proces zgazowania, a w drugim, tj. komorze dopalającej, spalano gazowe produkty zgazowania (gaz syntezowy) oraz tzw. niedopały stałe występujące w postaci koksu lub półkoksu. Sposób przeprowadzenia badań oraz wyniki przedstawiłem ze współautorami w pracy *Poskrobko S., Król D., Łach J.: Hydrogen Chloride Bonding with Calcium Hydroxide in Combustion and Two-Stage Combustion of Fuels from Waste, Energy & Fuels (2012), 26, 842-853*. Skoncentrowano się w niej na prezentacji metodyki oraz wyników badań technologicznych przeprowadzonych w skali przemysłowej, dotyczących sposobu ograniczania mobilności HCl w procesach spalania paliw formowanych z odpadów o różnym udziale gramowym chloru. Podstawowym celem było porównanie dwóch technologii spalania paliw formowanych z odpadów o różnej zawartości chloru, przy czym z punktu widzenia możliwości ograniczenia jego mobilności w palenisku. Ma to istotny wpływ na ograniczenie ognisk procesów korozyjnych stalowych elementów konstrukcyjnych instalacji kotłowych oraz redukcję emisji HCl. Pierwszy cykl badań wykonano w kotle rusztowym, typowym do spalania węgla kamiennego w temperaturze 1050°C, z rusztem płaskim o mocy 1,1MW. Drugi cykl przeprowadzono w instalacji dwustopniowego (dwuetapowego) spalania o mocy 1MW (typowej dla spalania odpadów medycznych), w której w pierwszym etapie w temperaturze 650°C zachodził proces zgazowania paliwa z odpadów, a następnie - w drugim etapie, w temperaturze 1000°C odbywało się spalanie gazu syntezowego z udziałem dodatkowego wspomagającego źródła ciepła (palnika gazowego). Badaniom poddano dwa rodzaje paliw formowanych z odpadów przemysłowych: (1) o początkowej (wyjściowej) zawartości chloru 0,5%, a następnie sukcesywnie zwiększanej poprzez doziarnianie recyklatem PCW do maksymalnej wartości $Cl_{max} = 0,86\%$ (można uważać, że w ten sposób otrzymano niejako rodzinę paliw z odpadów, o różnych udziałach gramowych chloru); (2) o wysokim udziale gramowym chloru wynoszącym ~ 1%, którego nie zmieniano. Udział gramowy siarki w paliwie (1) był wysoki i wynosił ~ $S=1,26\%$, a w paliwie (2) był niski $S=0,20\%$. Wysoki udział siarki, szczególnie w paliwie (1), oraz niskie zawartości potasu i sodu nie miały istotnego wpływu na obniżanie temperatury mięknięcia popiołu, a zatem

i strukturę żużla, co wyraźnie uwidoczniło się w trakcie realizacji badań. Z danych dotyczących właściwości paliwowych wynika, że badane paliwa charakteryzowały się dużą zawartością pierwiastka wapnia. Jeśli wziąć pod uwagę, że i udział gramowy chloru był duży, to wapń zawarty w paliwie sprzyjał w sposób naturalny redukcji mobilności chloru w procesie spalania i zgazowania. Warunkiem koniecznym dla takiej reakcji było występowanie chloru w paliwie w połączeniach organicznych. Wartość opałowa paliwa (1) wynosiła średnio $\sim \text{LHV}_{(1)}=19315\text{kJ/kg}$, a (2) - $\text{LHV}_{(2)}=10763\text{kJ/kg}$. Przemysłowe formowanie paliw z odpadów realizowane jest tak, aby otrzymywane paliwo odznaczało się składem pierwiastkowym, gwarantującym weryfikowane właściwości paliwowe. Paliwo do badań było tak formowane z odpadów przemysłowych, aby odznaczało się określoną zawartością chloru Cl. Z faktu, że ma się do czynienia z odpadami przemysłowymi, wynika, że chlor występuje głównie w związkach organicznych. W celu ograniczania mobilności chloru, utworzone paliwa modelowe mieszano - przed ich spalaniem - z różnymi ilościami sorbentu wapiennego $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Badania technologiczne zrealizowano w jednej z niewielkich ciepłowni komunalnych i w spalarni odpadów medycznych. Paliwo (1) z dodatkami PCW i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ spalano w obu instalacjach. Paliwo (2) o wysokiej zawartości Cl z różnymi ilościami sorbentu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ było spalane we wskazanym kotle rusztowym. W trakcie realizacji tych procesów dokonywano pomiaru stężeń podstawowych produktów gazowych, włącznie z chlorowodorem. Dla obu technologii spalania przedstawiono szereg wyników eksperymentalnych o wydźwięku utylitarnym, ilustrujących zależność stężenia chlorowodoru od szeregu parametrów procesowych. Oszacowano trend zmian stężenia HCl w gazach odlotowych w zależności od: (i) parametru technologicznego $\beta=(\text{HCl})_g/(\text{HCl})_s$ - charakteryzującego zależność PCW i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dodawanych do paliw – co ma wpływ na stężenie HCl_g w gazogeneratorze i stężenie HCl_s w kotle; (ii) stosunku molowego Ca/Cl_2 , (iii) stosunku gramowego $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Cl}$. W odniesieniu do właściwości paliwowych spalanych paliw i do konstrukcji palenisk, otrzymane wyniki (współczynnik β , stosunki molowe Ca/Cl_2 i gramowe $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Cl}$) tworzą bezwymiarowe wskaźniki technologiczne charakterystyczne dla procesu spalania badanych paliw. Na ich podstawie dokonano oceny oraz porównania różnych technologii spalania paliw z odpadów zawierających chlor w kotłach z różnymi

konstrukcjami palenisk. Jeśli chodzi o stężenie HCl w gazach odlotowych, to na podstawie uzyskanych wyników dowiedziono, że technologia dwustopniowego spalania, tj zgazowania (650°C) i dopalania syngazu w komorze dopalającej (1000°C), jest znacznie efektywniejsza niż spalanie tych paliw w kotle rusztowym (1050°C). Potwierdza to fakt, że technologia dwustopniowego spalania ma charakter niskoemisyjny. Wyniki badań dowiodły, że tempo wzrostu koncentracji HCl w palenisku kotła rusztowego wywołane dodatkiem PCW do paliwa (1) było kilkanaście razy większe niż w komorze gazogeneratora. Przyczyniał się do tego rozkład substancji palnej podczas ogrzewania paliwa, który prowadził do uwalniania się chloru w postaci HCl, który łatwo wydziela się z PCW już powyżej temperatury 150°C , a następnie jest częściowo wiązany sorbentem wapiennym, przy czym im wyższa temperatura, tym wiązanie HCl coraz bardziej nie nadąża za szybkością jego wyzwalania się z PCW. Powstający CaCl_2 ulegał częściowo rozkładowi w podwyższonych temperaturach, uwalniając ponownie HCl, przy czym proces przebiegał szybciej w miarę wzrostu temperatury. Spalanie paliwa z odpadów na ruszcie prowadzono w wyższej temperaturze (1050°C) niż zgazowanie (650°C), co powodowało, że tempo wydzielania się HCl było znacznie większe niż jego wiązanie sorbentem wapiennym. To przełożyło się na wartości współczynnika technologicznego β , które - jak wynika z powyższego wyjaśnienia - są rosnącą funkcją procentowego dodatku PCW do paliwa i malejącą funkcją procentowego dodatku sorbentu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do paliwa. Pewien wpływ może mieć także jakość wymieszania paliwa z PCW i $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Stawia to instalacje dwustopniowego spalania, ze względu na sprawny proces wychwytywania HCl, w szeregu technologii niskoemisyjnych, co powoduje zmniejszenie ryzyka wystąpienia ognisk korozji chlorkowej i chlorowej oraz emisji PCDD/Fs do atmosfery.

