

DANUTA OLSZEWSKA*, AGNIESZKA MARCEWICZ-KUBA**

Wpływ rodzaju węgla kamiennego na wielkość emisji zanieczyszczeń gazowych

Słowa kluczowe

Spalanie, węgiel kamienny, ditlenek siarki, katalizator DESONOX

Streszczenie

Węgiel kamienny jako surowiec naturalny jest bardzo zróżnicowany pod względem właściwości fizykochemicznych i opałowych, co skutkuje różnicami emisji szkodliwych zanieczyszczeń gazowych do atmosfery w trakcie procesu spalania. Autorzy porównują dwa typy węgla kamiennego „Julian” z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego i „Bogdanka” z Lubelskiego Zagłębia Węglowego oraz emisję SO₂ powstającego w trakcie spalania tych węgla, a także przedstawiają metodę zmniejszenia tych emisji przy zastosowaniu katalizatorów spalania.

Wprowadzenie

Węgiel kamienny wydobywany w Polsce wykorzystywany jest głównie do celów energetycznych. Węgla energetyczne przeznaczone na opał klasyfikowane są jako typy C31, C32 i C33.

Obecnie węgiel kamienny wydobywany jest w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym i znacznie mniejszym Lubelskim Zagłębiu Węglowym. Ponad 2/3 zasobów węgla to węgle energetyczne, prawie 1/3 – węgle koksowe, natomiast inne rodzaje węgla występują w ilościach śladowych.

* Dr, Wydział Paliw i Energii, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.

** Dr, Zakład Chemii Środowiskowej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin.

Węgla kamienne wydobywane w różnych miejscach mają zróżnicowane parametry fizykochemiczne, w tym zawartość węgla, siarki, charakteryzują się też zróżnicowaną wielkością wartości opałowej. Spalaniu węgla energetycznych towarzyszy, oprócz powstawania znacznych ilości pyłów, tworzenie i emisja gazów szkodliwych dla środowiska, między innymi ditlenku siarki. Analizując dane statystyczne GUS w ciągu dziesięciolecia 1990–2000 emisja SO₂ zmniejszyła się o 52,93% (Mirowski i in. 2005). Ilość siarki obecnej w spalinach jest ściśle związana z ilością siarki zawartej w spalonym węglu.

Celem niniejszej pracy było porównanie emisji ditlenku siarki ze spalania dwóch różnych węgla kamiennych: „Julian” z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego i „Bogdanka” z Lubelskiego Zagłębia Węglowego przy zastosowaniu nowej metody DESONOX służącej do usuwania tlenków siarki powstających w procesie spalania węgla.

1. Właściwości węgla kamiennego

Podstawowym parametrem jakości węgla kamiennego jest jego ciepło spalania i wartość opałowa. Ciepło spalania, Q_s, jest energią uzyskaną z zupełnego i izobarycznego spalania jednostki masy paliwa przy określonej początkowej jego temperaturze i końcowej temperaturze produktów jego spalania, gdy wiązana w procesie spalania para wodna ulegnie skropleniu. Ciepło Q_s można nazwać górną wartością opałową (Chmielniak 2004). Z kolei dolna wartość opałowa nazywana jest powszechnie wartością opałową W_d i jest związana z ciepłem spalania zależnością:

$$W_d = Q_s - r \cdot g_{H_2O},$$

gdzie:

- r – oznacza ciepło właściwe kondensacji,
- g_{H₂O} – udział masowy pary wodnej w spalinach.

