
3. Pozyskiwanie i przetwarzanie energii nieodnawialnej

3.1. Paliwa i ich spalanie

3.1.1. Paliwa kopalne

W działalności społecznej i gospodarczej wykorzystuje się paliwa stałe, ciekłe i gazowe. Do paliw stałych należą paliwa węglowe (węgiel kamienny, węgiel brunatny, antracyt), paliwa przetworzone (koks, brykiety węgla kamiennego i brunatnego) oraz drewno i torf.

Paliwa węglowe są produktami powstałymi przed milionami lat jako efekt przeobrażenia nagromadzonych szczątków roślin. Z biegiem czasu nagromadzone szczątki roślin tworzyły grube pokłady biomasy, które następnie na skutek procesów erozyjnych i górotwórczych przykryte zostały wierzchnimi warstwami geologicznymi. W wyniku złożonych procesów chemicznych, zachodzących bez dostępu powietrza, pod wysokim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze, przez miliony lat następował proces wzbogacania biomasy w węgiel pierwiastkowy. Podstawowe właściwości paliwa węglowego zależą od czasu zalegania pod powierzchnią ziemi.

Węgiel brunatny jest zaliczany do młodszych tworów geologicznych niż węgiel kamienny, zawiera 62–79% węgla pierwiastkowego, do 60% wilgoci, 45–50% części lotnych, a także 1,5–3% siarki. W Polsce jest wydobywany w kopalniach odkrywkowych. Węgiel brunatny zawiera stosunkowo dużą ilość siarki, w odniesieniu

do energii chemicznej węgla stanowi to 0,6–1,6 g/MJ. Starszy geologicznie węgiel kamienny jest wydobywany w kopalniach głębinowych, zawiera 75–90% węgla. Najstarszą geologicznie i najbardziej uwęgloną formą węgla kamiennego jest antracyt, zawiera 93–97% węgla pierwiastkowego.

Torf jest produktem niepełnego rozpadu roślin i stanowi najmłodszą geologicznie odmianę paliw kopalnych. Zawiera pewną ilość substancji mineralnych (piasek, wytrącone związki żelaza, niekiedy związki fosforu). Stanowi typowe paliwo wykorzystywane lokalnie, do spalania stosuje się go w stanie podsuszonym, o zawartości wilgoci 40–50%; w stanie surowym może zawierać 85–90% wilgoci. Stosowany jest w postaci elementów formowanych. W przeliczeniu na masę suchą zawartość popiołu wynosi 3–10%. Przy wilgotności 30% wartość opałowa wynosi 12,56 MJ/kg, a przy wilgotności 50% – 8,37 MJ/kg. Torf jest suszony w sposób naturalny, wartość opałowa podsuszonego torfu wynosi 11,3–15,9 MJ/kg.

Jako paliwa stałe przetworzone należy wymienić przede wszystkim koks i w mniejszym stopniu brykiety węglowe. Brykiety węglowe otrzymuje się w brykietowniach, gdzie węgiel jest suszony i prasowany w postaci kostek. Wartość opałowa brykietów z węgla kamiennego wynosi 23,5–26,8 MJ/kg, a z węgla brunatnego 19,0–20,0 MJ/kg.

Koks jest paliwem otrzymywanym z węgla kamiennego specjalnego rodzaju (tzw. koksowego) na drodze odgazowania w piecach koksowniczych w wysokiej temperaturze i bez dostępu powietrza. Produktem ubocznym powstającym w procesie produkcji koksu jest gaz koksowniczy wykorzystywany w działalności przemysłowej. Koks charakteryzuje się małą zawartością substancji lotnych.

Ropa naftowa, ciecz lepka o konsystencji oleistej, jest złożoną mieszaniną związków chemicznych węglowodorowych i niewęglowodorowych, a jej podstawową masę (80–95)% stanowią związki ciekłe wraz z rozpuszczonymi w nich węglowodorami parafinowymi, często również gazowe parafiny. Przewagę w tej mieszaninie mają parafiny i nafteny. Oprócz węglowodorów ropa naftowa zawiera: żywice i asfalteny (wielopierścieniowe związki zawierające tlen, siarkę, azot, wanad, nikiel i inne metale ciężkie), związki siarki, związki azotu i kwasy naftenowe [44].

