

Alina KOWALCZYK-JUŚKO¹

POPIÓŁ Z RÓŻNYCH ROŚLIN ENERGETYCZNYCH

ASH FROM DIFFERENT ENERGY CROPS

Abstrakt: Celem badań było porównanie składu pierwiastkowego i temperatur topliwości popiołu wybranych gatunków roślin energetycznych. Badaniom poddano pięć gatunków wieloletnich roślin, które postrzegane są jako wydajny surowiec energetyczny, są jednak mało rozpowszechnione w uprawie. Przeprowadzone analizy wykazały, że największą zawartością popiołu charakteryzowały się nadziemne części słonecznika bulwiastego (5,1% w stanie powietrzno-suchym). W przypadku pozostałych roślin zawartość ta wahała się w granicach 2,5÷3,6%. Popiół z biomasy słonecznika bulwiastego cechował się najniższą temperaturą topnienia (960°C), zaś najwyższą >1500°C miskanta cukrowego, róży bezkolcowej i ślazuca pensylwańskiego. Najwięcej chlorków zawierał popiół z biomasy słonecznika bulwiastego (4,74%), zaś w przypadku miskanta cukrowego nie stwierdzono obecności chlorków.

Słowa kluczowe: biomasa, rośliny energetyczne, popiół, skład chemiczny, topliwość

Kurczenie się zasobów biomasy pochodzącej z leśnictwa i przemysłu drzewnego oraz przepisy, które wymuszają stopniowe zastępowanie drewna w energetyce biomasą inną niż leśna, zwiększają zainteresowanie uprawami roślin o dużym potencjale plonowania. Jako wydajne gatunki energetyczne wymieniane są trawy wieloletnie, byliny, krzewy i drzewa o krótkim cyklu produkcyjnym, wynoszącym od kilku do kilkunastu lat [1]. Krajowe przepisy dotyczące płatności w ramach systemu wsparcia do roślin energetycznych wskazują na wiele gatunków, które mogą znaleźć zastosowanie w bioenergetyce. Równocześnie brak jest szczegółowych i wiarygodnych zaleceń agrotechnicznych dla wielu z tych roślin, a także charakterystyki pozyskanej biomasy.

Surowce roślinne mogą wykazywać się znaczącym zróżnicowaniem, dlatego znajomość ich charakterystyki ma duże znaczenie z punktu widzenia energetycznego. Ważnymi parametrami są nie tylko wielkość plonu i jego wartość energetyczna, ale też zawartość popiołu, który pozostaje jako odpad ze spalania każdego paliwa stałego. Popiół ze spalania biomasy może zostać wykorzystany jako nawóz mineralny na polach [1-3], pod warunkiem, że spalano czystą biomasę. W przypadku użycia biomasy w kotłach o dużej mocy jest stosowany proces tzw. współspalania jej z węglem lub miałem, a wówczas mineralna część biomasy zwiększa ilość ogólnego popiołu, będącego uciążliwym odpadem w energetyce. Skład chemiczny popiołu z biomasy również jest ważny dla jednostek energetycznych, gdyż duża zawartość alkaliów oraz agresywnego chemicznie chloru może powodować korozję urządzeń energetycznych oraz powstawanie osadów na powierzchniach grzewczych kotła [4]. Proporcje pomiędzy składnikami alkalicznymi (Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O i P_2O_5) a kwaśnymi (SiO_2 , Al_2O_3 i TiO_2), zawartymi w popiele z biomasy, stanowią wskaźnik charakteryzujący skłonność popiołu do tworzenia osadów [5-7]. Zdaniem Zamorowskiego [7], problem zanieczyszczenia powierzchni ogrzewalnych może być bardziej złożony, jednak jego rezultatem jest wzrost temperatury spalin wylotowych, a co za tym idzie - obniżenie sprawności brutto kotła

¹ Katedra Produkcji Roślinnej i Agrobiznesu, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, ul. Szczepieńska 102, 22-400 Zamość, tel. 084 677 27 53, fax 084 639 60 39, email: ajusko@wnr.edu.pl

w przypadku spalania mieszaniny węgla z biomasą w porównaniu do sprawności uzyskiwanej podczas spalania samego węgla.

Przeprowadzone badania pozwoliły na porównanie składu chemicznego popiołu ze spalania biomasy kilku gatunków roślin energetycznych.