Wartość W_d w przypadku konkretnego węgla zależy od stopnia jego uwęglenia i uwodornienia, czyli od zawartości odpowiednio węgla i wodoru oraz zawartości innych substancji palnych, np. siarki, a także balastu (Chmielniak 2004). Dla dokładniejszego scharakteryzowania ustala się skład chemiczny węgla przeprowadzając jego analizę elementarną, natomiast wielkość ciepła spalania i wartości opałowej określa się zgodnie z normą PN-81/G-04513, jako element analizy technicznej paliwa. Dodatkowym parametrem analizy technicznej może być oznaczenia zawartości wilgoci według normy PN-80/G-04511, popiołu według normy PN-80/G-04512 oraz części lotnych według normy PN-81/G-04516. Kolejnym elementem charakterystyki węgla może być analiza rozdrobnienia węgla, czyli analiza sitowa według normy PN-82/G-04532. W klasycznych metodach spalania węgla ocena przydatności węgla do spalania w konkretnych ustalonych kotłach wymaga wielu badań, wykraczających poza analizę elementarną (Chmielniak 2004).

Tabela 1 podsumowuje parametry jakościowe węgla kamiennego „Julian” i „Bogdanka”.

TABELA 1

Analiza techniczna badanych węgla kamiennych z GZW „Julian” i LZW „Bogdanka”

TABLE 1

The technical analysis of studied hard coal from GZW “Julian” i LZW “Bogdanka”

Nazwa węgla kamiennego	Julian	Bogdanka
Wartość opałowa, W_d [kJ/kg]	27 852	22 000
Zawartość wilgoci, W [%]	5	12
Zawartość popiołu, A [%]	5,9	poniżej 18
Zawartość cząstki lotnych, V [%]	37,5	nie oznaczono
Zawartość siarki, S_{total} [%]	0,564	1,12

Węgiel produkowany w KWK „Bogdanka” pochodzący z pokładów karbońskich, jest wzbogacany poprzez odseparowanie od skały płonnej, podniesienie wartości opałowej i obniżenie zawartości popiołu. Nadaje się do spalania zarówno w instalacjach przemysłowych, jak i małych kotłowniach przydomowych i zakładowych. Węgiel „Julian” wykorzystywany jest do produkcji „Eko-groszku”, znajdującego zastosowanie jako paliwo do ogrzewania wszystkich obiektów wyposażonych w instalacje zasilane węglem kamiennym, wykorzystywany może być również jako paliwo energetyczne w technologicznych procesach przemysłowych. Charakterystykę węgla oparto na danych opublikowanych przez KWK „Bogdanka” i „Julian”.

Wszystkie parametry różnią się znacząco. Wartość opałowa, W_d węgla „Julian” wynosi prawie 28 MJ/kg, podczas gdy dla węgla „Bogdanka” – 22 MJ/kg. Zawartość wilgoci i popiołu jest ponad dwukrotnie wyższa dla węgla „Bogdanka”. Analiza elementarna także wskazuje na dwukrotnie większą ilość całkowitej siarki zawartej w węglu „Bogdanka” w porównaniu ilość węglem „Julian”.

2. Ograniczania emisji SO_2 ze spalania węgla

Ditlenek siarki powstaje podczas utleniania siarki w trakcie procesu spalania. W metodach klasycznych głównym procesem usuwania SO_2 jest absorpcja, a najczęściej stosowanymi absorberami są wapno palone CaO , wapno hydratyzowane $Ca(OH)_2$, kamień wapienny $CaCO_3$ oraz dolomit $CaCO_3 + Mg(NO_3)_2$.

Metody ograniczające emisję SO_x z procesów spalania paliw stałych można podzielić na trzy grupy: odsiarczanie paliwa – zmniejszenie zawartości siarki w paliwie jest kosztowne i mało efektywne; ograniczenie emisji SO_2 w trakcie procesu spalania – siarka jest wiązana

przez odpowiednie substancje, dodawane bezpośrednio do paleniska (Marcewicz-Kuba, Nazimek 1998); odsiarczanie spalin powstających po spaleniu węgla, przy wykorzystaniu takich procesów jak absorpcja czy adsorpcja.

