

Kazimierz Lebecki

Wyższa Szkoła Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach

Właściwości palne stosowanych w energetyce pyłów pochodzących z biomasy

Combustible Characteristics Of Biomass Originating
Dusts Applicable In Energy Sector

Streszczenie

Artykuł stanowi przegląd najnowszych dostępnych danych literatury światowej o własnościach biomasy jako paliwa. Podkreśla się różnorodność składu biomasy, ich bardzo złożony skład chemiczny, występowanie wielu związków z których mogą się tworzyć i dostawać do atmosfery niebezpieczne zanieczyszczenia. Wskazuje się, że ich poziom może być niski pod warunkiem zapewnienia właściwego spalania. Mimo co najmniej dwukrotnie niższej od paliw kopalnych wartości opałowej biomasa jest przydatnym paliwem pomocniczym.

Słowa kluczowe: *biomasa, spalanie biomasy.*

Abstract

Paper presents the review of properties of biomass relating to their combustion in coal fired power plants. The diversity and complexity of biomass chemical composition and occurrence of dangerous compounds contaminating environment is emphasized. It is shown that contamination level could be low under proper combustion conditions. In spite of two times lower heat value relating to fossil fuels, biomass occurs good auxiliary fuel.

Keywords: *biomass, biomass combustion.*

Wstęp

Dyrektywa 2009/28/WE Parlamentu i Rady Europejskiej z dnia 23.04.2009 w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych, zmieniająca i uchylająca Dyrektywy 2001/77/WE i 2003/30/WE podaje następującą definicję biomasy: „biomasa oznacza ulegające biodegradacji części produktów, odpadów, lub pozostałości pochodzenia biologicznego z rolnictwa (łącznie

z substancjami roślinnymi i zwierzęcymi), leśnictwa i związanych działów przemysłu, w tym rybołówstwa i akwakultury, a także ulegającą biodegradacji część odpadów przemysłowych”.

Dyrektywa unijna nie wyklucza ani nie zabrania stosowania innych definicji w krajach członkowskich. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 14.08.2008 [6] „w sprawie szczegółowego zakresu obowiązków uzyskania i przedstawienia do umorzenia świadectw pochodzenia, uiszczenia opłaty zastępczej, zakupu energii elektrycznej i ciepła wytworzonych w odnawialnych źródłach energii oraz obowiązku potwierdzania danych dotyczących ilości energii wytworzonej w odnawialnym źródle energii” podaje definicję biomasy jako „stałe lub ciekłe substancje pochodzenia roślinnego, zwierzęcego, które ulegają biodegradacji, pochodzące z produktów, odpadów i pozostałości z produkcji rolnej oraz leśnej, a także przemysłu przetwarzającego ich produkty, a także części pozostałych odpadów, które ulegają biodegradacji”. Definicji biomasy można znaleźć znacznie więcej, jednak wszystkie one kładą nacisk na biodegradowalność, nie wymieniają wymagania własności palnych i energetycznych. Ale wyżej wymienione Rozporządzenie wymienia dwa rodzaje paliw z biomasy:

- biogaz zdefiniowany jako gaz pozyskany z biomasy, w szczególności z instalacji przeróbki odpadów zwierzęcych lub roślinnych, oczyszczalni ścieków oraz składowisk odpadów,
- mieszane paliwa wtórne będące mieszkanką biomasy lub biogazu oraz innych paliw przygotowane poza jednostką wytwórczą zużywającą to paliwo.

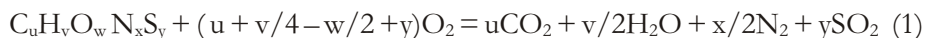
Udział energii elektrycznej odnawialnej w wykonaniu całkowitej rocznej sprzedaży energii elektrycznej odbiorcom końcowym powinien wynieść w roku 2010 – 10,4 % i wzrosnąć do 12,9% w roku 2017.

Do źródeł odnawialnych Rozporządzenie zalicza :

- elektrownie wodne i wiatrowe,
- energię z biomasy i biogazu,
- ogniwa fotowoltaiczne,
- źródła geotermalne.