Metodyka badań

Do badań wybrano 5 gatunków wieloletnich roślin, które zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 14 marca 2008 r. w sprawie plonów reprezentatywnych roślin energetycznych w 2008 r. zaliczane są do grupy roślin energetycznych. Były to:

- trawy: miskant cukrowy (*Miscanthus sacchariflorus*) i spartina preriowa (*Spartina pectinata*),
- rośliny polikarpiczne: ślaziowiec pensylwański (*Sida hermaphrodita*) i słonecznik bulwiasty, potocznie nazywany topinamburem (*Helianthus tuberosus*),
- krzew: róża bezkolcowa, zwana też różą wielokwiatową (*Rosa multiflora*).

Rośliny były uprawiane na glebie klasy II kompleksu pszennego dobrego, w warunkach odpowiedniej kultury i z zachowaniem właściwych dla każdego gatunku zasad agrotechniki. Po zakończeniu wegetacji pobrano próbki części nadziemnych poszczególnych gatunków, które w kwietniu 2006 r. poddano analizie w Centralnym Laboratorium Zakładów Pomiarowo-Badawczych Energetyki Energopomiar w Gliwicach. Badano zawartość popiołu w stanie powietrzno-suchym A_a i suchym A_d metodą wagową. Popiół surowy, otrzymany w 600°C, poddano badaniom składu pierwiastkowego spektrometrem plazmowym ICP OES. Zawartość poszczególnych składników, z wyjątkiem A_a , podano w stanie suchym. Oznaczono charakterystyczne temperatury topliwości popiołu (w atmosferze półredukującej): temperaturę spiekania t_s [°C], mięknięcia t_A [°C], topnienia t_B [°C] i płynięcia t_C [°C].

Omówienie wyników

Próbki analityczne charakteryzowały się zróżnicowaną wilgotnością od 7,7% w przypadku miskanta cukrowego do 14,6% dla łodyg róży bezkolcowej (tab. 1). Wilgotność t_a , określana mianem powietrzno-suchej, charakteryzuje biomasę przechowywaną w pomieszczeniu, przeznaczoną do spalania lub wstępnego przetworzenia do postaci granulatów: brykietów lub peletów. Wysoka wilgotność pędów róży bezkolcowej jest często podkreślana w literaturze przedmiotu, gdyż stanowi jedną z wad tego gatunku w kontekście energetycznego wykorzystania. Róża bezkolcowa, podobnie jak wierzba wiciowa, to krzewy, które w okresie zbioru cechuje duża wilgotność (nawet powyżej 50%), która podczas przechowywania spada do poziomu kilkunastu procent [1]. Rośliny zielne, których części nadziemne zasychają po zakończeniu sezonu wegetacyjnego, mają dużą zawartość suchej masy bez konieczności dosuszania, co przekłada się również na małą wilgotność próbek.

Przeprowadzone badania wykazały, że największą zawartością popiołu (dla próbek A_a wynosiła 5,1%, zaś dla próbek A_d 5,6%) charakteryzowały się nadziemne części słonecznika bulwiastego. W przypadku pozostałych roślin zawartość t_a wahała się w granicach odpowiednio 2,5÷3,6 i 2,8÷4,1% (tab. 1). Zawartość popiołu w węglu kamiennym, wg badań Ściążko i współaut. [6] wynosi 22,2%, zaś w zrębkach sosnowych

0,3%, bukowych 0,8%, biomase wierzby 2,2%. Grzybek i współaut. [9] podają, że w węglu zawartość popiołu wynosi 12%, w słomie zbóż 3÷4%, zaś w zrębkach drzewnych jest jeszcze mniejsza i waha się od 0,6 do 1,5%. Niedziółka i Zuchniarz [3] podają, że podczas spalania czystej biomasy powstaje niewielka ilość popiołu, oceniana na 0,5÷12,5%, zaś jego większy udział świadczy o zanieczyszczeniu surowca. Z kolei Wilk [10] określa zawartość popiołu w biomase drzewnej na 0,3÷7,4%, zaś w słomie zbóż na 4,3÷10,4%. Zdaniem autorki, istnieje słaba ujemna korelacja między zawartością popiołu a wartością energetyczną surowca, a obliczony przez nią współczynnik korelacji wynosi 0,3093, co oznacza, że wraz ze wzrostem zawartości popiołu w biomase następuje spadek wartości ciepła spalania. W świetle przytoczonych wyników badań można stwierdzić, że zawartość popiołu w roślinach energetycznych, poddanych analizie w przedstawionych badaniach własnych, nie była duża i nie przekraczała przeciętnych wartości uzyskiwanych dla innych surowców roślinnych.