Ropa naftowa, podobnie jak węgiel, pochodzi z substancji organicznej nagromadzonej przed milionami lat, przy czym była to biomasa utworzona z glonów i niższych gatunków organizmów (planktonu) i zapewne również zwierząt o wyższym stopniu rozwoju. Według [44] ropa naftowa jest pozyskiwana jako ciecz lepka o konsystencji oleistej i stanowi jednorodną mieszaninę wielu związków chemicznych, głównie węglowodorów parafinowych, naftalenowych i aromatycznych w stanie ciekłym, gazowym i stałym wzajemnie w sobie rozpuszczonych. Orientacyjny elementarny wagowy skład chemiczny ropy naftowej według [44] jest następujący:

węgiel (83–87)%, wodór (12–14)%, siarka (0,01–0,8)%, azot (0,01–12,2)%, tlen (0,05–4)%. Popiół ze spalania ropy może zawierać w ilościach śladowych pierwiastki: wanad, nikiel, żelazo, wapń, sód, potas, miedź, chlor, fosfor, krzem, arsen i inne.

Ropa naftowa bezpośrednio po wydobyciu zawiera zanieczyszczenia mechaniczne oraz pewną ilość gazu ziemnego i wody z rozpuszczonymi w niej solami (głównie chlorkami). Woda występuje w ropie w postaci emulsji, stanowiącej fazę rozproszoną. Ze względu na wymagania transportu i poprawność przebiegu procesów przeróbki ropa jest odwadniana i odsalana, najpierw wstępnie po wydobyciu, a następnie w przygotowawczej części procesu technologicznego. W wyniku wstępnych procesów oczyszczania w miejscu wydobycia ropa naftowa transportowana do przetwarzania charakteryzuje się zawartością wody w granicach 0,5–1,5% i zawartością soli poniżej 60 mg/dm³ [44].

Surowa ropa naftowa nie nadaje się do bezpośredniego wykorzystania jako paliwo, dlatego jest przetwarzana w procesach rektyfikacji, dzięki którym możliwe jest wyodrębnienie wielu użytecznych składników: benzyna, nafta, oleje, parafiny, smary, asfalty i inne. Zawartość popiołu w olejach opałowych jest stosunkowo niewielka i wynosi (0,01–0,5)%, ale mimo to ma on wpływ na zanieczyszczenie powierzchni ogrzewalnej ścian komór spalania. Istotne znaczenie ma obecność w popiele pięciotlenku wanadu V₂O₅, który w wysokiej temperaturze ma wpływ na korozję materiałów.

W działalności społecznej i gospodarczej wykorzystuje się również paliwa gazowe. Podstawowym paliwem gazowym jest gaz ziemny, który podobnie jak ropa naftowa jest również pochodzenia organicznego. W Polsce rozróżnia się gaz ziemny wysokometanowy (zawartość metanu powyżej 90%) i zaazotowany (zawierający 10–45% azotu i odpowiednio mniejszą ilość metanu). Bezpośrednio po wydobyciu gaz ziemny jest mieszaniną węglowodorów w postaci gazowej (metan, etan, propan i butan), zawiera też pewne ilości węglowodorów ciekłych oraz substancje nieorganiczne jak azot, dwutlenek węgla, siarkowodór i wodór, także w znacznie mniejszych ilościach domieszki gazów szlachetnych (hel, argon, czasami neon i krypton). Gaz ziemny bezpośrednio po wydobyciu jest oczyszczany z zanieczyszczeń cząstkami stałymi, podlega też osuszaniu i usuwaniu dwutlenku węgla i związków siarki. Gaz ziemny wydobywany ze złoża zawiera też parę wodną, dlatego jego osuszenie przed transportem i przeróbką jest niezbędne.

Paliwo jądrowe jest to substancja zawierająca materiał rozszczepialny, wykorzystywana do wytwarzania energii w reaktorach jądrowych. Zawiera najczęściej wzbogacony uran lub pluton, stosowany w postaci ciała stałego. Każdy rodzaj paliwa wymaga budowy reaktorów jądrowych o odpowiedniej konstrukcji. W Polsce istnieją rozpoznane znaczne zasoby surowców rozszczepialnych, jednak są to

surowce o małej zawartości uranu, a ich wykorzystanie w obecnej sytuacji byłoby nieopłacalne [116]. Budowa pierwszej elektrowni jądrowej w Polsce jest przewidywana na ok. 2030 r.