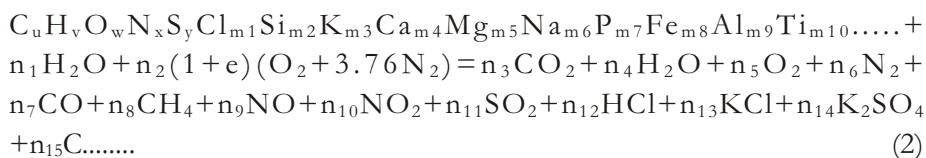
Właściwości fizyko-chemiczne biomasy wpływające na jej właściwości palne

Biomasa była używana przez ludzkość „od zawsze”. Powstaje ona w wyniku fotosyntezy czyli przetwarzania przez rośliny energii słonecznej w energię chemiczną. Proces ten jest energetycznie bardzo mało wydajny. Całkowitą moc promieniowania słonecznego szacuje się na 10^{21} W, z tego rośliny wytwarzają w ciągu roku energię wielkości 10^{21} J, wykorzystując zaledwie 0,02% energii słonecznej. Fotosynteza jest generatorem tlenu, pochłaniaczem CO_2 . Biomasa pokrywa obecnie 6% globalnego zapotrzebowania na energię (poza żywnością) w większości w formie bardzo prymitywnego spalania, zwłaszcza w krajach Afryki i Azji. Biomasa ma bardzo silnie zróżnicowany skład chemiczny [2] mający wpływ na proces spalania. Zupełne spalanie „czystych” węglowodorów przebiega według reakcji:



W reakcji tej założono jej stechiometryczność, to znaczy pełne zużycie paliwa i tlenu i równocześnie spalanie w temperaturze, w której nie tworzą się jeszcze tlenki azotu.

Skład chemiczny paliw kopalnych można ograniczyć do węgla, wodoru, tlenu, azotu i siarki. Inne pierwiastki występują w ilościach śladowych nie mających dostrzegalnego wpływu na przebieg spalania i jego produkty. Zupełnie inaczej przedstawia się spalanie biomasy. W jej skład wchodzi znacznie więcej pierwiastków, na co wpływa skład gleby i metabolizm rośliny. Reakcja spalania biomasy analogiczna do poprzedniej dla węglowodorów wygląda tak:



Powyższa reakcja obejmuje tylko główne, hipotetyczne, nie zawsze występujące, ale realne składniki biomasy i dla każdego rodzaju surowca będzie

przebiegać inaczej. Zwracają uwagę następujące cechy reakcji spalania biomasy:

- praktyczna niemożliwość doboru stechiometrii, a tym samym możliwość powstawania w produktach reakcji tlenku węgla i sadzy (ostatni składnik-C po prawej stronie równania),
- powstawanie tlenków azotu w wyniku niekontrolowanej temperatury reakcji spalania,
- powstawanie ditlenku siarki,
- powstawanie gazów palnych, np. metanu.

Drugi składnik po stronie substratów oznacza wilgoć – najczęściej obecną w biomase i mającą duży wpływ na przebieg reakcji i jej szybkość, przede wszystkim w stanie początkowym. Trzeci składnik po stronie substratów to powietrze atmosferyczne i powietrze z innymi składnikami.

Współczynniki po lewej stronie równania reakcji są bardzo zróżnicowane, co pokazuje tabela 1 na przykładzie topoli hybrydowej i słomy ryżowej. To zróżnicowanie powoduje, że trudno jest projektować układy spalania biomasy, ale jest to możliwe po dobrym rozpoznaniu jej składu. Biomasa zawiera wiele składników nieorganicznych o różnych formach spopielania i żużlowania. Ta właściwość ma często duże znaczenie przy projektowaniu palenisk i ogólnie mówiąc instalacji spalania biomasy.