Tabela 1

Zawartość i skład popiołu z biomasy roślin [%]

Table 1

Content and composition of plant biomass ash [%]

Zawartość / Content	Symbol	Miskant cukrowy <i>Miscanthus sacchariflorus</i>	Spartina preriowa <i>Spartina pectinata</i>	Ślaziowiec pensylwański <i>Sida hermaphrodita</i>	Słonecznik bulwiasty <i>Helianthus tuberosus</i>	Róża bezkolcowa <i>Rosa multiflora</i>	
Wilgoć w próbce analitycznej / Moisture in analysis test sample	W	7,7	13,5	8,3	9,7	14,6	
Popiół / Ash	stan powietrzno-suchy / air-dry state	A _a	3,50	3,60	2,50	5,10	2,60
	stan suchy / dry state	A _d	3,70	4,10	2,80	5,60	3,10
Krzemionka / Silicon dioxide	SiO ₂	77,90	66,10	3,20	6,80	6,74	
Żelazo / Iron	Fe ₂ O ₃	1,33	0,98	0,76	0,51	1,69	
Glin / Aluminium	Al ₂ O ₃	2,06	0,85	0,48	0,46	0,81	
Mangan / Manganese	Mn ₃ O ₄	0,09	0,10	0,05	0,05	0,09	
Tytan / Titanium	TiO ₂	0,06	0,04	0,04	0,02	0,04	
Wapń / Calcium	CaO	8,35	14,30	35,70	18,80	32,00	
Magnez / Magnesium	MgO	0,82	2,30	5,34	1,06	7,85	
Siarka / Sulphur	SO ₃	2,21	4,63	2,42	1,85	3,50	
Fosfor / Phosphorus	P ₂ O ₅	1,87	2,96	4,85	3,69	16,50	
Sód / Sodium	Na ₂ O	0,46	0,88	0,80	0,54	0,82	
Potas / Potassium	K ₂ O	2,66	4,97	14,30	35,80	13,00	
Bar / Barium	BaO	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04	
Stront / Strontium	SrO	0,02	0,04	0,10	0,09	0,12	
Chlorki / Chlorides	Cl	n.w.	0,25	0,24	4,74	1,00	
Węglany / Carbonates	CO ₂	1,22	0,72	30,70	24,60	15,4	

Stwierdzono znaczne różnice w składzie pierwiastkowym popiołu poszczególnych gatunków, przy czym charakterystyczna była znaczna zawartość tlenków alkalicznych,

odpowiedzialnych za obniżone temperatury topliwości popiołu. Szczególnie dużą zawartość CaO i K₂O stwierdzono w popiele ślazuca, słonecznika bulwiastego i róży bezkolcowej (od 18,8 do 35,7% w przypadku CaO oraz od 13,0 do 35,8% K₂O). Dodatkowo w popiele z róży bezkolcowej występowała duża ilość P₂O₅ (16,5%). Suma tlenków w popiele wymienionych roślin jest duża i świadczy o niebezpieczeństwie silnego odkładania się osadów na urządzeniach grzewczych podczas spalania biomasy tych gatunków. Z kolei popiół traw: miskanta cukrowego i spartiny preriowej charakteryzował się znacznie mniejszą zawartością związków alkalicznych, przy równocześnie wysokim udziale krzemionki 66,1% w przypadku spartiny i 77,9% dla miskanta. Dzięki temu popiół traw wykazuje znacznie słabsze właściwości zanieczyszczania powierzchni ogrzewalnych.

Wasilewski [11] porównuje skład popiołu powstającego podczas spalania węgla kamiennego oraz zrębków wierzbowych i bukowych. W przypadku węgla zawartość tlenków alkalicznych w popiele jest mała i wynosi: 2,66% CaO, 2,98% K₂O, 0,89% P₂O₅, podczas gdy w popiele z wierzby zawartość ta wynosi odpowiednio: 44,5, 8,51 i 5,9%, zaś w przypadku zrębków bukowych wartości te są następujące: 29,6, 10,27 i 2,68%. Z kolei procentowy udział SiO₂ i Al₂O₃, a więc tlenków ograniczających niekorzystne właściwości osadzania się popiołów na urządzeniach grzewczych, w popiele z węgla wynosi łącznie 79,46%, zaś z wierzby 22,49% oraz ze zrębków bukowych 34,1%.