3.1.2. Charakterystyka energetyczna paliw

Paliwo składa się z substancji palnej i balastu. Podstawowymi składnikami substancji palnej są: węgiel elementarny C, wodór H oraz występująca w niewielkich ilościach siarka S. Do balastu zalicza się w paliwach stałych i ciekłych popiół i wilgoć, w paliwach gazowych natomiast – azot, dwutlenek węgla i parę wodną. W tabeli 3.1 zestawiono podstawowe cechy charakterystyczne paliw stałych, mające wpływ na sposób prowadzenia procesu spalania. Z kolei w tabeli 3.2 podano skład elementarny masy organicznej paliw stałych oraz ich ciepło spalania.

Tabela 3.1. Cechy charakterystyczne paliw stałych wg [92]

Rodzaj paliwa	Wartość opałowa MJ/kg	Zawartość substancji lotnych %	Zawartość wilgoci %	Zawartość popiołu %
Drewno	8,0–15,0	do 85	15–50	1–2
Torf	11,7–15,5	do 70	25–35	5–15
Węgiel brunatny	7,5–20,9	do 50	15–60	10–20
Węgiel kamienny	16,7–29,3	20–40	5–30	5–35
Antracyt	20,9–29,3	1–5	5–20	5–35

Tabela 3.2. Skład elementarny masy organicznej paliw stałych i ciepło spalania wg [92]

Rodzaj paliwa	Węgiel pierwiastkowy C %	Wodór H %	Tlen O %	Ciepło spalania MJ/kg
Drewno	50	6	43	20
Torf	53–60	6–5,5	29–33	21,3–24,6
Węgiel brunatny	62–79	4–6	27–17	26,3–30,1
Węgiel kamienny płomienny	75–80	6–4	9–7	31,4–34,4
Węgiel kamienny bitumiczny	83–90	5–4	7–5	34,4–36,4
Antracyt	93–97	3–1	3–1	33,6–34,9
Łupki palne	60–75	8–10	8–10	29,3–37,6

Węgiel elementarny C stanowi podstawowy składnik paliw stałych i jest głównym źródłem ciepła wydzielanego w procesie spalania. Wodór jest również ważnym składnikiem paliw, jednakże występuje głównie w postaci związków węglowodorowych C_mH_n . Średni udział siarki w polskim węglu kamiennym wynosi około 1,1%. Siarka występuje w paliwach głównie w formie związków organicznych, takich jak niepalne siarczany i palne piryty. Najczęściej bezpośrednio po wydobyciu węgiel jest poddawany procesom przeróbki mechanicznej polegającym na usuwaniu części mineralnych, w tym również zawierających siarkę w postaci pirytów, dzięki temu można usunąć 40–60% siarki, która jest składnikiem niepożądanym. W wyniku jej spalania powstają związki siarki SO_2 i SO_3 , które w połączeniu z wodą działają niszcząco na elementy metalowe kotła. Wydalane w dużych ilościach do atmosfery wraz ze spalinami są jednym z głównych składników powodujących szkody w środowisku. Zawartość tlenu w paliwach stałych zależy od rodzaju tych paliw. Tlen bierze udział w procesie spalania, jednakże jego ilość w paliwie jest niewielka i nie jest wystarczająca do spalania. Azot nie jest gazem biorącym udział w procesie spalania i stanowi jedynie zbędny balast. Jego obecność w procesach spalania wynika z konieczności dostarczania powietrza do spalania paliwa. W wysokiej temperaturze w komorze spalania jest utleniany do tlenków azotu NO_x , których szkodliwość jest również duża jak tlenków siarki.

Popiół stanowi pozostałość po spalaniu paliwa, a w jego skład wchodzi różne związki chemiczne. Obecność popiołu obniża wartość opałową paliwa, utrudnia proces spalania, powoduje zanieczyszczenie powierzchni ogrzewalnych kotła, a unoszony w spalinach popiół zanieczyszcza środowisko.

Ważną cechą paliw stałych jest zawartość substancji lotnych. Substancje lotne wydzielają się podczas spalania w postaci gazów, jak CO , CO_2 , CH_4 , H_2O , C_mH_n i ułatwiają zapłon paliw stałych. Najważniejszymi wielkościami charakteryzującymi paliwa z punktu widzenia ich przydatności do celów energetycznych jest ciepło spalania W_s i wartość opałowa W_d .

W paleniskach kotłowych w Polsce spalane są gazy palne: ziemny, koksowniczy, wielkopieczowy. Gaz ziemny jest najbardziej pożądanym paliwem między innymi ze względu na niewielką ilość szkodliwych dla środowiska zanieczyszczeń. Jego zaletą, z punktu widzenia użytkownika, jest również to, że nie wymaga magazynowania na własnym terenie. Przykładowe składy chemiczne i wartość opałową krajowych paliw gazowych podano w tabeli 3.3 [92].