Pozyskane dane eksperymentalne i określone zależności funkcyjne umożliwiają: (i) dobór procentowego dodatku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do paliw o różnym udziale gramowym chloru, przy czym stosownie do zadanej koncentracji HCl w spalinach; (ii) ustalenie maksymalnego dodatku tworzyw zawierających chlor (np. PCW), jakim można obciążyć badane paliwo; (iii) wnioskowanie o efektywności wiązania chloru w procesach spalania paliw z zastosowaniem takich sorbentów wapiennych, jak kreda i dolomit; (iv) określenie

hipotetycznego zużycia sorbentu w przeliczeniu na CaO. Jednocześnie, eksperymenty dowodzą możliwości wykorzystania istniejących kotłów z rusztem płaskim o niedużej mocy do bezpiecznego ekologicznie spalania paliw formowanych z odpadów, głównie w niewielkich miejscowościach dysponujących ograniczonymi środkami finansowymi, a mimo to chcących wytwarzać energię ze źródeł odnawialnych, jak np. z frakcji biodegradowalnej zawartej w badanych paliwach, a także wskazują kierunek doskonalenia na ogół przestarzałej konstrukcji tych kotłów rusztowych. Jeśli chodzi o modernizację, która zarazem może być receptą na dalsze funkcjonowanie tych kotłów, to warunki spalania mogą być korzystniejsze, jeśli zwiększy się czas przebywania spalin w strefie konwekcyjnej kotła przed wymiennikiem ciepła, a więc uczyni się tę strefę wielociągową. W takim przypadku może się okazać, że mieszanie paliwa z sorbentem nie jest zasadne ze względu na wysoką (powyżej 900°C) temperaturę paliwa na ruszcie, co spowalnia wiązanie HCl sorbentem wapiennym. W takim przypadku można by zaproponować wdmuch pylistego sorbentu wapiennego do strefy konwekcyjnej, w której temperatura spalin będzie rzędu 600-700°C, a więc odpowiednia dla efektywnego wiązania HCl. Wówczas, na wysokości sklepienia zapłonowego należałoby wydłużyć strefę sklepienia nad rusztem, co spowoduje stabilny rozkład temperatury w przestrzeni nadrusztowej. Biorąc pod uwagę warunki spalania dwustopniowego (gazogenerator - komora dopalająca), warto rozważyć zastosowanie kotłów większej mocy (do ~ 20MW) z rusztem retortowym. W niecce retorty może bowiem częściowo zachodzić proces zgazowania, a w oddzielnej komorze - proces dopalania gazów. Dobrych efektów emisyjnych można się spodziewać, konfigurując gazogenerator z kotłem pyłowym opalanym pyłem węgla kamiennego. W takim przypadku gazogenerator pracuje jako przedpalenisko kotłowe. Wdmuch syngazu można realizować na dwa sposoby: (i) do strefy podstechiometrycznej, tj. pod palnikami pyłowymi; (ii) do konwekcyjnej komory kotła pod dyszami powietrznymi OFA, gdzie współczynnik nadmiaru powietrza powinien wynosić ~ 0,80. Proponowane rozwiązanie technologiczne, połączone z zastosowaniem odpowiednich dodatków do paliwa, spowoduje redukcję emisji NOx.

Prezentowaną w publikacji procedurę badawczą można więc uznać za standard działań technologicznych, jeśli chodzi o wdrażanie niskoemisyjnych technologii spalania paliw niestandardowych. Procedura badawcza została poddana weryfikacji, a następnie wyróżniona

przez Światową Organizację Renewable Energy Global Innovations i oceniona jako innowacyjna technologia o dużym znaczeniu dla rozwoju światowej energetyki odnawialnej. W ramach eksperymentów wyjaśniono także kształtowanie się stosunku koncentracji HCl w spalinach z kotła rusztowego do tejże koncentracji w spalinach z instalacji spalania dwustopniowego w zależności od zawartości PCW i Ca(OH)_2 w paliwie.

4. CHLOR W PALIWACH BIOMASOWYCH POCHODZENIA ROLNICZEGO

Jeśli chodzi o biomasowe paliwa odnawialne, to w energetyce szczególnie dużo uwagi poświęca się biomase nieleśnej, którą stanowią odpady rolnicze i odpady z przemysłu rolno-spożywczego. W biomase rolniczej, w odróżnieniu od paliw formowanych (np. wyżej opisanych), chlor występuje w postaci wiązań nieorganicznych, takich jak: KCl, NaCl, CaCl_2 . Takie związki chloru, a głównie KCl i NaCl, przyczyniają się do obniżenia temperatury mięknięcia popiołów, co prowadzi do szlakowania kotłów i tworzenia ognisk wysokotemperaturowej korozji chlorowej. Doświadczenia eksploatacyjne w zakresie spalania takiej biomasy dowodzą, że procesy korozyjne następują wyjątkowo intensywnie. Uniemożliwia to stosowanie bez ograniczeń paliw biomasowych pochodzenia rolniczego. W celu ochrony przed zniszczeniami korozyjnymi stalowych elementów konstrukcyjnych paleniska kotłowego, biomasę agro stosuje się zaledwie w kilkuprocentowych dodatkach do biomasy drzewnej. Jak na razie nie opracowano technologii spalania paliwa biomasowego ze 100% udziałem odpadów pochodzenia rolniczego. Biorąc pod uwagę trudności technologiczne adaptacji biomasy rolniczej do stosowania jej jako paliwa dla kotłów, niniejsze opracowanie wskazuje na istotne zjawiska, z jakimi należy się uporać, tworząc nowe technologie spalania biopaliw. Konsekwencją takich działań mogą być nowe materiały i konstrukcje palenisk kotłowych.

Niektóre wyniki badawcze, istotne dla rozwiązania tego problemu, przedstawiono w pracy: *Król D., Łach J., Poskrobko S.: O niektórych problemach związanych z wykorzystaniem biomasy nieleśnej w energetyce, Energetyka (2010),1, 53-62*. Pozyskiwanie dużych ilości biomasy rolniczej stwarza szereg różnego rodzaju trudności, które zasadniczo dotyczą problemów logistycznych, co w istotny sposób wpływa na właściwości paliwowe takich biopaliw. Głównie chodzi tu o brak stabilnej wartości opałowej, na co duży wpływ ma