Również Ściążko i współaut. [6] wskazują na znacznie większą zawartość związków kwaśnych w popiele powstałym ze spalania węgla kamiennego (suma SiO₂ i Al₂O₃ wyniosła 79,7%) w porównaniu z popiołem z drewna (16,9%), słomy (50,3%), osadów ściekowych (31,4%) i mączki zwierzęcej (5,96%).

Największą obecność chlorków, wpływających na korozję urządzeń grzewczych, stwierdzono w popiele z biomasy słonecznika bulwiastego (4,74%), zaś w przypadku miskanta cukrowego nie stwierdzono obecności chlorków. W popiele pozostałych roślin zawartość ta mieściła się w granicach 0,24÷1,0%. Ściążko i współaut. [6] podkreślają, że duża zawartość chloru może prowadzić do wzmożonej korozji oraz narastania agresywnych osadów w kotle podczas bezpośredniego spalania biomasy.

Tabela 2

Charakterystyczne temperatury topliwości popiołu [°C]

Table 2

Characteristic fusibility temperature of ash [°C]

Temperatura / Temperature [°C]	Symbol	Miskant cukrowy <i>Miscanthus sacchariflorus</i>	Spartina preriowa <i>Spartina pectinata</i>	Ślazuwiec pensylwański <i>Sida hermaphrodita</i>	Słonecznik bulwiasty <i>Helianthus tuberosus</i>	Róża bezkolcowa <i>Rosa multiflora</i>
Spiekania / Sintering	t _s	760	730	680	620	730
Mięknienia / Softening	t _A	>1500	1060	740	690	>1500
Topnienia / Melting	t _B	>1500	1210	>1500	960	>1500
Płynięcia / Pour	t _C	>1500	1250	>1500	1120	>1500

Popiół z biomasy słonecznika bulwiastego cechował się najniższą temperaturą topnienia (960°C), co sprawia, że może najsilniej osadzać się na powierzchni grzewczej kotłowej, zaburzając wymianę ciepła. Temperaturę topnienia popiołu >1500°C stwierdzono w przypadku biomasy miskanta, róży i ślazuca (tab. 2). Wasilewski [11] podaje

temperatury topliwości popiołu (w atmosferze półredukującej) biomasy różnego pochodzenia w porównaniu do węgla. Jak wynika z badań przeprowadzonych przez Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze, temperatury charakterystyczne dla węgla energetycznego wyniosły [°C]: $t_s = 920$, $t_A = 1230$, $t_B = 1400$ i $t_C = 1420$. Dla popiołu ze zrębków wierzby energetycznej temperatury te wyniosły odpowiednio: 830, 1520, 1530 i 1540°C, dla trocin świerkowych: 1090, 1190, 1220, 1290°C, dla dwu próbek słomy zbożowej: 800÷810, 860÷900, 1140÷1150, 1220÷1280°C.

Ściążko i współaut. [6] nadmienią, że charakterystyczne temperatury topliwości zarówno popiołów z węgla, jak również z biomasy wyznaczone w skali laboratoryjnej dają często niewystarczającą informację dotyczącą potencjalnego zagrożenia żużłowaniem powierzchni ogrzewalnych. Wynika to m.in. z następujących zjawisk:

- temperatury topliwości popiołu są określane na podstawie popiołu zawartego w paliwie, podczas gdy rzeczywisty skład popiołów ze spalania/współspalania jest odmienny, co wynika z właściwości przyczepnych składników popiołu;
- temperatury topliwości są określane w krótkim okresie, podczas gdy osady w kotle gromadzą się przez długie okresy i są poddawane naprzemiennym procesom ogrzewania i ochładzania w otoczeniu spalin;
- wyznaczone w warunkach laboratoryjnych temperatury topliwości popiołów nie uwzględniają konstrukcji kotła oraz warunków eksploatacji, które mają wpływ na procesy osadzania się zanieczyszczeń i szlakowania;
- zjawisko topliwości ma inny przebieg w przypadku, gdy badane próbki są przez określony czas poddawane stałej temperaturze; wyznaczone w taki sposób temperatury topliwości są niższe.