W odróżnieniu od metod klasycznych metoda DESOX powoduje ograniczenie emisji tlenków siarki już w samym procesie spalania węgla. Stosowane w tej metodzie katalizatory typu DESONOX używane są jako suche addytywy. Ich działanie polega na wiązaniu siarki w pozostałościach paleniskowych (Marcewicz-Kuba, Nazimek 1998, 2000, 2002a). Dzięki zastosowaniu dodatku katalizatora do spalanego węgla, nie dochodzi do powstawania zanieczyszczeń, ponieważ odsiarczanie następuje w trakcie procesu spalania. W wyniku zastosowania katalizatora następuje przesunięcie procesu odsiarczania z fazy gazowej do fazy stałej, co eliminuje konieczność stosowania szeregu ciągów technologicznych mających na celu usuwanie powstających zanieczyszczeń (Marcewicz-Kuba i Nazimek 2003). Dokładny opis metody DESOX przedstawił Nazimek (Nazimek 2005).

Metoda odsiarczania z zastosowaniem katalizatora typu DESONOX jest metodą konkurencyjną w stosunku do metod tradycyjnych, tak ze strony technologicznej, jak i ekonomicznej. Konieczne jest jednak dostosowanie składu katalizatora do spalanego węgla. Na stopień usunięcia ditlenku siarki ze spalin pod wpływem katalizatora typu DESONOX ma wpływ metoda preparatyki katalizatora (Marcewicz-Kuba, Nazimek 2002a, Olszewska, Marcewicz-Kuba 2007), skład katalizatora (Marcewicz-Kuba, Nazimek, 1998, 2000, 2002b), zastosowane nośniki dla faz aktywnych katalizatora, zawartość wapnia w węglu, jakość spalanego węgla.

3. Optymalizacja katalizatorów DESOX

Bardzo ważną rolę odgrywa zastosowany nośnik katalityczny. Dodatkowym czynnikiem zwiększającym sprawność działania tego układu jest wprowadzenie pewnej ilości dolomitu, który powoduje spadek szybkości reakcji oraz pogłębia działanie katalizatora, przy czym nie zmienia mechanizmu procesu usuwania SO_2 z układu.

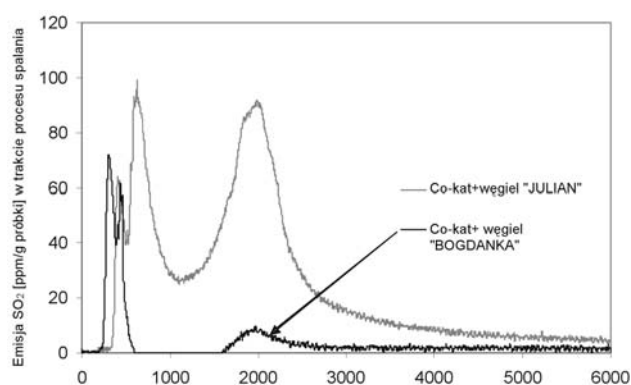
Pierwotnie jako nośnik katalizatorów DESONOX zastosowano syntetyczny zeolit dotowany jonami metali przejściowych, takich jak wanad, miedź, żelazo czy platyna (np. Marcewicz-Kuba, Nazimek 1998, 2003). Nośniki montmorillonitowe znacznie różnią się od nośników zeolitowych. Zaletą tych minerałów są różne metody ich modyfikacji, między innymi: aktywacja kwasowa, wprowadzanie w przestrzenie międzypakietowe różnych tlenków, np. ZrO_2 (Marcewicz-Kuba, Olszewska 2006). Jako materiał aktywny stosowane są, podobnie jak w przypadku zeolitów, jony metali przejściowych, takich jak miedź, żelazo, nikiel, mangan czy wanad (Olszewska i in. 2007). Dodatek dolomitu nie jest wówczas konieczny. Zmniejszenie emisji ditlenku siarki po zastosowaniu tego typu katalizatorów wynosi od 50 do 90%.

