



Własności energetyczne kory

Wiesław Ferens^{a,*}

^a Katedra Technologii Energetycznych, Turbin i Modelowania Procesów Ciepłno-Przepływowych

* wieslaw.ferens@pwr.edu.pl, tel. 36 73

STRESZCZENIE

Ilość energii zawartej w korze pozyskiwanej razem z drewnem w polskich lasach można szacować na równowartość 1–2 milionów ton węgla. Biomasa ta może być stosowana jako paliwo, ma wysoką kaloryczność i stwarza małe zagrożenie dla środowiska w czasie spalania. W pracy analizowano własności czterech różnych kor pochodzących z głównych rodzajów drzew pozyskiwanych w kraju. Stwierdzono większą zawartość pierwiastka węgla w korze w stosunku do innych paliw pochodzenia roślinnego, wyższą kaloryczność oraz mniejszą zawartość części lotnych. Substancja mineralna w korach zawiera głównie związki wapnia, co powoduje zmiany w ilości oznaczonego popiołu w zależności od temperatury spopielenia paliwa. Kory mogą stwarzać zagrożenie zużłowaniem i popieleniem.

SŁOWA KLUCZOWE: *biomasa, kora, własności*

1. WPROWADZENIE

Biomasa stała jest jednym z głównych odnawialnych źródeł energii pierwotnej stosowanych do produkcji ciepła i energii elektrycznej. Wśród biomas stałych można wyróżnić biomasę pochodzenia leśnego (drewno i odpady drzewne), rolniczego (słoma), odpady z produkcji przemysłu spożywczego (fuski, łupiny, kaczany) oraz surowce uzyskiwane z odpadów powstających w procesach przemysłowych i komunalnych. Wszystkie one zawierają znaczne ilości wilgoci, po jej usunięciu kaloryczność tych biomas wynosi około 18–20 MJ/kg w stanie suchym. Wśród biomas stałych ważnym źródłem energii pierwotnej jest biomasa pochodzenia leśnego. Z uwagi na duże zapotrzebowanie przemysłu na drewno do termicznego przetwarzania trafia stosunkowo niewielka część tego surowca. Są to głównie odpady z produkcji (tartaki, zakłady przetwórcze), które najczęściej są wykorzystane lokalnie w kotłowniach przyzakładowych, oraz specjalnie przygotowane drewno opałowe do kominków. W Polsce w 2013 pozyskano prawie 38mln m³ drewna [1], w tym ponad 70% stanowiło drewno z drzew iglastych.

Pozyskiwane drewno zawiera, w zależności od gatunku i wielkości drzewa, od kilku do kilkunastu procent kory [2]. Kora ta może zostać zastosowana jako surowiec do produkcji kory ogrodowej, produkcji chemikaliów [3] a przede wszystkim może być spalana. Na podstawie przeciętnej zawartości kory w pozyskiwanym drewnie można oszacować ilość dostępnej kory w Polsce na kilka mln m³ rocznie. Potencjał energetyczny kory można więc porównać do około 1–2 mln ton węgla kamiennego. Analizy prowadzone w innych krajach [3] sugerują, że znaczna część kory jest odpadem, który może znaleźć zastosowanie jako dodatkowe źródło energii odnawialnej. Każde paliwo musi spełnić wymagania dotyczące emisji substancji szkodliwych [4], nie stwarzać zagrożeń zużłowaniem i popieleniem powierzchni ogrzewalnej kotłów [5]. Do ważnych własności danego paliwa należą również: gęstość energetyczna, łatwość składowania i dobra podatność przemiałowa związana z najczęściej realizowanymi procesami współspalania w kotłach energetycznych [6]. Kora różni się własnościami w stosunku do innych paliw pochodzenia roślinnego [7], [8]. Obserwowane są różnice w składzie i własnościach kory pochodzącej z gatunków drzew liściastych i iglastych. Różnice te są również widoczne w obrębie danej rośliny. W pracach [9–12] pokazano różnice pomiędzy poszczególnymi częściami roślin i uzyskane wyniki wskazują na wyższą zawartość popiołu (nawet kilkukrotną), węgla, niższą zawartość części lotnych oraz wyższą kaloryczność kory niż drewna. Brak jednak prac, które omawiają lub porównują własności kory i innych biomas. W pracy zostaną omówione najważniejsze własności kory pochodzącej z różnych gatunków drzew: skład techniczny i elementarny, kaloryczność, skład i własności popiołu. Określony zostanie również wpływ temperatury spoielania na ilość oznaczonego popiołu [13].