zmienna zawartość wilgoci. Niedoskonałość ta dotyczy w zasadzie wszystkich paliw biomasowych, dlatego też problem ten jest powszechnie znany i rozwiązywany zgodnie z możliwościami ekonomicznymi, jakimi dysponują ciepłownie lub elektrociepłownie. Sprawa jakości odpadowej biomasy rolniczej bardziej się komplikuje, jeśli weźmie się pod uwagę jej skład chemiczny, który jest konsekwencją warunków uprawy. Biomasa rolnicza charakteryzuje się, w porównaniu do biomasy drzewnej, dużymi udziałami gramowymi siarki (biomasa siarkolubna) i chloru (biomasa chlorolubna). Chlor zawarty w biomasie obniża temperaturę mięknięcia popiołów, co z kolei negatywnie wpływa na warunki eksploatacji kotłów energetycznych, powodując potencjalne zagrożenie żużłowaniem powierzchni ogrzewalnych oraz wysokotemperaturową i niskotemperaturową korozją chlorową. Zawartość siarki, poza korozją siarkową, w zasadzie nie stanowi specjalnych problemów eksploatacyjnych, a wręcz przeciwnie - tworzące się wysokotopliwe siarczany znacznie podwyższają temperaturę mięknięcia popiołów, tworząc w ten sposób pewne zabezpieczenie przed wysokotemperaturową korozją chlorową. W literaturze oraz praktyce kotłowej niewiele jest propozycji i rozwiązań technologicznych zabezpieczenia przed szkodliwym działaniem niskotopliwych chlorków. Do znanych metod należy technologia „Chlor out”, która polega na wdmuchu do strefy konwekcyjnej kotła siarczanu amonu. Inny sposób zabezpieczenia antykorozyjnego, to dodatek siarki do paliwa bądź podawanie jej do komory spalania, co w palenisku kotła powoduje tworzenie się popiołów siarczanowych, a tym samym ogranicza zasięg wysokotemperaturowej korozji chlorowej. Może to być zbyt kosztowne, gdy dany rodzaj biomasy odznacza się w sposób naturalny znacznym udziałem gramowym siarki. Dlatego też siarkolubne biomasy mogą być zastosowane jako dodatek do biomasy chlorolubnej, podwyższając temperaturę mięknięcia popiołu, co jak już wspomniano przeciwdziała korozji chlorowej.

Wieloletnie doświadczenie w zakresie eksploatacji kotłów, w których spala się biomasę rolniczą (zieloną), wskazuje na przyspieszone zużycie stalowych elementów konstrukcji np. ekranów, parowników, przegrzewaczy pary itp., wywołane korozyjnym działaniem chloru i chlorowodoru. Lokalne zniszczenia korozyjne określa się mianem korozji chemicznej bądź chlorowej korozji wysokotemperaturowej, przebiegającej znacznie szybciej niż procesy korozyjne oparte o mechanizmy utleniania powierzchni stalowych. Chlor i chlorowódor

wywołują jednak nie tylko zniszczenia korozyjne, ale są także prekursorami tworzenia chlorowanych dioksyn i furanów, które stanowią poważne zagrożenie dla organizmów żywych. Przedstawiono więc zwięzłą charakterystykę wybranych rodzajów biomasy roślinnej, głównie pochodzenia rolniczego, przy czym szczególną uwagę zwrócono na udział gramowy chloru (Cl) i siarki (S) w ich składzie elementarnym. Powszechnie bowiem wiadomo, że biomasa pochodzenia rolniczego (słomy, trawy, otręby zbożowe itp.) odznacza się na ogół znacznie większymi wartościami tych udziałów niż biomasa drzewna. Dla porównania, zaprezentowano gramowe udziały siarki (S) w różnych rodzajach biomasy rolniczej. Udział gramowy siarki w paliwie ma bezpośrednie przełożenie na emisję SO_2 , a więc i na konieczny poziom skuteczności odsiarczania spalin, a także - podobnie jak metale alkaliczne (Ca, K, Na) i chlor - na zachowanie się popiołu i jego osadzanie się na powierzchniach wymiany ciepła (głównie przegrzewaczy i ekonomizerów). Zgodnie z przewidywaniami, części rzepaku: słoma, wytloki i śruta odznaczają się największymi udziałami gramowymi siarki S (odpowiednio: $\sim 0,25\%$, $0,5\%$ i $1,25\%$) w porównaniu z innymi roślinami. W ziarnach i słomie popularnych zbóż: owsa, pszenicy, pszenżyta, żyta i roślinie energetycznej zwanej cukrosorgo, oznaczone udziały siarki wahały się od $0,075$ do $0,11\%$ w bezpopiołowej masie suchej. Rośliny uprawiane dla celów energetycznych, jak np.: ślazier pensylwański, wierzba czy miskant olbrzymi, zawierały najmniejsze udziały gramowe siarki. Szczególnie niewielką zawartością siarki odznacza się na ogół biomasa drzewna. Siarka obecna w paliwach w różnych związkach uwalnia się w procesie spalania, utleniając się do tlenków siarki (przede wszystkim do SO_2 , jako że SO_3 tworzy się tylko w niewielkich ilościach do około 35ppm). Obecność tych związków, podobnie jak metali alkalicznych, może intensyfikować korozję elementów stalowych kotłów energetycznych, albowiem powodują one tworzenie się osadów siarczanów: potasu (K_2SO_4) i sodu (Na_2SO_4), które są przyczyną korozji materiału kotłowego i zagrożeniem dla przegrzewaczy oraz parowników. Jest to zjawisko korozji siarczanowej. W warunkach niedoboru tlenu w kotle pojawia się także siarkowodór H_2S ($0,1 - 0,15\%$), którego działanie również intensyfikuje procesy korozyjne w środowisku wilgotnych gazowych produktów spalania. W przeciwieństwie do siarki, pierwiastek chlor należy do mikroelementów, a więc

pierwiastków, które roślinom są potrzebne tylko w niewielkich ilościach. Wyższe dawki chloru są dla roślin toksyczne. Jego udział gramowy w biomase rolniczej zależy od ilości przyswajalnych przez rośliny związków tego pierwiastka, znajdujących się w glebie. Istotna jest tu głównie ilość jonów chlorkowych w roztworze glebowym, która z kolei jest funkcją nie tylko naturalnej zawartości tych jonów w danej glebie, ale i przeprowadzonych zabiegów agrotechnicznych z zastosowaniem nawozów mineralnych w postaci chlorków, jak np. KCl. Podaje się, że zazwyczaj zawartość chloru w roślinach nie przekracza 2% w suchej masie. Chlor występuje w roślinach głównie w postaci chlorków, a w niewielkich ilościach może wystąpić w połączeniach organicznych. Największe ilości chloru oznaczono w słomach zbóż: jęczmienia (0,53%), żyta (0,33%), pszenicy (0,17%), a także rzepaku (0,41%), kukurydzy (0,25%) i lnu (0,45%). Warto zwrócić uwagę na podobne zawartości tego pierwiastka w roślinach oleistych tzw. siarkolubnych tj. w słomie rzepaku i lnu. Chlor o udziałach gramowych poniżej 0,10% znajdował się (poza ziarnem żyta, w którym jego udział wynosił 0,13%) w ziarnach cukrosorgo, wierzbie, ślazieru i miskancie oraz łuskach gryczanych i łupinach orzechów arachidowych. Rzepak jest rośliną o najmniejszej, minimalnej ilości chloru w ziarnie, wyłokach i śrucie, przy równoczesnej wysokiej zawartości chloru w słomie.