Jako materiał wyjściowy nośnika montmorillonitowego można użyć bentonit, stanowiący odpad po procesie wydobywania siarki (Olszewska, Marcewicz-Kuba 2007). Jako

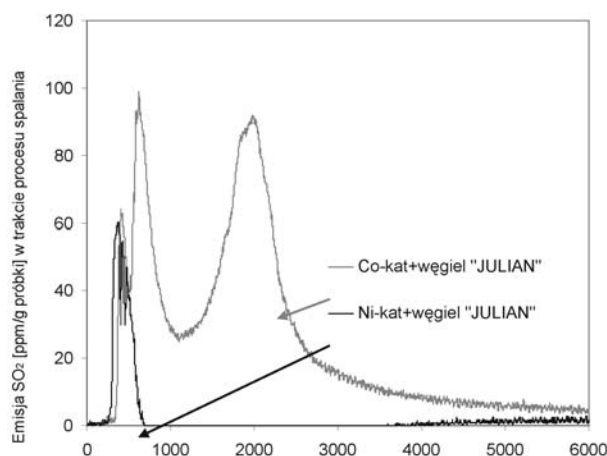
materiał aktywny używane są jony metali przejściowych, na przykład nikiel, kobalt, miedź, mangan.

Na rysunku 1 przedstawiono porównanie emisji ditlenku siarki w trakcie procesu spalania próbek węgla „Julian” i „Bogdanka” z dodatkiem katalizatora preparowanego na bazie montmorylonitu promowanego jonami kobaltu (5% wag.).

Jak widać z rysunku, ilość wytwarzanego SO_2 jest różna w różnych etapach procesu spalania dla porównywanych węgli. W przypadku węgla „Bogdanka” widoczne są dwa maksima w początkowej fazie spalania, a w dalszym etapie prawie pięciokrotnie mniejsze



Rys. 1. Zależność zawartości SO_2 w gazach spalinowych od czasu spalania próbek: węgla „Julian” i „Bogdanka” z dodatkiem katalizatora montmorylonitowego dotowanego jonami kobaltu
 Fig. 1. The relation between the SO_2 concentration in combustion gases and the combustion time for samples of hard coal „Julian” and „Bogdanka” with the cobalt-montmorillonite catalyst



Rys. 2. Zależność zawartości SO_2 w gazach spalinowych od czasu spalania próbki węgla „Julian” z dodatkiem katalizatora montmorylonitowego dotowanego jonami kobaltu i niklu
 Fig. 2. The relation between the SO_2 concentration in combustion gases and the combustion time for sample of hard coal „Julian” with the cobalt-montmorillonite and the nickel-montmorillonite catalysts

maksimum, podczas gdy w przypadku węgla „Julian” można zaobserwować, że pierwsze dwa maksima mają praktycznie tę samą wartość, aczkolwiek pik odpowiadający drugiemu maksimum jest zdecydowanie szerszy. Porównując redukcję emisji SO₂ przez zastosowanie katalizatora można zauważyć, że katalizator montmorylonitowo-kobaltowy tylko w 44% redukuje wielkość emisji SO₂ w przypadku spalania węgla „Julian”, a 82% dla węgla „Bogdanka”. Porównując przebieg obu wykresów można stwierdzić, że emisja SO₂ w procesie spalania węgla „Julian” znacznie przewyższa emisję z procesu spalania węgla „Bogdanka” i o ile użyty katalizator dobrze spełnia swe funkcje w drugim przypadku, to dla węgla „Julian” należałoby zastosować inny materiał aktywny, np. nikiel (rys. 2).

Zastosowanie innego materiału aktywnego spowodowało drastyczne obniżenie emisji SO₂, a przebieg wykresu dla testu z zastosowaniem katalizatora zawierającego nikiel praktycznie pokrywa się z wykresem dla spalane go węgla „Bogdanka” (rys. 1). Oczywiście najbardziej optymalne byłoby znalezienie takiego katalizatora, który ma bardzo dobre właściwości katalityczne w przypadku współspalania z różnymi typami węgla. Jednak wstępna charakterystyka węgla może już w początkowym etapie tworzenia katalizatora wskazywać na konieczność zastosowania konkretnego materiału aktywnego.