Wnioski

1. Biomasa poszczególnych gatunków roślin energetycznych znacząco różni się zarówno zawartością popiołu, jak i jego składem pierwiastkowym. Zróżnicowanie to należy brać pod uwagę, planując wykorzystanie biomasy w procesie spalania lub współspalania z węglem.
2. Biomasa wieloletnich traw (miskanta i spartiny) dzięki dużej zawartości składników kwaśnych, szczególnie krzemionki, oraz wysokim temperaturom topliwości popiołu jest surowcem o najbardziej korzystnych parametrach do wykorzystania energetycznego.
3. Mniej korzystnie przedstawia się skład chemiczny popiołu pozostałych gatunków. Biorąc pod uwagę również procentowy udział popiołu w biomase i temperatury jego topliwości, najmniej korzystną ocenę uzyskuje biomasa słonecznika bulwiastego (topinamburu).
4. Duże zróżnicowanie zawartości, składu i temperatur topliwości popiołu poszczególnych roślin energetycznych wskazuje na potrzebę dalszych badań w tym zakresie oraz ich upowszechniania i udostępniania jednostkom energetycznym.

Literatura

- [1] Kowalczyk-Juśko A.: *Źródła biomasy na cele energetyczne*. [w:] Bioenergetyka podkarpacka. B. Kościak (red.). PWSZ, Jarosław 2007.
- [2] Kalembasa D.: *Ilość i skład chemiczny popiołu z biomasy roślin energetycznych*. Acta Agrophys., 2006, 7(4), 909-914.

- [3] Niedziółka I. i Zuchniarz A.: *Analiza energetyczna wybranych rodzajów biomasy pochodzenia roślinnego*. MOTROL, 2006, **8A**, 232-237.
- [4] Wisz J. i Matwiejew A.: *Biomasa - badania w laboratorium w aspekcie przydatności do energetycznego spalania*. Energetyka, 2005, **9**, 631-636.
- [5] Pronobis M.: *Zanieczyszczenia i korozja w kotłach rusztowych spalających biomasę*. VII Konferencja Naukowo-Techniczna „Kotły rusztowe jako jednostki wielopaliwowe”. Polańczyk 2005.
- [6] Ściążko M., Zuwała J. i Pronobis M.: *Zalety i wady współspalania biomasy w kotłach energetycznych na tle doświadczeń eksploatacyjnych pierwszego roku współspalania biomasy na skalę przemysłową*. Energetyka, 2006, **3**, 207-220.
- [7] Zamorowski K.: *Współspalanie biomasy w kotle rusztowym (na przykładzie badanego obiektu)*. Energetyka, 2006, **1**, 41-45.
- [8] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 14 marca 2008 r. w sprawie plonów reprezentatywnych roślin energetycznych w 2008 r. (DzU Nr 44, poz. 267).
- [9] Grzybek A., Gradziuk P. i Kowalczyk K.: *Stoma energetyczne paliwo*. Wyd. Wieś Jutra, Warszawa 2001.
- [10] Wilk B.: *Określenie zależności wartości opalowej od wybranych właściwości fizykochemicznych biomasy*. Mat. Seminar. „Techniki analityczne i procedury badawcze w zastosowaniu do nowych uwarunkowań prawnych w energetyce”. IChPW, Zabrze 2006.
- [11] Wasilewski R.: *Doświadczenia IChPW w zakresie współspalania biomasy i paliw alternatywnych*. IChPW, Zabrze 2007.

ASH FROM DIFFERENT ENERGY CROPS

Abstract: The aim of research was comparison of chemical composition and fusibility of different energy crops ashes. Plants pointed above are often consider like efficient energy raw material but they are not well known. Conducted analyzes showed the highest content of ash in *Helianthus tuberosus* sample (5.1% in air-dry state) while for the rest of plants the same factor varies between 2.5 and 3.6%. *Helianthus tuberosus* ash characterized the lowest temperature of fusibility (960°C). Fusibility temperature higher than 1500°C was discovered in samples of *Miscanthus sacchariflorus*, *Rosa multiflora* and *Sida hermaphrodita*. The highest amount of chlorides appeared in *Helianthus tuberosus* ash (4.74%), while *Miscanthus sacchariflorus* test for chlorides presence was negative.

Keywords: biomass, energy crops, ash, chemical composition, fusibility