Tab. 1. Współczynniki równania reakcji spalania biomasy [2]

Pierwiastek składowy	Współczynnik w równaniu reakcji	Topola hybrydowa	Słoma ryżowa	Ryż/topola
C	U	4,1916	3,2072	0,77
H	V	6,0322	5,1973	0,86
O	W	2,5828	2,8148	1,09
N	X	0,0430	0,0625	1,45
S	Y	0,0006	0,0057	9,50
Cl	m ₁	0,0003	0,0165	55,00
S _i	m ₂	0,0057	0,5000	87,22
K	m ₃	0,0067	0,0592	8,84
Ca	m ₄	0,0337	0,0141	0,42
Mg	m ₅	0,0205	0,0135	0,66
Na	m ₆	0,0002	0,0079	39,50
P	m ₇	0,0012	0,0086	7,17
Fe	m ₈	0,0007	0,0029	4,14

Al.	m ₉	0,0008	0,0073	9,13
T _i	m ₁₀	0,0002	0,0004	2,00

Oznaczanie własności fizyko-chemicznych biomasy nie odbiega od zasad stosowanych dla paliw kopalnych. Według norm stosowanych dla tych paliw można oznaczać takie parametry biomasy w postaci pyłu jak: wartość opałowa, rozkład ziarnowy, gęstość nasypowa, wilgotność, zawartość popiołu i części lotnych, analiza elementarna. Trudności napotyka się z oznaczaniem własności spopielenia i zużlowania, a jest to zagadnienie bardzo istotne, ze względu na szybkie zanieczyszczenie kotłów energetycznych spalających biomasę.

Skład chemiczny biomasy podany w reakcji spalania (2) jest wysoce uproszczony, różnorodność składu chemicznego zauważa się po współczynnikach przy poszczególnych pierwiastkach. W rzeczywistości składnikami biomasy są związki organiczne powstające w procesie fotosyntezy. Są to: celuloza, hemice-lulozy, ligniny, lipidy, białka, cukry proste, skrobia, woda, popiół i inne składniki. Udział tych składników zmienia się w zależności od gatunku (gatunku w sensie biologicznym), rodzaju tkanki, wieku rośliny i warunków jej wzrostu. Spalanie takiej złożonej struktury może przebiegać albo bezpośrednio w całej dostępnej masie, albo w częściach po oddzieleniu na przykład składników fermentujących. Najczęściej jednak spalanie zachodzi w całej masie, proces spalania jest nieselektywny.

Pod względem właściwości palnych biomasa różni się od klasycznych paliw kopalnych, przede wszystkim zawartością tlenu w swoim składzie. Jest go w przeciętnej biomase 30-40% suchej masy, a węgiel stanowi 30-60%. Trzecim znaczącym składnikiem jest wodór stanowiący 5-6% suchej masy. Azot, siarka, chlor występują w ilościach około 1%, czasami nieco powyżej, ale odgrywają zasadniczą rolę w tworzeniu szkodliwych dla środowiska związków. Skład chemiczny wybranych rodzajów biomas w porównaniu z węglem jest pokazany w tabeli 2.

Tab. 2. Skład chemiczny i właściwości paliwowe wybranych biomas [2]

Parametr	Słoma pszeniczna	Wierzba	Makulatura (papier)	Topola hybrydowa	Węgiel Kamienny	Węgiel Brunatny
Pełna analiza paliwa (% suchej masy)						
Węgiel C	17,71	16,07	7,42	12,49	77,00	43,44
Części lotne	75,27	82,22	84,25	84,81	18,49	42,95

