



Kaloryczność części lotnych biomasy

Wiesław Ferens

*Politechnika Wroclawska, Wydział Mechaniczno-Energetyczny
Katedra Technologii Energetycznych, Turbin i Modelowania Procesów Ciepłno-Przepływowych
E-mail: wieslaw.ferens@pwr.edu.pl*

STRESZCZENIE

Biomasa jest obecnie powszechnie stosowana jako paliwo w energetyce i instalacjach grzewczych. Charakteryzuje się wysoką zawartością części lotnych, których udział może przekraczać 80 procent masy paliwa w stanie suchym. Taki wysoki udział części lotnych powoduje odmienne zachowanie się biomasy podczas spalania w stosunku do paliw kopalnych. Dla warunków pracy kotła istotne jest, jaka część energii w czasie spalania jest uzyskiwana z części lotnych. W pracy określono kaloryczność części lotnych wydzielanych z biomasy i udział energii pochodzącej ze spalania części lotnych.

SŁOWA KLUCZOWE: *biomasa, części lotne, kaloryczność*

1. WPROWADZENIE

Biomasa była stosowana jako paliwo od początków cywilizacji. Obecnie, po latach dominacji paliw kopalnych, jej rola rośnie z uwagi na potrzebę ograniczenia emisji ditlenku węgla ze spalania paliw kopalnych oraz ograniczenie zużycia zasobów tych paliw. Biomasa jest spalana w dużych instalacjach energetycznych, głównie jako dodatek do węgla (w ilości od kilku do kilkunastu procent) oraz jako podstawowe paliwo w kotłach projektowanych specjalnie dla biomasy. We wszystkich tych instalacjach musi być uwzględniona specyfika spalanego paliwa, a przede wszystkim odmienny skład i cechy biomasy w stosunku do paliw kopalnych.

Obecnie biomasa może być użytkowana bezpośrednio jako paliwo, przetwarzana do postaci innych paliw (np. paliwa ciekłe napędowe, paliwa gazowe) lub jako związki chemiczne różnej postaci. Wśród procesów przekształcających można wyróżnić procesy pirolizy [1, 2], zgazowania [3] czy upłynniania [4]. Mimo coraz większego znaczenia tych procesów, nadal podstawowym kierunkiem wykorzystania biomasy do celów energetycznych (chemicznych) jest jej spalanie.

Cechy i własności biomasy różnią się w zależności od źródeł jej pochodzenia oraz ewentualnej wcześniejszej obróbki. Biomase można podzielić na kilka kategorii (np. na podstawie prac Demirbas [5], Jenkins i inni [6]): biomasa pochodzenia drzewnego, pochodzenia rolniczego (trawy), odpady z przetwórstwa rolno-spożywczego, biomasa pochodzenia morskiego oraz biomasa mieszana pochodząca przeważnie z recyklingu. Do celów energetycznych stosuje się głównie odpady/produkty uboczne przemysłu drzewnego i rolnictwa lub biomase pozyskiwaną z upraw energetycznych. Biomasa pozyskana ze środowiska charakteryzuje się wysoką zawartością wilgoci. Zawartość wilgoci może przekraczać nawet 70% (np. drewno po wyrębie) i wówczas wymagane jest suszenie paliwa w celu obniżenia udziału wilgoci do kilkunastu procent. Biomasa wysuszona charakteryzuje się [7] kalorycznością wynoszącą około 18–20 MJ/kg, która jest ona niższa niż kaloryczność węgla kamiennego, mimo stosunkowo niewielkiej zawartości popiołu wynoszącej zazwyczaj poniżej 5%. Czynnikiem decydującym o niższej kaloryczności biomasy jest wyższa zawartość tlenu niż w węglu. Zawartość tlenu jest porównywalna z zawartością węgla pierwiastkowego, a zawartość wodoru do 2% wyższa niż w węglu. Biomasy charakteryzują się dużo wyższą zawartością części lotnych niż węgle kamienne (ponad 2 razy) i brunatne (ponad 50% wyższa zawartość części lotnych). Konsekwencją wyższej zawartości części lotnych jest inny stosunek ilości stałej części palnej (FC) do ilości części lotnych (V), tj. wskaźnik paliwowy ($FR = FC/V$). Dla węgla kamiennych wartość ta przekracza 1 i sięga ponad 20 dla węgla antracytowych. Dla węgla brunatnych wartość (FR) jest zbliżona do jedności, natomiast dla biomasy nieprzetworzonych wynosi poniżej 0,3.