Wnioski

Charakterystyka węgla kamiennych pozwala na wstępne określenie składu katalizatora zastosowanego w metodzie DESONOX. Jony metali przejściowych stanowią dobry materiał aktywny, ale ich aktywność katalityczna jest różna dla różnych typów węgla. Porównanie węgla z dwóch polskich zagłębi węglowych – Górnośląskiego i Lubelskiego wskazuje, że zastosowanie metody DESONOX użyciem katalizatorów montmorylonitowych jest dobrym rozwiązaniem prowadzącym do znacznego zmniejszenia emisji ditlenku siarki.

Praca finansowana w ramach prac własnych AGH 10.10.210.52/13.

LITERATURA

- Chmielniak T., Technologie energetyczne, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2004.
- Marcewicz-Kuba A., Nazimek D., 1998 – Influence of the vanadium and zinc contents in DESONOX catalysts on the course of the DESOX reaction, *Ads. Sci. & Technol.*, 16, s. 803.
- Marcewicz-Kuba A., Nazimek D., 2000 – Influence of added zeolite and vanadium on the physico-chemical properties of DESONOX catalysts, *Pol. J. Environ. Studies*, 6, s. 29.
- Marcewicz-Kuba A., Nazimek D., 2002a – Influence of the catalysts DESONOX preparation on their physico-chemical properties, *Proceedings of 4th International Conference on Catalysis and Adsorption in Fuel Processing and Environmental Protection*, Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Marcewicz-Kuba A., Nazimek D., 2002b – Influence of added molybdenum on the activity of DESONOX catalysts, *Ads. Sci. & Technol.*, 6, s. 549.

- Marcewicz-Kuba A., Nazimek D., 2003 – Wpływ faz aktywnych i modyfikatorów katalizatorów DESONOX na ich aktywność w procesie odsiarczania gazów pochodzących ze spalania węgla kamiennego, *Przem. Chem.*, 82 (8–9), s. 736.
- Marcewicz-Kuba M., Olszewska D., 2007 – The Activity of SO₂ Removal from Combustion Gases by DESONOX Type Catalyst Supported on Montmorillonite and Zeolite, wysłane do *Polish J. Chem.*, w druku.
- Marcewicz-Kuba M., Olszewska D., 2006 – Odsiarczanie gazów z zastosowaniem mineralnych nanomateriałów na bazie montmorillonitu dotowanego V₂O₅, *Materiały Konferencyjne V Zjazdu Techem*, Wrocław, t. 1, s. 179.
- Mirowski T., Mokrzycki E., Olkusiński T., Skoczek A., Szurlej A., 2005 – Podstawy gospodarki surowcami energetycznymi, *Uczelniane Wydawnictwa naukowo-Dydaktyczne AGH*, Kraków 2005.
- Nazimek D., 2005 - Black Magic czyli katalityczna metoda odsiarczania i odazotowania gazów spalinowych, *Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej*, Lublin.
- Olszewska D., Marcewicz-Kuba A., 2007 – Bentonit jako nośnik katalizatorów odsiarczania, *Materiały XXXVIII Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego*: Kraków, 14–16 marca 2007, s. 217.
- Olszewska D., Marcewicz-Kuba A., Nazimek D., 2007 – Usuwanie zanieczyszczeń gazowych z procesu spalania węgla kamiennego z zastosowaniem układów glinokrzemianowych dotowanych jonami metali przejściowych, *Materiały XXXVIII Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego*: Kraków, 14–16 marca 2007, s. 227.

DANUTA OLSZEWSKA, AGNIESZKA MARCEWICZ-KUBA

THE INFLUENCE OF HARD COAL TYPE ON EMISSION OF GASEOUS POLLUTION

Key words

Combustion, hard coal, sulphur dioxide, DESONOX catalyst

Abstract

The paper presents the influence of hard coal type on an emission of sulphur dioxide produced in the combustion of coal from different coal from the main "Julian" and "Bogdanka". The use of active material of DESONOX catalyst may drastically decrease SO₂ emission in the range 44–90%.