Popiół	7,02	1,71	8,33	2,70	4,51	13,69
Analiza elementarna (% suchej masy)						
Węgiel	44,92	49,90	47,99	50,18	87,52	60,97
Wodór	5,46	5,90	6,63	6,06	4,26	4,07
Tlen	41,77	41,80	36,84	40,43	1,55	18,50
Azot	0,44	0,61	0,14	0,60	1,25	1,02
Siarka	0,16	0,07	0,07	0,02	0,75	1,81
Chlor	0,23	<0,01		0,01	0,16	0,04
Popiół	7,02	1,71	8,33	2,70	4,51	13,69
Analiza popiołu (%)						
S ₁ O ₂	55,32	2,35	28,10	5,90	37,24	20,93
Al ₂ O ₃	1,88	1,41	52,26	0,84	23,73	13,78
TiO ₂	0,08	0,05	4,29	0,30	1,12	0,41
Fe ₂ O ₃	0,73	0,73	0,81	1,40	16,83	12,08
CaO	6,14	41,20	7,49	49,92	7,53	16,13
MgO	1,06	2,47	2,36	18,40	2,36	4,40
Na ₂ O	1,71	0,94	0,53	0,13	0,81	6,41
K ₂ O	25,60	15,00	0,16	9,64	1,81	0,22
SO ₃	4,40	1,83	1,70	2,04	6,67	24,77
P ₂ O ₅	1,26	7,40	0,20	1,34	0,10	0,00
Wartość opalowa MJ/kg	17,94	19,59	20,78	19,02	35,01	23,35

Walory energetyczne biomasy

Dla każdego paliwa są one scharakteryzowane wartością opalową lub ciepłem spalania, chociaż nie są to pojęcia identyczne. Ciepło spalania [3] jest zdefiniowane jako „ciepło wydzielone przy możliwie najpełniejszym utlenieniu danego paliwa tj. przy spalaniu całkowitym i zupełnym, przy czym produkty zostają sprowadzone do temperatury początkowej”. Według tego samego źródła [3] „wartość opalowa jest ilością wydzielonego ciepła podczas izochorycznej reakcji chemicznej w warunkach standardowych, pod warunkiem, że spalanie było całkowite i zupełnie, a para wodna powstała w czasie spalania nie uległa skropleniu (unosząc ze sobą ciepło parowania)”. Obydwie te definicje mówią o wodzie będącej produktem spalania (reakcje 1 i 2), zakładają więc, że paliwo jest suche. Biomasa jest z zasady mokra, zawiera wolną wodę, której usuwanie w procesie spalania pochłania znaczne ilości ciepła. Dla większości biomas granicą autotermiczności (samopodtrzymującego się spalania) jest zawartość wody w paliwie równa około 65%. Powyżej tej granicy wydzielona podczas

spalania energia jest niewystarczająca do odparowania wody i podtrzymania spalania. W praktyce już 50% wilgotność biomasy wymaga paliwa pomocniczego np. gazu naturalnego do podtrzymania spalania, a i w tych warunkach spalanie jest niecałkowite i wydzielają się duże ilości tlenku węgla.

Nie udało się dotychczas sformułować równania wiążącego wartość opałową biomasy z jej składem. Są tylko próby uzyskania reguł przybliżonych. Wartość opałowa może być nieźle skorelowana z zawartością popiołu. Na przykład drewno z zawartością popiołu poniżej 1% ma wartość opałową około 20MJ/kg, a po przekroczeniu tej zawartości popiołu wartość opałowa spada o 0,2MJ/kg z każdym 1% zawartości popiołu. Popiół nie bierze pozytywnego udziału w spalaniu, chociaż niektóre składniki popiołu mogą mieć działanie katalityczne. Również zawartość węgla elementarnego wpływa na wartość opałową biomasy – wzrost tej zawartości o 1% daje przyrost wartości opałowej o 0,39MJ/kg. Niższa wartość opałowa biomasy wcale nie oznacza obniżenia jej przydatności energetycznej. Duża zawartość tlenu w biomase zmniejsza zapotrzebowanie na tlen atmosferyczny i tym samym zmniejsza straty ciepła na ogrzewania atmosferycznego azotu. Adiabatyčna temperatura płomienia suchej biomasy zawiera się w granicach 2000-2700 K, podczas gdy dla metanu o przeciętnej wartości opałowej trzykrotnie wyższej (55MJ/kg) adiabatyčna temperatura płomienia wynosi 2300 K.

Emisja zanieczyszczeń

Spalanie biomasy jest nieodłącznie związane z emisją zanieczyszczeń, spowodowaną dużą różnorodnością i zmiennością jej składu. Pierwotne zanieczyszczenia to:

- cząstki stałe – sadza, popiół, kondensaty dymów, krzemionka,
- tlenek węgla,
- tlenki azotu – głównie NO i NO₂,
- tlenki siarki – głównie SO₂.