Dominujący udział części lotnych w biomacie nie przenosi się na taki sam udział ciepła generowanego przy ich spalaniu, w odniesieniu do całego ciepła ze spalania biomasy. Wydzielające się części lotne zawierają oprócz gazów palnych znaczne ilości gazów niepalnych (CO_2 , H_2O) oraz gazów o niższej kaloryczności z uwagi na występowanie w nich wiązań węgla z tlenem (np. CO). Jednocześnie pozostałość koksowa (stała część palna) zawiera głównie węgiel pierwiastkowy, częściowo przeobrażoną substancję mineralną oraz mniejsze ilości wodoru, tlenu, azotu. Można oczekiwać, że ciepło spalania pozostałości koksowej biomasy będzie podobne do kaloryczności koksów (około 30 MJ/kg) z tendencją spadkową proporcjonalną do zawartości popiołu w biomacie surowej. Klasyfikacje oraz specyfikacje biomasy nie zawierają kaloryczności części lotnych. W podstawowych pracach klasyfikujących czy bazach danych [7], [8] oprócz składu pierwiastkowego i technicznego podawane jest ciepło spalania całej biomasy i/lub jej wartość opału bez podziału na części lotne i pozostałość koksową.

Celem pracy jest określenie kaloryczności części lotnych różnych typów biomasy oraz udziału ciepła uzyskanego w czasie spalania części lotnych do całego ciepła wyzwalanego podczas spalania biomasy. Określona zostanie również kaloryczność pozostałości koksowej.

2. MATERIAŁ BADAWCZY

Do badań wytypowano podstawowe typy biomasy, które mogą znaleźć zastosowanie w energetyce: pozostałości z przeróbki drewna (drewno sosnowe i dębowe, korę świerkową), słomę pszenną, mискant (trawa z upraw energetycznych) oraz pozostałości z przemysłu spożywczego: łuski słonecznika, łuski pestek dyni, pozostałości po przeróbce oliwek oraz makuchy rzepaku.

3. PROCEDURA BADAWCZA

Pobrane próby paliw wysuszono i zmielono do frakcji poniżej 200 μm . Następnie oznaczono zawartość: wilgoci, popiołu (A), części lotnych (V), ciepła spalania (Q) oraz skład pierwiastkowy. Oznaczano zawartość pierwiastków węgla, wodoru, siarki oraz azotu. Zawartość popiołu określono w 550°C oraz w 815°C. Zawartość tlenu oraz stałej części palnej (FC) w paliwach określono z bilansu składników jako element uzupełniający skład paliwa do 100% z uwzględnieniem zawartości popiołu oznaczonego w 815°C. Przeprowadzono odgazowanie paliw w temperaturze 850°C zgodnie z procedurą oznaczania części lotnych. Otrzymane pozostałości koksowe poddano tym samym badaniom co paliwa wyjściowe w celu oznaczenia ich składu pierwiastkowego i kaloryczności. Zawartość popiołu obliczono na podstawie zawartości popiołu oznaczonego w 815°C w paliwie wyjściowym. Własności badanych paliw oznaczono zgodnie z normami PN-EN 14774-2:2010, PN-EN 15148:2010, PN-EN 14775:2010, PN-EN 14918:2010, PN-EN 15104:2011 oraz PN-EN 15289:2011, z zastosowaniem techniki wagowej, analizatorów automatycznych True Spec CHN i S firmy LECO oraz bomby kalorymetrycznej IKA C2000. Wyniki wszystkich oznaczeń przeliczono na stan suchy.