W paleniskach kotłowych spala się często trociny z tartaku; wysuszone trociny zawierają ok. 14% wilgoci, 0,6% popiołu, a ich wartość opałowa wynosi ok. 17 MJ/kg.

Tabela 3.3. Charakterystyka krajowych paliw gazowych – skład chemiczny i wartość opałowa [92]

Nazwa gazu	CO %	H ₂ %	CH ₄ %	C _m H _n %	CO ₂ %	N ₂ %	W _d MJ/m ³
Ziemny wysokometanowy	–	1,0	92,0	–	0,4	6,0	35,6
Ziemny zaazotowany	–	0,5	56,0	–	0,3	43,0	20,9
Koksowniczy	3,4	56,8	23,9	2,2	2,2	9,7	17,6
Wielkopiecowy	31,0	2,3	0,3	–	9,0	57,4	3,98

Torf, produkt rozkładu roślin, jest typowym paliwem, które może być wykorzystywane lokalnie. Do spalania stosuje się go w stanie podsuszonym o zawartości wilgoci 40–50%; w stanie surowym może zawierać 85–90% wilgoci. Stosowany jest w postaci elementów formowanych. W przeliczeniu na masę suchą zawartość popiołu wynosi 3–10%. Przy wilgotności 30% wartość opałowa wynosi 12,56 MJ/kg, a przy wilgotności 50% – 8,37 MJ/kg. Przykładowy skład chemiczny i wartość opałową masy palnej torfu zamieszczono w tabeli 3.4 [92].

Tabela 3.4. Skład chemiczny masy palnej torfu, części lotne i wartość opałowa [92]

Rodzaj torfu	C %	H %	O %	N %	S %	Części lotne %	Wartość opałowa MJ/kg
Torf młody	53,5	5,2	39,0	2,3	0,2	75	20,4
Torf stary	61,5	6,2	29,0	3,3	0,3	67	23,3

W procesach przeróbki ropy naftowej otrzymuje się benzyny, oleje napędowe i oleje opałowe. Oleje opałowe są stosowane jako paliwo w kotłach, rzadziej do tego celu są stosowane oleje napędowe. Właściwościami olejów, których znajomość jest niezbędna z punktu widzenia ich transportu i spalania, są: gęstość, skład chemiczny, zawartość wody, popiołu, lepkość (w tym również zawartość tlenków wanadu w popiele), wartość opałowa, temperatura krzepnięcia.

Oleje opałowe wymagają magazynowania na terenie zakładu i następnie przetłaczania do spalania w kotle. Ciężkie oleje opałowe wymagają podgrzewania zarówno przy rozładunku, podczas transportu do kotłów, jak i bezpośrednio przed spalaniem. Podgrzewanie to jest niezbędne w celu uzyskania dobrego rozpylenia i w przypadku ciężkich rodzajów olejów opałowych na potrzeby ogrzewania zużywa się nawet do 2% pary produkowanej w kotle.

Z paliw ciekłych do opalania kotłów lub w instalacjach rozpałkowych stosuje się najczęściej ciężkie oleje opałowe, które wymagają wstępnego podgrzewania.

Przy rozładunku z cystern wymagana jest temperatura ok. 60°C. Aby umożliwić podawanie pompą, olej jest podgrzewany do temperatury 80°C; w tej temperaturze lepkość oleju wynosi 100–150°E. W celu zapewnienia prawidłowego rozpylania w palniku, lepkość powinna być obniżona do 3–5°E, co wymaga podgrzania do temperatury 120–140°C. Jako czynnik grzejny stosuje się parę wodną lub, co ma miejsce rzadziej, energię elektryczną.

Oleje opałowe zawierają znacznie większą liczbę substancji chemicznych niż gaz ziemny i z tego powodu spaliny zawierają większą liczbę składników gazowych i większą ilość popiołu. Spalanie olejów powoduje, szczególnie w niekorzystnych warunkach, powstawanie cząstek sadzy, która osiadając na powierzchniach wymiany ciepła po stronie spalin pogarsza intensywność wymiany ciepła i tym samym zmniejsza sprawność kotłów. Obecność znacznych ilości siarki powoduje, że przy temperaturze ścianek niższych od temperatury punktu rosy powstaje kwas siarkowy oddziałujący korozyjnie na ścianki podgrzewaczy powietrza, podgrzewaczy wody oraz metalowych elementów kanałów spalinowych i komina.