Bezpośrednie spalanie biomasy roślinnej, a w szczególności roślin jednorocznych i słomy, a także liści i kory drzew, może grozić - z uwagi na znaczny udział gramowy chloru - zużłowaniem powierzchni ogrzewalnych kotłów energetycznych i wystąpieniem chlorowej korozji wysokotemperaturowej. Tempo ubytku metalu jest rzędu 8-10nm/h. Natomiast w niekorzystnych warunkach może przekroczyć nawet 600nm/h. Zasadniczą rolę w procesach korozyjnych odgrywają: siarka i chlor, wprowadzane do paleniska z paliwem. Jeśli chodzi o zużłowanie, to zagrożenie nim jest tym większe, im większy jest udział gramowy pierwiastka chloru w paliwie, przy czym nieorganiczne związki chloru, jak już wspomniano, mięknią w niskich temperaturach $\sim 750^{\circ}\text{C}$, co jest niebezpieczne dla stalowych elementów konstrukcyjnych paleniska, gdyż sprzyja aglomeracji pyłów lotnych na ściankach wymienników i lokalnemu przegrzewowi ścianek. Na ogół przyjmuje się, że jeśli udział ten nie przekracza 0,3%, to taka substancja palna odznacza się małą ($Cl < 0,2\%$) bądź średnią skłonnością do zużłowania. Natomiast, gdy jest on większy od 0,3%, to ta skłonność jest znaczna bądź bardzo duża ($Cl > 0,5\%$). Chlor molekularny (Cl_2) jest dla stali tym bardziej

korozyjny w atmosferze utleniającej, im wyższa jest temperatura. Wówczas występuje tzw. aktywne utlenianie metalu, które niszczy ochronną warstwę tlenków. Źródłem Cl_2 przy powierzchni metalu jest chlorowodór (HCl) obecny w spalinach i chlorki metali alkalicznych (głównie potasu i sodu) występujące w osadach. Obecność siarki wpływa na obniżenie zagrożenia korozją chlorkową, poprzez zamianę jonu chlorkowego w chlorkach potasu czy sodu na jon siarczanowy, stanowiący o większej stabilności temperaturowej siarczanów od chlorków. Jeśli $\text{Cl}/\text{S} < 0,4545$, to oddziaływanie korozyjne niskotopliwych chlorków, ze względu na ich niewielki udział w palenisku kotłowym, nie odgrywa istotnej roli w kształtowaniu się procesów korozyjnych, bowiem przewagę stanowią wyżej topliwe związki metali alkalicznych z siarką. W przeciwnym razie, warstwa K_2SO_4 nie zapewnia ochrony powierzchni ogrzewanej kotła. Stąd wynika kryterium bezpiecznego - z punktu widzenia eksploatacji kotłów - stosowania biopaliw w energetyce.

Kolejny cykl badań dotyczył rozpoznania procesu odchlorowania gazowych produktów spalania biomasy zwierzęcej. Postacie chloru występujące w biomasie zwierzęcej są identyczne jak w wyżej opisanej biomasie roślinnej. Tak więc chlor w odpadach zwierzęcych występuje w połączeniach mineralnych z pierwiastkami o charakterze alkalicznym. W jego uwalnianiu, jak wykazał eksperyment, istotną rolę odgrywa siarka, która zazwyczaj występuje w biomasie zwierzęcej w postaci organicznej, tj. białek z grupami sulfhydrylowymi. Biomasa zwierzęca bogata jest w naturalne związki wapnia (znajdujące się głównie w kościach), które w określonych warunkach mogą z powodzeniem spełniać rolę sorbentu do wychwytywania kwaśnych mineralnych produktów spalania. W celu identyfikacji rzeczywistych procesów, z jakimi ma się do czynienia podczas spalania biomasy zwierzęcej, w prezentowanej niżej pracy omówiono stabilizację technologii spalania odpadów zwierzęcych: *Poskrobko S.: Identification and stabilization of combusting animal waste with active participation of bone material - Emission of SO_2 and HCl , Fuel Processing Technology (2013), 113, 20–27.* Przedstawiono metodykę identyfikacji oraz stabilizacji procesu spalania odpadów zwierzęcych, mając na uwadze ograniczenie emisji HCl i SO_2 . Badania o znaczeniu technologicznym przeprowadzono w pełnej skali przemysłowej w instalacji dwustopniowego spalania. W pierwszym stopniu (I°) odpady były zgazowywane, a w drugim (II°) - produkty zgazowania (syngas, nie spopielone stałe fragmenty odpadów, w tym np. materiał kostny)

dopalane w komorze dopalającej. Wsad stanowiły niesegregowane odpady zwierzęce: tłuszcze, kości, pióra, flaki, osady, breja, szczecina, krew, mączka mięsno-kostna i padłe zwierzęta. Wydajność wsadowa utylizacji wynosiła 1000kg/h. Ze względu na niskokaloryczność masy unieszkodliwianych odpadów, docelową mieszanę palną stanowiły w/w odpady z wysokokalorycznymi dodatkami, takimi jak odpadowe tłuszcze zwierzęce (~200kg/h) i mączka mięsno-kostna (~100kg/h). Biorąc pod uwagę wysokokaloryczne dodatki, docelowa wydajność wynosiła ~1300kg/h. W przypadkowej kompozycji, wsad osiągał niestabilną wartość opałową od ~5,5MJ/kg do ~7MJ/kg. Należy zaznaczyć, że docelowe wartości emisji gazowych produktów spalania muszą - zgodnie z dyrektywą UE - spełniać normy emisji (10mg/Nm³ dla SO₂ i 5mg/Nm³ dla HCl odniesione do 11% O₂). Stabilizacja procesu spalania polegała na ustaleniu takich warunków procesowych w I i II stopniu termicznego rozkładu biomasy zwierzęcej, które sprawią, że dotrzymane zostaną w/w wartości emisji dopuszczalnych. W tym przypadku, dotyczy to głównie wartości takich produktów spalania jak HCl i SO₂, jako że te dwa produkty w warunkach procesowych komory spalania są wzajemnie zależne. O ile tworzenie się SO₂ nie wymaga komentarza, gdyż jest to typowy proces utleniania siarki zawartej w dowolnym paliwie, tak emisji HCl towarzyszą odmienne procesy niż np. podczas spalania paliw formowanych z odpadów przemysłowych, gdzie chlorogennym składnikiem są chlorowe pochodne związków organicznych, przy czym najczęściej PCW. Chlor w odpadach zwierzęcych, podobnie jak w biomase pochodzenia rolniczego (np.: słomach, trawach itp.), związany jest w połączeniach nieorganicznych (mineralnych), głównie: NaCl i KCl. W procesach termicznej destrukcji odpadów zwierzęcych, tak jak i biomasy roślinnej, w temperaturach 650°C-750°C nie tworzy się HCl w komorze obrotowej gazogeneratora. W wyżej opisanych procesach spalania paliw formowanych z odpadów przemysłowych, HCl wydzielal się z masy paliwa już od temperatury początku rozkładu PCW, tj. od 150°C-200°C. W zasadzie, już od tej temperatury, w reakcji zobojętniania, może następować proces wychwytywania HCl za pomocą wapna palonego lub hydratyzowanego. W przypadku biomasy roślinnej oraz biomasy zwierzęcej, chlor występujący w postaci chlorków metali alkalicznych przechodzi do postaci HCl w temperaturze powyżej 700°C, ponieważ KCl i NaCl występują w tych warunkach w postaci par, które ulegają usiarczeniu $2\text{NaCl}_{(g)} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$,

$2\text{KCl}_{(g)} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$), a produktem tych reakcji jest właśnie chlorowódz HCl. Tak więc HCl tworzy się w środowisku SO_2 . Taki mechanizm tworzenia się HCl jest charakterystyczny dla procesu spalania biomasy roślinnej, tj. bogatej w chlorki metali alkalicznych. Z tego wynika, że proces tworzenia się HCl podczas spalania biomasy jest bardziej skomplikowany niż w przypadku spalania paliw z odpadów. Mechanizm ten stanowi podstawową trudność w odchlorowaniu gazowych produktów spalania w palenisku kotła, jako że paliwem podstawowym jest biomasa bogata w chlor i alkalia, co wykazano w prezentowanej publikacji na przykładzie spalania odpadów zwierzęcych.