Na podstawie oznaczonych wartości ciepła spalania dla danej biomasy (Q) oraz ciepła spalania dla koksu otrzymanego z biomasy (Q_{FCA}), uwzględniając ilości koksu ($FC + A$) i części lotnych (V) określono ciepło spalania części lotnych (Q_V) z zależności:

$$Q_V = \frac{Q - Q_{FCA} \cdot (FC + A)}{V}. \quad (1)$$

Udział ciepła uzyskanego ze spalania części lotnych do ciepła uzyskanego ze spalania biomasy (q_V) wyznaczono z zależności:

$$q_V = \frac{Q_V \cdot V}{Q} \cdot 100\%. \quad (2)$$

Analogicznie uzyskano wartość udziału ciepła ze spalania pozostałości koksowej (q_{FCA}).

4. WYNIKI

Wyniki oznaczeń analizy technicznej oraz elementarnej paliw wyjściowych zamieszczono w tabeli 1. W tabeli 2 umieszczono wyniki oznaczeń dla kokсів. Dodatkowo na rys. 1 i 2 zestawiono wartości zawartości pierwiastków w stanie suchym bezpopiołowym.

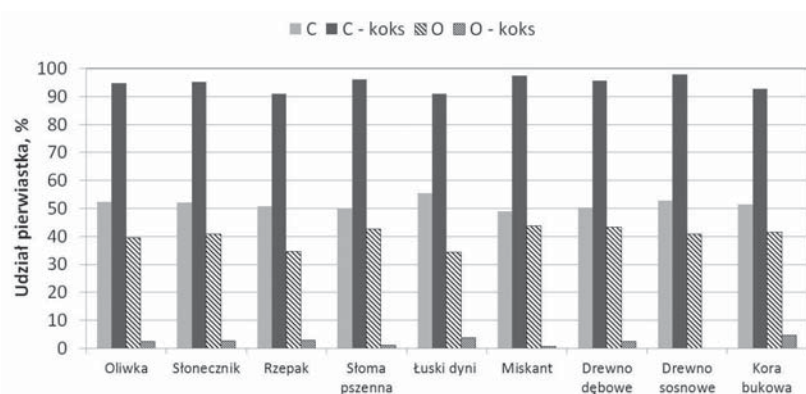
Cechą charakterystyczną wszystkich kokсів jest wysoka zawartość węgla pierwiastkowego, którego udział przekracza 60% w stanie suchym. Wyższe zawartości węgla występują dla prób uzyskiwanych z biomas o niskiej zawartości popiołu w paliwie wyjściowym np. dla próby koksu drewna dębowego zawartość węgla przekracza 90% przy zawartości popiołu w biomasie poniżej 0,6%. Wszystkie badane koksy charakteryzują się niską zawartością wodoru, którego udział nie przekracza 1,2%. Zawartość tlenu w biomasach jest od kilku do kilkunastu punktów procentowych niższa niż zawartość węgla pierwiastkowego, natomiast w badanych kokсах udział tlenu jest niski i nie przekracza 4%. Zawartość azotu w kokсах jest generalnie wyższa niż w biomasach (poza dwoma wyjątkami), co świadczy, jak w przypadku węgla, o niższym stopniu wydzielania azotu i węgla z paliwa w stosunku do innych analizowanych pierwiastków. Udział

Tabela 1: Wyniki analizy technicznej i analizy elementarnej dla badanych paliw w stanie suchym. Zawartość popiołu *A* określono w temperaturze 550°C i 815°C

Paliwo	A ⁵⁵⁰	A ⁸¹⁵	V	FC	C	H	N	S	O
-	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Oliwka	10,3	8,71	70,7	20,6	47,8	5,78	1,50	0,12	36,1
Słonecznik	3,28	2,62	75,0	22,4	50,7	5,89	0,77	0,11	40,0
Rzepak	7,65	7,42	73,5	19,1	47,1	6,13	6,52	0,71	32,2
Słoma pszenna	9,47	9,44	73,0	17,5	45,3	5,77	0,64	0,08	38,8
Łuski dynii	3,41	2,86	77,7	19,4	53,8	6,43	3,22	0,25	33,4
Miskant	3,32	3,26	80,3	16,4	47,4	6,63	0,21	0,01	42,5
Drewno dębowe	0,64	0,57	83,4	16,0	50,1	6,10	0,17	0,02	43,1
Drewno sosnowe	1,34	1,26	84,1	14,6	52,2	6,06	0,10	0,05	40,3
Kora bukowa	5,73	4,38	74,7	20,9	49,2	5,85	0,68	0,04	39,9