Zawartość popiołu w oleju, mimo że jest stosunkowo niewielka, 0,01–0,5%, ma wpływ na zanieczyszczenie powierzchni ogrzewanych kotłów. Szczególnie uciążliwa jest obecność tlenku wanadu V_2O_5 w popiele, który działa jak katalizator, ułatwiając tworzenie SO_2 , a w temperaturze powyżej 450°C oddziałuje korozyjnie na stale stopowe.

3.1.3. Spalanie paliw

Spalanie paliw polega na szybkim procesie utleniania pierwiastków palnych: węgla C, wodoru H, siarki S zawartych w paliwie, z równoczesnym wydzielaniem się ciepła i wzrostem temperatury powstających produktów spalania. Paliwo składa się z substancji palnej i balastu. Do balastu w paliwach stałych i ciekłych zalicza się popiół i wilgoć, a w paliwach gazowych – azot, dwutlenek węgla i parę wodną.

Substancje doprowadzane do komory paleniskowej (powietrze i paliwo) są nazywane substratami procesu spalania, a produktami spalania są substancje wyprowadzane z komory paleniskowej; są to spaliny w postaci gazowej, cząstki stałe i ciekłe. W tabeli 3.5, na podstawie [92], są przedstawione równania reakcji zupełnego spalania pierwiastków palnych i niektórych paliw gazowych.

W zależności od warunków, w których odbywa się spalanie, może występować spalanie całkowite lub niecałkowite oraz zupełne lub niezupełne. *Spalanie zupełne* i *spalanie całkowite* polega na spaleniu w całości substancji palnych zawartych w paliwie w taki sposób, że końcowymi produktami spalania odbywającego się

Tabela 3.5. Reakcje zupełnego spalania pierwiastków palnych i niektórych paliw gazowych, wg [92]

Lp.	Reakcja	Ciepło spalania	Wartość opałowa
1	$C + O_2 = CO_2$	33 913 kJ/m _n ³	33 913 kJ/m _n ³
2	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$	12 770 kJ/m _n ³	10 760 kJ/m _n ³
3	$S + O_2 = SO_2$	9064–12 351 kJ/kg	
4	$C + \frac{1}{2}O_2 = CO$	10 216 kJ/kg	10 216 kJ/kg
5	$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$	12 644 kJ/m _n ³	12 644 kJ/m _n ³
6	$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$	39 858 kJ/m _n ³	35 672 kJ/m _n ³
7	$C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$	64 016 kJ/m _n ³	59 955 kJ/m _n ³

według wymienionych reakcji są tylko gazy CO₂, SO₂, H₂O. Na skutek niedoskonałości procesów spalania jego produkty zawierają pewne ilości substancji palnej (sadza, lotny koksik, przesyp pod ruszt, pozostałości węgla w żużlu), co zmniejsza ilość uzyskanej energii użytecznej. Jeżeli produkty spalania zawierają stałe składniki palne, to jest to *spalanie niecałkowite*. Przyjmuje się, że jedynym składnikiem palnym w stałych produktach spalania jest pierwiastek węgiel. Natomiast jeżeli w produktach spalania znajdują się gazy palne, takie jak CO, H₂, CH₄, to jest to *spalanie niezupełne*. Spalanie węgla według reakcji 4., związane z wydzielaniem się tlenku węgla CO, jest przykładem spalania niezupełnego. Reakcja ta występuje głównie wtedy, gdy proces spalania odbywa się przy niedostatecznej ilości tlenu. Możliwe jest dopalenie CO według reakcji 5.

3.2. Wytwarzanie ciepła

3.2.1. Uwagi o ciepłowniach

Ciepło stosowane w działalności społecznej i gospodarczej jest wytwarzane w ciepłowniach o bardzo zróżnicowanych technicznie rozwiązaniach przy sprawności procesu w zakresie 75–94%, rozpatrywanych zwykle jako komunalne i przemysłowe, dla odbiorców o różnym zapotrzebowaniu. W ciepłowniach jest wytwarzany nośnik ciepła (woda, para wodna) o stosunkowo niskiej entalpii. W przypadkach dużego zapotrzebowania na ciepło może być ono wytwarzane również w elektrociepłowniach w skojarzeniu z wytwarzaniem energii elektrycznej (omówiono dalej).