Badania przeprowadzono według własnej koncepcji, określanej mianem tzw. testu tlenowego (oxygen test). Test ten polegał na podawaniu różnych strumieni powietrza wtórnego do strefy spalania. Powietrze to wdmuchiwało przez dysze rozmieszczone na obwodzie wylotu gazu syntezowego z gazogeneratora do strefy spalania komory dopalającej. W komorze dopalającej (II°) zachodził - w atmosferze utleniającej - proces wychwytywania SO_2 w temperaturze od 1000 do 1280°C. Taki przedział zmienności temperatury był efektem wdmuchu różnych strumieni powietrza, co odpowiadało sukcesywnemu wzrostowi udziału tlenu w spalinach od 6 do 17%. Wiązanie SO_2 do postaci siarczanów za pomocą sorbentów alkalicznych odbywa się w atmosferze utleniającej. W procesie odsiarczania gazów spalinowych został wykorzystany materiał kosztowy (niestechiometryczne hydroksyapatyty i węglanoapatyty). W wysokotemperaturowej atmosferze komory spalania, związki te rozkładały się m. in. do CaO i P_2O_5 . Na uwagę zasługuje wysoka zawartość CaO (36.24-45.61%) oraz P_2O_5 (24.32-30.10%) w popiele, co świadczy o tym, że w zadanych warunkach procesowych spalania ma się do czynienia z termicznym rozkładem niestechiometrycznych hydroksyapatytów, stanowiących podstawowy składnik materiału kosztowego. CaO w warunkach dwustopniowego spalania bierze aktywny udział w procesie wychwytywania SO_2 w komorze spalania. Cząstki CaO niesione w strumieniu gazów spalinowych, w silnie utleniającej atmosferze komory spalania, wiązały SO_2 w reakcji zubożniania. Tak więc istotą stopniowania wdmuchu powietrza było poszukiwanie warunków, w których intensywnie odbywał się proces stabilizacji emisji, tj. reakcji SO_2 z tlenkiem wapnia, według równań: $\text{CaO} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CaSO}_4$.

Z kolei nadmierna emisja alkalicznych pyłów lotnych, w tym CaO, która jest charakterystyczna dla dwustopniowych technologii spalania i powszechnie uznawana za ich wadę, sprzyja ograniczaniu emisji SO₂. W rozpatrywanym przypadku ograniczono emisję SO₂ z 1200mg/Nm³ do wartości bliskich zeru. W komorze spalania, w warunkach wysokiej temperatury (1250-1100°C), spaliny efektywnie odsiarczano w sposób naturalny za pomocą CaO, natomiast reaktywność CaO względem HCl była w tych warunkach znikoma. Jeśli chodzi o HCl, który pojawia się dopiero w komorze spalania, to w eksperymencie wykazano, że aktywność wychwytywania HCl wg reakcji zobojętniania ($\text{CaO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$) jest niska w wysokich temperaturach, na co wyraźnie wskazują wyniki badań. Wyniki testu tlenowego dowodzą, że odchlorowaniu gazowych produktów spalania w niewielkim tylko stopniu sprzyja proces utleniania HCl charakterystyczny dla reakcji Deacona. Reakcja ta mogła zajść w sprzyjających warunkach, tj.: (i) w temperaturze poniżej 600°C; (ii) w środowisku dużego nadmiaru tlenu w spalinach - powyżej 13%; (iii) na osadach mineralnych zalegających w kanałach spalinowych odzysknicowego wymiennika ciepła spaliny/para, które spełniały rolę katalizatora. Pomimo to, stężenie HCl w gazach odlotowych przybierało stosunkowo wysokie wartości rzędu 20-40mg/Nm³ przy około 17% udziale tlenu w spalinach. Duży rozrzut punktów pomiarowych spowodowany był brakiem stabilności przepływowej w komorze dopalającej. Bezpośrednią przyczyną takiego stanu rzeczy może być nieprawidłowe rozmieszczenie lub nieprawidłowa praca dysz powietrza wtórnego. Wdmuchiwane powietrze wtórne niewystarczająco ujednorodnia środowisko reakcyjne w komorze spalania. To może powodować, widoczne na rysunkach zamieszczonych w pracy (rys.: 3-6 i 9), duże chwilowe różnice stężeń SO₂ i HCl.

Badania metodą testu tlenowego dostarczają dodatkowych danych technologicznych związanych z ewentualną możliwością modernizacji instalacji. Biorąc pod uwagę wyniki badań testowych, dla procesowych warunków spalania charakterystycznych dla strefy, w której udział O₂ w spalinach jest rzędu 12 – 15%, należy rozważać dobudowę instalacji oczyszczania spalin. W strefie tej konieczne jest zmniejszenie emisji zarówno SO₂ jak i HCl. W takim zakresie udziału tlenu w spalinach uzyskuje się korzystne temperaturowe warunki spalania, tj. od 1280°C do około 1150°C. Zapewnia to stabilizację procesu, a więc utrzymanie odpowiednio wysokich parametrów pary wodnej ($p = 1.3\text{-}1.4\text{MPa}$, wydajność 12t/h), która

będzie kierowana do kogeneracji z silnikiem parowym Spillinga. W takich warunkach spalania ma się do czynienia z nadmiarem HCl w spalinach, natomiast stężenie SO_2 zbliża się do wartości oscylujących wokół $10\text{mg}/\text{Nm}^3$. Wymaga to jednak, ze względu na nadmierną emisję HCl oraz możliwe chwilowe wzrosty emisji SO_2 , dobudowy instalacji oczyszczania spalin. W tym przypadku, zużycie sorbentu będzie stosunkowo małe. Wzrost efektywności odsiarczania może być spowodowany poprawą warunków przepływowych w komorze dopalającej, czego oczekiwanym efektem ma być lepsze wymieszanie substratów, biorących udział w procesie spalania i wychwytywania SO_2 . Wiąże się to z rekonstrukcją komory oraz doбором dysz nadmuchowych powietrza wtórnego. Badania testowe wykazały niską zawartość węgla w popiele $\text{C}=1.75\text{-}2.43\%$, co świadczy o dobrym stopniu wypalenia substancji organicznej w złożu fluidalnym komory dopalającej. Niepokoi wysoka zawartość P_2O_5 , który obniża temperaturę mięknięcia popiołów, co z kolei destabilizuje pracę złoża fluidalnego komory spalania poprzez aglomerację warstwy fluidalnej. Nie powoduje to natomiast intensywnych zniszczeń korozyjnych, tak jak w przypadku związków chloru np. KCl. Stan syпки złoża utrzymuje się poprzez mechaniczne mieszanie warstwy. Takie rozwiązanie jest skuteczne w instalacjach o niewielkiej wydajności. Natomiast w przypadku spalania z dużą wydajnością, mechaniczne naruszanie struktury warstwy może okazać się trudne w realizacji.