Tabela 2: Wyniki analizy technicznej i analizy elementarnej dla koksów badanych paliw w stanie suchym

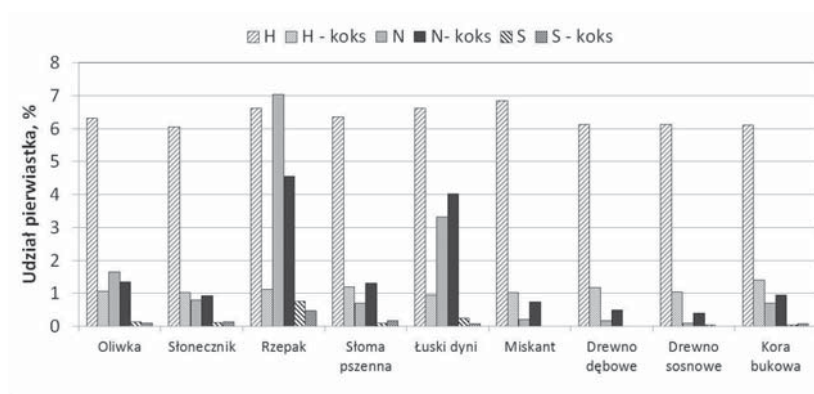
Paliwo	A	FC	C	H	N	S	O
-	%	%	%	%	%	%	%
Oliwka	29,7	70,3	66,7	0,75	0,95	0,07	1,83
Słonecznik	10,5	89,5	85,3	0,93	0,83	0,13	2,36
Rzepak	28,0	72,0	65,5	0,81	3,28	0,34	2,06
Słoma pszenna	35,0	65,0	62,5	0,78	0,86	0,11	0,78
Łuski dyni	12,8	87,2	79,3	0,84	3,51	0,08	3,43
Miskant	16,6	83,4	81,3	0,86	0,62	0,01	0,64
Drewno dębowe	3,4	96,6	92,4	1,15	0,48	0,02	2,53
Drewno sosnowe	7,9	92,1	90,2	0,97	0,37	0,03	0,51
Kora bukowa	17,3	82,7	76,7	1,17	0,79	0,06	3,98



Rys. 1: Zawartość węgla i tlenu w badanych biomasach i otrzymanych z nich koksach (stan suchy bezpopioły)

siarki w paliwach wyjściowych i koksach w większości przypadków jest niższy lub zbliżony do niepewności oznaczenia zawartości siarki (0,06%). Nie pozwala to na dokładną analizę wyników i ogranicza możliwość określenia charakteru zmian w próbkach.

W tabeli 3 zestawiono wyniki oznaczeń ciepła spalania dla badanych paliw oraz koksów. Zamieszczono również określone na podstawie zależności (1)–(2) wyniki cie-



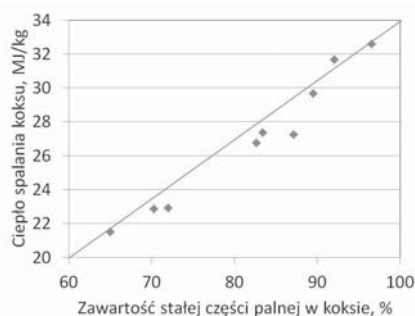
Rys. 2: Zawartość wodoru, azotu i siarki w badanych biomasach i otrzymanych z nich koksach (stan suchy bezpopiołowy)

pła spalania dla części lotnych wyrażonych w MJ/kg oraz udział procentowy ciepła uzyskanego ze spalania koksu i części lotnych danej próby odniesiony do całkowitego ciepła uzyskanego ze spalania badanej biomasy.