Mogą być również emitowane kwaśne gazy np. HCl, metale ciężkie, policykliczne węglowodory aromatyczne.

Średnice aerodynamiczne cząstek stałych są zazwyczaj w granicach 1μm, występują też cząstki frakcji respirabilnej o średnicach poniżej 10μm. Emisja

cząstek krzemionki, również krystalicznej jest związana ze spalaniem np. słomy ryżowej.

Tlenki azotu i siarki tworzą się w związku z obecnością azotu i siarki w paliwie. Emisja tlenków azotu jest jednak ograniczona niską temperaturą spalania.

Przykładowe dane o zanieczyszczeniach spowodowanych spalaniem biomasy w różnych warunkach i urządzeniach zawiera tabela 3.

Tab. 3. Emisja zanieczyszczeń (w % masy suchego paliwa) dla otwartego spalania (OS), kotła energetycznego (KE), i wielopaliwowego pieca laboratoryjnego (WL)

Gaz	OS		KE	WL	
	Drewno	Słoma ryżowa	Drewno	Drewno	Słoma Ryżowa
CO	5,54	3,22	0,002	0,45	0,30
NO _x	0,20	0,28	0,048	0,19	0,40
SO ₂	0,01	0,06	0,01	0,005	0,035
HC	0,89	0,44	0,001	0,04	0,01

Wyraźnie widać, że dobrze zaprojektowany i wykonany kocioł energetyczny znacznie redukuje emisję zanieczyszczeń.

Biomasa na trwałe wchodzi do energetyki. W związku z tym powstają nowe problemy jak mechanizm wydzielania części lotnych [1], współspalania z węglem [4, 5] i są one intensywnie rozpracowywane.

Podsumowanie i wnioski

1. Spalanie biomasy w celach energetycznych jest nieuniknione i umocowane prawnie. Biomasa jest odpadem palnym, o dużej niejednorodności składu pod względem chemicznym i parametrów fizycznych, wysokiej zawartości tlenu, czym różni się zasadniczo od stałych paliw kopalnych. Mimo niskiej wartości opałowej jest jednak przydatna energetycznie, temperatura płomienia biomasy jest nawet wyższa niż temperatura płomienia węglowego. Biomasa musi być spalana z innym paliwem o znanych parametrach.
2. Poważnym problemem związanym ze spalaniem biomasy w kotłach energetycznych jest ich zanieczyszczanie popiołem i żużłem. Problem ten wymaga badań, rozpoznania i określenia możliwości rozwiązania.

LITERATURA

- [1] Di Biasi C.: *Influences of physical properties on biomass devolatilization characteristics*; Fuel, vol.76 (1997), 957-964.
- [2] Jenkins B. M., Baxter L. L., Miles Jr. T. R., Miles T. R.: *Combustion Properties of Biomass*; Fuel Processing Technology, 54 (1998) 17-46.
- [3] Kowalewicz A.: *Podstawy procesów spalania*; Wydawnictwa Naukowo Techniczne, Warszawa 2000.
- [4] Lu Gang, Yan Yong, Cornwell S., Whitehouse M., Riley G.: *Impact of co-firing coal and biomass on flame characteristics and stability*; Fuel, vol. 87 (2008), 1133-1140.
- [5] McIlveen-Wright D. R., Huang Y., Rezvani S., Wang Y.: *A technical and environmental analysis of co-combustion of coal and biomass in fluidized bed technologies*; Fuel, vol.86 (2007), 2032-2042.
- [6] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 14.08.2008 w sprawie szczegółowego zakresu obowiązków uzyskania i przedstawienia do umorzenia świadectw pochodzenia, uiszczenia opłaty zastępczej, zakupu energii elektrycznej i ciepła wytworzonych w odnawialnych źródłach energii oraz obowiązku potwierdzania danych dotyczących ilości energii wytworzonej w odnawialnym źródle energii – Dziennik Ustaw nr 156 .poz. 969.