Biorąc pod uwagę wyniki eksperymentu, wydaje się być zrozumiałe, że nie zachodzi konieczność dokonywania analiz bilansowych paleniska. Takowe analizy byłyby niezbędne w przypadku wystąpienia konieczności wdmuchu większych strumieni powietrza. Wówczas spadek temperatury w komorze spalania może doprowadzić do wygaszenia komory. W takim przypadku podtrzymanie procesu wymaga stosowania (doboru) zewnętrznego dodatkowego źródła ciepła np. palników gazowych lub olejowych. Tak więc utrzymanie niskoemisyjności generuje dodatkowe koszty. Większy strumień powietrza zapewni śladową emisję SO_2 , natomiast nie spowoduje znacznego obniżenia emisji HCl. Wówczas niezbędne byłyby szczegółowe analizy bilansowe paleniska, a ich celem mogłoby być określenie np. możliwości efektywnego podgrzewu powietrza spalania, mocy dodatkowych źródeł ciepła (np. palników gazowych czy olejowych) podtrzymujących stabilność energetyczną procesu spalania, podwyższenie wartości opałowej wsadu poprzez suszenie odpadów np. parą wodną.

W rozpatrywanym przypadku taka potrzeba nie zachodzi. Warto jednak wiedzieć, że istnieją jeszcze inne możliwości doskonalenia procesu.

5. PODSUMOWANIE

W niniejszym opracowaniu przedstawiono koncepcję oraz wyniki badań technologii wytwarzania, a następnie spalania paliw z odpadów oraz biomasy pochodzenia rolniczego (agro) i zwierzęcego. Badania doświadczalne spalania przeprowadzono w skali półtechnicznej i technicznej. Myślą przewodnią, jaką zawarto w opracowaniu, były rozważania teoretyczne dotyczące sposobu ograniczenia zawartości chloru w paliwach, a następnie badania eksperymentalne ograniczania jego mobilności w paleniskach kotłowych. W związku z przedstawioną tematyką badawczą opracowano:

- (1) propozycję metody formowania paliw z odpadów, w której podstawowym pierwiastkiem limitowanym był chlor, natomiast jakość termo-ekonomiczną paliwa determinowała jego wartość opałowa;
- (2) sposób ograniczania mobilności chloru w procesach spalania paliw formowanych na bazie odpadów przemysłowych polegający na wychwytywaniu chlorowodoru w palenisku kotła, przy czym chlor w paliwach z odpadów występował w połączeniach organicznych (np. PCW);
- (3) - sposób ograniczania mobilności chloru w procesach spalania biomasy, w której chlor występuje w postaci wiązań nieorganicznych np. KCl i NaCl, przy czym zbadano i na podstawie wyników badań, uzupełniających istniejącą światową wiedzę i doniesienia naukowe w tym zakresie, udowodniono wpływ reakcji Deacona (utleniania HCl) na mobilność chloru.

Badania jednoznacznie wykazały, w jakich warunkach procesowych zachodzi uwalnianie HCl w rzeczywistych paleniskach kotłowych, jeśli ma się do czynienia z paliwami z odpadów i biomasą rolniczą lub zwierzęcą. Biorąc pod uwagę wyniki badań, sugeruje się, że można mieć wpływ technologiczny na wielkość emisji towarzyszącej spalaniu. W przypadku spalania paliw z odpadów, usuwanie HCl z obszaru paleniska jest stosunkowo proste, jeśli zastosuje się sorbenty wapienne. Natomiast trudności z wychwytywaniem HCl występują w przypadku spalania biomasy rolniczej i zwierzęcej. Redukcję stężenia HCl uzyskuje się w niewielkim stopniu w części wymiennikowej kotła, gdzie tworzą się warunki dogodne dla

przebiegu reakcji Deacona. Aktywność sorbentów wapiennych jest skuteczna, jeśli dotyczy wychwytu SO_2 , który w sposób pośredni przyczynia się do tworzenia (emisji) HCl .

Podsumowując przedstawioną problematykę badawczą, należy zwrócić uwagę na fakt, że badania procesów spalania paliwa biomasowego (poekstrakcyjna śruta rzepakowa) z różnymi ilościami dodatku recyklatu PCW były przeprowadzone w skali półtechnicznej, w kotle rusztowym o mocy 220kW. Natomiast badania procesów spalania paliw z odpadów i biomasy zwierzęcej, jako skrajnego przypadku biomasy, wykonano w pełnej skali przemysłowej. Badania technologiczne prowadzone w skali rzeczywistej wymagały pracy zespołowej, a to ze względu na: (i) złożoność problemów organizacyjnych (np. nadzór całodobowy, w tym bhp); (ii) konieczność szybkiej interpretacji zachodzących zjawisk fizykochemicznych; (iii) konieczną umiejętność rozwiązywania problemów ruchowych instalacji (mechaniczno-eksploatacyjnych, inżynierskich). Powodzenie tych badań jednoznacznie wiąże się z przemyślaną i dobrze zorganizowaną pracą dobrze przygotowanego merytorycznie i doświadczonego zespołu badawczego. Wartość uzyskanych wyników odniesiona do obiektów rzeczywistych ma niebagatelne znaczenie w rozwoju nowych technologii w energetyce. Wytycza bowiem perspektywę podjęcia dalszych działań badawczo-rozwojowych, których celem będzie opracowanie założeń projektowych dla kotłów nowej generacji (nowej innowacyjnej technologii) przystosowanych do spalania paliw formowanych z odpadów oraz biomasy pochodzenia rolniczego. Z uzyskanych wyników wnioskuje się, że kotły nowej generacji powinny spełniać warunki eksploatacyjne i technologiczne w zakresie niskoemisyjności, jeśli chodzi o emisję HCl , SO_2 i NO_x . Jednocześnie sugeruje się, że ich konstrukcja i stosowane materiały konstrukcyjne powinny stwarzać ograniczone możliwości dla tworzenia się ognisk wysokotemperaturowej korozji chlorowej. Kotły - zarówno dużej jak i średniej mocy - spełniające takie wymagania eksploatacyjne, umożliwią pełne wykorzystanie paliw wytwarzanych z odpadów w energetyce komunalnej i zawodowej, jak również stosowanie w szerokim zakresie biomasy pochodzenia rolniczego.

Prezentowane wyniki badań technologicznych, przeprowadzone w pełnej skali technicznej, są moim i współpracowników oryginalnym wkładem w rozwój nowych technologii energetycznych, co podkreślono w ramach wyróżnienia przez światową organizację **Renewable Energy global innovations**. Zarazem, prezentowana tematyka badawcza wytycza

wiele nowych kierunków badawczych, jeśli chodzi o doskonalenie technologii spalania paliw odnawialnych pochodzenia rolniczego oraz paliw formowanych z odpadów.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych (artystycznych)

Pozostałe osiągnięcia naukowe odnoszą się do działań ukierunkowanych na rozwój niskoemisyjnych technologii energetycznych. Prowadzone przeze mnie i współpracowników prace badawcze, dotyczyły przede wszystkim procesów przemian termicznych (spalanie, zgazowanie) paliw stałych, a głównie biomasy. Podstawowym celem badań było doskonalenie technologii niskoemisyjnego spalania w systemie dwustopniowym tj. przedpalenisko (gazogenerator - zgazowujący najczęściej biomasę) – kocioł pyłowy np. typu OP lub dla mniejszych wydajności energetycznych, komora dopalająca. Istotą doskonalenia tych technologii było w pierwszej kolejności uzyskanie wysokokalorycznych gazów syntezowych o wartości opałowej powyżej 10 000 kJ/Nm³, w drugiej - w procesie zgazowania - uzyskanie gazu syntezowego o wysokiej zawartości gazów reburningowych, takich jak głównie CH₄, a następnie NH₃, HCN. Z reguły w technologiach zgazowania udział CH₄ jest niewielki i wynosi ok. 1-3%. Natomiast jeśli chodzi o wysokiej jakości paliwo gazowe reburningowe to oczekuje się, że udział metanu w gazie syntezowym wyniesie od 10-15% lub więcej. Niżej przedstawiłem wybrane publikacje, które stanowią istotę pozostałych, moich oraz zespołu z którym współpracuję, osiągnięć naukowych skupiających się głównie na technologiach redukcji emisji NO_x w procesach spalania, wykorzystując do tego celu gaz syntezowy jako paliwo reburningowe.