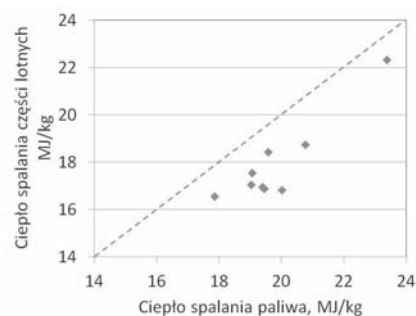
Tabela 3: Wartości ciepła spalania dla badanych paliw, ich koksów i części lotnych wraz z podziałem ciepła na części lotne i koks

Paliwo	Q	Q_{FCA}	Q_V	q_{FCA}	q_V
-	MJ/kg	MJ/kg	MJ/kg	%	%
Oliwka	19,08	22,85	17,51	35,1	64,9
Słonecznik	20,03	29,67	16,81	37,1	62,9
Rzepak	19,59	22,89	18,40	30,9	69,1
Słoma pszenna	17,86	21,48	16,53	32,4	67,6
Łuski dyni	23,40	27,23	22,30	25,9	74,1
Miskant	19,05	27,36	17,02	28,2	71,8
Drewno dębowe	19,47	32,58	16,86	27,7	72,3
Drewno sosnowe	20,77	31,65	18,72	24,2	75,8
Kora bukowa	19,40	26,75	16,91	34,8	65,2

Uzyskane wartości ciepła spalania oraz udział ciepła ze spalania części lotnych zestawiono na rys. 3 i 4. Na rysunku 3 pokazano zależność ciepła spalania koksu od zawartości stałej części palnej w koksie. Ciepło spalania rośnie proporcjonalnie ze wzrostem zawartości części palnych. Odchylenia od linii trendu są spowodowane obecnością większej ilości składników niepalnych (azotu, tlenu) w niektórych koksach. Na rysunku 4 zestawiono zależność ciepła spalania części lotnych od ciepła spalania paliwa wyjściowego. Wartość ciepła spalania części lotnych jest niższa niż ciepła spalania paliwa i zasadniczo rośnie ze wzrostem tego ciepła. Niższe ciepło spalania części lotnych jest następstwem obecności prawie całego tlenu zawartego w paliwie, który się wydziela w procesie odgazowania. Udział ciepła uzyskanego ze spalania części lotnych jest mniejszy niż udział części lotnych w paliwie i jest to konsekwencją niższej kaloryczności części lotnych w stosunku do pozostałości koksowej.



Rys. 3: Zależność ciepła spalania koksu od części palnej w koksie biomasy



Rys. 4: Zależność ciepła spalania części lotnych biomasy od ciepła spalania biomasy

5. PODSUMOWANIE

W pracy analizowano własności 9 biomas i kokсів uzyskanych z tych biomas w procesie odgazowania w temperaturze 850°C. Stwierdzono, że uzyskane koksy zawierają przede wszystkim węgiel z niewielkim dodatkiem wodoru, azotu i tlenu. Ciepło spalania koksu jest wprost proporcjonalne do zawartości części palnych. Ciepło spalania części lotnych jest niższe niż ciepło spalania paliwa z uwagi na obecność tlenu z paliwa w częściach lotnych. Ilość ciepła powstającego ze spalania części lotnych w stosunku do całości ciepła ze spalania paliwa jest przez to niższa niż to wynika z udziału części lotnych w paliwie.

LITERATURA

- [1] Mohan D., Pittman Jr.Ch.U., Steele P.H., *Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review*, Energy & Fuels, **20**, 848–889, 2006.
- [2] Peng J.H., Bi X.T., Sokhansanj S., Lim C.J., *Torrefaction and densification of different species of softwood residues*, Fuel, **111**, 411–421, 2013.
- [3] Heidenreich S., Foscolo P.U., *New concepts in biomass gasification*, Progress in Energy and Combustion Science, **46**, 72–95, 2015.
- [4] Huang H.-j., Yuan X.-z., *Recent progress in the direct liquefaction of typical biomass*, Progress in Energy and Combustion Science, **49**, 59–80, 2015.
- [5] Demirbas A., *Progress and recent trends in biofuels*, Progress in Energy and Combustion Science, **33**, 1–33, 2007.
- [6] Jenkins B.M., Baxter L.L., Miles Jr.T.R., Miles T.R., *Combustion properties of biomass*, Fuel Processing Technology, **54**(1-3), 17–46, 1998.
- [7] Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G., *An overview of the chemical composition of biomass*, Fuel, **89**(5), 913–933, 2010.
- [8] *Phyllis, database for biomass and waste*, Energy Research Centre of the Netherlands. <<http://www.ecn.nl/phyllis2/>>, Dostęp III2016.