W swojej działalności naukowej poświęciłem również nieco uwagi technologii wytwarzania wody lodowej w systemie trój generacji (tri generation) z zastosowaniem chłodziarek absorpcyjnych bromolitowych. Technologie wytwarzania wody lodowej w systemie scentralizowanym tj. skojarzonym z biegiem elektrociepłowni zaliczają się również do niskoemisyjnych technologii energetycznych.

W ramach przygotowywania koncepcji utylizacji odpadów wytwarzanych w przemyśle celulozowo-papierniczym (STORA ENSO Ostrołęka), w pracy [1]. *Konopko H. Poskrobko S: Production of synthetic gas in the gasification process of cellulose-paper industry*

wastes, Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 16 (2007), 752-756, przedstawiono wyniki obliczeń zgazowania niskokalorycznej tj. wilgotnej, bogatej w składniki mineralne biomasy będącej odpadem technologicznym tzw. pulpy osadowej (nazywanej masą łapaną). Obliczenia procesowe wykonano dla typowych technologii zgazowania w złożu stałym, według algorytmu opisanego w [2]. *Poskrobko S.: Generator dwuwarstwowy do zgazowania biomasy drzewnej – model matematyczny, XIII Sympozjum Wymiany Ciepła i Masy PAN, Darłówko (2007), Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, 841-849*. Uzyskane wyniki nie odbiegały od standartowych wartości, które szeroko przytacza się w literaturze. Wartość opałowa otrzymanego gazu była niska i wynosiła ok. 2500 kJ/m³, a zawartość metanu oszacowano na ok. 1%. Ze względu na niską kaloryczność gazów syntezowych, przyjęto inną technologię energetycznego wykorzystania tego typu odpadów biomasowych. (Zastosowaną technologię omówiono powyżej w Autoreferacie w trzech pierwszych publikacjach.) Współspalanie takiego gazu wytwarzanego w przedpalenisku kotła węglowego np. w Elektrowni Ostrołęka nie jest opłacalne ze względu na niską sprawność chemiczną procesu (stosunek wartości opałowej gazu do wartości opałowej paliwa stałego) na etapie zgazowania wynoszącą około 45%. Próbę skojarzenia gazogeneratorskiego z kotłem węglowym omówiono w pracy [3]. *Poskrobko S.: The conception of experimental research of co-burning of refuse biomass and coal with use of boiler prefurnaces, Polish Journal of Environmental Studies, Series of Monographs, Vol. 6 (2009), 96-101*, gdzie eksperymentalnie wskazano na efekty współspalania gazu syntezowego, wytwarzanego z biomasy drzewnej, z węglem kamiennym. Z uwagi na to, że takie koncepcje współspalania pojawiają się w praktyce, celem eksperymentu była ocena możliwości redukcji emisji NO_x w zestawie kocioł - gazogenerator (przedpalenisko). Gaz, jak to najczęściej się odbywa w praktyce, wdmuchiwało się na ruszt kotła, w którym spalano węgiel kamienny. W takiej konfiguracji kocioł – przedpalenisko, efekt redukcji NO_x był niewielki. Lepszych efektów należy oczekiwać jeśli gaz syntezowy stosuje się w procesach reburningowych, których istotą jest redukcja emisji NO_x poprzez wdmuch gazu do strefy konwekcyjnej kotła pod dysze powietrza wtórnego (OFA). Dobłą skuteczność redukcji osiąga się jeśli w gazie jest wysoki udział metanu np. ok. 10%. Kierując się takimi wymaganiami, wykonałem (wraz ze współpracownikami) wiele badań eksperymentalnych, w rezultacie których uzyskano

interesujące wyniki redukcji NO_x podczas spalania węgla kamiennego. Po wielu próbach z różnymi materiałami biomasowymi, zastosowano ziarnisty preparat (biomasę), któremu nadano nazwę Bio-CONO_x (nazwę zastrzeżono w Urzędzie Patentowym w 2009 roku). Badania wykonano w kotle z rusztem retortowym o mocy 220kW. Preparat Bio-CONO_x zadawano bezpośrednio do komory spalania na ruszt kotła. Wyniki badań wykazały wysoką aktywność redukcyjną preparatu. Preparat okazał się więc dobrym stałym paliwem reburningowym. Po rozpoznaniu procesów zachodzących w komorze spalania z udziałem Bio-CONO_x, do opatentowania został zgłoszony wniosek pt: [4]. (*Król D., Poskrobko S., Łach J*) *Zastosowanie dodatku „Bio-CONO_x” w procesach spalania, zgazowania i odgazowania paliw stałych, powodującego redukcję emisji tlenków azotu i podwyższenie sprawności procesów generatorowych, Nr P-388787 z dnia 12.08.2009.* Biorąc pod uwagę właściwości redukcyjne badanej biomasy oraz możliwości jej efektywnego zastosowania do niskoemisyjnych technologii spalania w kotłach z rusztem retortowym, zaproponowano oryginalne konstrukcje niskoemisyjnych rusztów do spalania węgla i biomasy. Konstrukcje rusztów opatentowano zaś ideę redukcji emisji NO_x z zastosowaniem nowych konstrukcji rusztowych przedstawiono w pracy [5] Poskrobko S., Łach J., Król D.: *Innowacyjna technologia spalania paliw stałych. Koncepcje konstrukcji niskoemisyjnych rusztów retortowych. Energetyka, listopad 2010, 763 – 770*, a szczegóły procesowe omówiono w [6]: *Poskrobko S., Król D., Łach J.: A primary method for reducing nitrogen oxides in coal combustion through addition of Bio-CONO_x, Fuel Processing Technology, Vol. 101 (2012), 58-63.* Uzyskane wyniki wskazują na wysoką skuteczność preparatu do redukcji związków azotu. Atmosfera redukcyjna w palenisku kotłowym wytwarza się dzięki zdolności Bio-CONO_x do emisji gazów redukcyjnych takich jak CH₄, NH₃, HCN. Badania dowiodły, że zastosowany preparat jest dobrym paliwem reburningowym.

Oryginalną metodę szacowania efektywności energetycznej, jeśli chodzi o kaloryczność gazów poprocesowych (syntezowych), przedstawiono w pracach: [7]. *Król D., Poskrobko S.: Waste and fuels from waste Part I. Analysis of thermal decomposition, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol.109, No.2 (2012), 619-628.* [8]. *Poskrobko S, Król D.: Biofuels – Part II. Thermogravimetric research of dry decomposition, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol.109, No.2 (2012), 629-638.* Do wyznaczenia wartości

opałowej gazów, które tworzą się w procesie pirolizy, zastosowano metodę analityczną - termograwimetrię w sprzężeniu ze spektrometrią mas (TG-MS). Analizy wykonano dla kilku gatunków biomas oraz paliwa z odpadów i osadu ściekowego. Zaproponowano upowszechnienie tej metody określania kaloryczności gazów otrzymanych w procesie zgazowania i pirolizy paliw stałych. W badaniach TG-MS wykazano również specyficzne właściwości preparatu Bio-CONOX. W procesie jego termicznego rozkładu powstaje silnie redukcyjne środowisko, co skutkuje transformacją związków wchodzących w skład preparatu i tworzeniem gazów CH_4 , NH_3 , HCN . Biorąc pod uwagę wyniki badań właściwości preparatu, w pracach: [9] *Poskrobko S.: O możliwości wysokosprawnego zgazowania biomasy w gazogeneratorze dwuwarstwowym, XIV Sympozjum Wymiany Ciepła i Masy, SWCiM-2010, Wydawnictwo Uczelniane ZUT w Szczecinie, Szczecin (2010), 431-438* i [10] *Poskrobko S.: High methane gasification of biomass – experimental studies, The Energy & Materials Research Conference, June 20-22 (2012), Torremolinos, Malaga, Spain* - wykazano, że możliwe jest wytworzenie wysokokalorycznego gazu syntezowego o właściwościach reburningowych tj. o wysokim udziale CH_4 . Na tym etapie, opracowano w skali laboratoryjnej technologię wytwarzania wysokometanowego gazu syntezowego osiągając postawiony cel, tj. uzyskanie gazu syntezowego o zawartości metanu 10 – 15%. Biorąc pod uwagę wyniki badań, wcześniej przedstawiony w pracy [2] algorytm obliczeniowy, którego podstawą jest standardowy stechiometryczny bilans masy i energii (równania charakterystyczne dla reaktorów przepływowych), nie znalazł potwierdzenia w danych uzyskanych drogą eksperymentalną z zastosowaniem Bio-CONOX. Badania w tym kierunku są aktualnie prowadzone. Dla przykładu wybrane fragmenty tych badań zostaną zaprezentowane w październiku 2013 roku na konferencji WTiUE w Krakowie, w referacie [11] *Król D., Poskrobko S.: Gaz reburningowy – wysokometanowe zgazowanie biomasy z preparatem Bio-CONOX*. Kontynuacja prac badawczych, zmierza do opracowania przemysłowej technologii, która może być zastosowana w energetyce komunalnej i zawodowej w technologiach niskoemisyjnego spalania paliw stałych. Opracowanie takie wymaga sformułowania algorytmu obliczeniowego oraz jego weryfikacji, gdzie uwzględną się procesy metanotwórcze zachodzące w reaktorze zgazowującym. Taki kierunek badań uzasadnia się koniecznością przygotowania niezbędnych narzędzi inżynierskich do

projektowania gazogeneratorów o różnej wydajności, przeznaczonych dla różnych jednostek kotłowych. W literaturze światowej, jak dotąd, brak jest propozycji technologii wytwarzania wysokometanowego gazu syntezowego. Uwaga badaczy skupia się na doskonaleniu technologii wytwarzania wodoru do zasilania ogniw paliwowych. O innowacyjności zastosowania Bio-CONOX w procesach niskoemisyjnego spalania węgla kamiennego, o dużym znaczeniu dla rozwoju światowej energetyki, nieoczekiwanie powiadomiła mnie i moich współpracowników organizacja **Renewable Energy global innovations**, zamieszczając publikację Poskrobko S., Król D., Łach J.: **Reduction of nitrogen oxides in coal combustion through the addition of the bio-preparation Bio-CONOX, Fuel Processing Technology**, vol. 101, (2012), 58-63 na swojej promocyjnej liście. Wcześniej na łamach **Renewable Energy global innovations** wyróżniono publikację omawianą w Autoreferacie: Poskrobko S., Król D., Łach J.: (2012), **Hydrogen Chloride Bonding with Calcium Hydroxide in Combustion and Two-Stage Combustion of Fuels from Waste**, **Energy & Fuels**, vol. 26, pp. 842-853.

Inny, realizowany przeze mnie cykl badawczy koncentrował się wokół koncepcji wytwarzania wody lodowej w systemie potrójnej kogeneracji, tj. współpracy obiegu siłowni parowej (Clausiusa-Rankina) z bromolitową wytwornicą wody lodowej. Podstawy do realizacji, a jednocześnie kontynuacji takiego zadania, dała mi praca dyplomowa pt.: „Model matematyczny bromolitowego transformatora ciepła”, którą wykonywałem pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Kazimierza Brodowicza, w Instytucie Techniki Ciepłej Politechniki Warszawskiej, w Zakładzie Aparatury Procesowej i Chłodnictwa na Wydziale Mechanicznym Energetyki i Lotnictwa. Po latach, z udziałem doświadczonego zespołu, na przykładzie elektrociepłowni w Białymstoku została opracowana technologia wytwarzania wody lodowej, którą opisano między innymi w publikacjach: [12]. Schroeder A., Łach J., Poskrobko S.: **Production of ice water in a tri-generation centralized system**, *Archives of thermodynamics*, 28 (2007), 4, 41-62. [13]. Poskrobko S., Łach J., Czapp M.: *Współpraca chłodziarki bromolitowej z układem cieplno-przepływowym elektrociepłowni i zasobnikiem ciepła*, *Chłodnictwo*, Rok XLIV, Nr 10 (2009), 36-46. [14]. Poskrobko S., Łach J., Czapp M.: *Współpraca chłodziarki bromolitowej z układem cieplno-przepływowym elektrociepłowni i magazynem wody lodowej*, *Chłodnictwo*, Rok XLIV, Nr 11 (2009), 24-30.

Istotą prezentowanej technologii wytwarzania wody lodowej do celów klimatyzacji, było wykorzystanie nadwyżki pary w EC Białystok, natomiast poprawy efektywności wytwarzania można oczekiwać poprzez zastosowanie magazynu ciepła i chłodu. Tematyka ta z moim udziałem była szerzej omawiana na łamach branżowego czasopisma „Chłodnictwo” t. XLIII 2008, nr 10, nr 11; t. XLIV 2009, nr 4, nr 5.

Istotny wpływ na mój rozwój naukowy miała praca w przemyśle chemicznym gdzie szczegółowo poznałem technologie wytwarzania węgla aktywnych, zarówno na bazie węgla kamiennych jak i węgla drzewnych (biokoksu). Pełniąc funkcje kierownicze, w tym głównego technologa, przy współudziale Głównego Instytutu Górnictwa (GIG) z Katowic oraz Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla (ICHPW) z Zabrze., wykonywałem i nadzorowałem wiele prac badawczych o charakterze technologicznym. Zdobyte doświadczenia przemysłowe odnosiły się do prac badawczych prowadzonych w warunkach tzw. pełnej skali technicznej, miało to uzasadnienie w przypadku tworzenia nowych technologii. Umiejętności te później zaowocowały aktywną współpracą z np. z takimi firmami jak: HOVPOL (Łódź), ENTECH (Australia), ENERGOUTIL (Nowa Wieś Ełcka), Elektrociepłownia Białystok.