2. MATERIAŁ BADAWCZY

Do badań wytypowano próbki kory pochodzącej z czterech podstawowych rodzajów drzew pozyskiwanych w Polsce: sosny i świerku, dających ponad 60% całej ilości drewna pozyskanego, oraz dębu i buku, z których uzyskano ponad połowę drewna z drzew liściastych. Do badań porównawczych użyto wybrane paliwa biomasowe: słomę pszenną, drewno świerkowe, łupiny słonecznika, odpady z przetwórstwa oliwek (pestki) oraz makuchy rzepakowe. Analizowano również koks pochodzący z drewna dębu oraz paliwa kopalne: węgiel kamienny i brunatny. W celu zwiększenia ilości danych i określenia zmienności poszczególnych własności do badań wykorzystano również wyniki uzyskane przez innych autorów [14], [15].

3. PROCEDURA BADAWCZA

Pobrane próby paliw wysuszone i zmielono do frakcji poniżej 200 μm . Następnie oznaczono zawartość: wilgoci, popiołu, części lotnych, kaloryczność oraz skład pierwiastkowy. Dla biomas popiół oznaczono w temperaturze 550 °C, dla węgla spoielanie przeprowadzono w temperaturze 815 °C. Oznaczano zawartość pierwiastków węgla, wodoru, siarki, azotu oraz chloru. Zawartość tlenu w paliwach określono z bilansu składników jako element uzupełniający skład paliwa do 100%. Własności badanych paliw oznaczono zgodnie z odpowiednimi normami dla poszczególnych grup paliw (np. dla biomas 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 i analizatorów automatycznych True Spec CHN i S firmy LECO oraz bomby kalorymetrycznej IKA C2000. Zawartość chloru oznaczono chromatografem jonowym ICS 2100. Analizowano wpływ temperatury spoielania na ilość oznaczo-

nego popiołu w paliwie przez przeprowadzenie analizy w wybranych temperaturach w zakresie 450–815 °C. Skład tlenkowy popiołów wybranych paliw został oznaczony za pomocą spektrometru iCAP 6500 DUO. Do oceny zagrożeń spowodowanych własnościami popiołów paliw stałych stosuje się oprócz innych technik analizę wskaźników obliczanych na podstawie składu tlenkowego popiołu oraz zawartości siarki i popiołu w paliwie. Szczegółowe omówienie tych wskaźników wraz z przedziałami wartości, dla których zagrożenie żużłowaniem oraz popieleniem powierzchni ogrzewalnych jest największe, przedstawiono w wielu pracach [15–18]. Początkowo wskaźniki te określono dla węgla, jednak poszerzono ich zastosowanie dla mieszanin węgla z biomasą jak i dla samych biomas [17]. Do analizy zagrożeń w pracy użyto trzy należące do najczęściej stosowanych w tego rodzaju analizach. Podstawowym wskaźnikiem stosowanym do oceny zagrożeń żużłowaniem jest stosunek sumy procentowego udziału tlenków zasadowych do kwaśnych (Base to Acid index) $R_{B/A}$ określany ze wzoru:

$$R_{B/A} = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2}. \quad (1)$$

Dla wartości tego indeksu powyżej 0,5 spodziewane jest występowanie zagrożeń żużłowaniem, a dla wartości powyżej 1,75 zagrożenie to jest wyjątkowo wysokie. Innym wskaźnikiem stosowanym do oceny tego zagrożenia jest wskaźnik oparty na lepkości żużla S_R (ang. *Slag Viscosity Index*) wyznaczany również na podstawie stosunku zawartości wybranych tlenków w popiele pomnożonego przez wartość 100:

$$S_R = \frac{SiO_2}{SiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO} * 100. \quad (2)$$

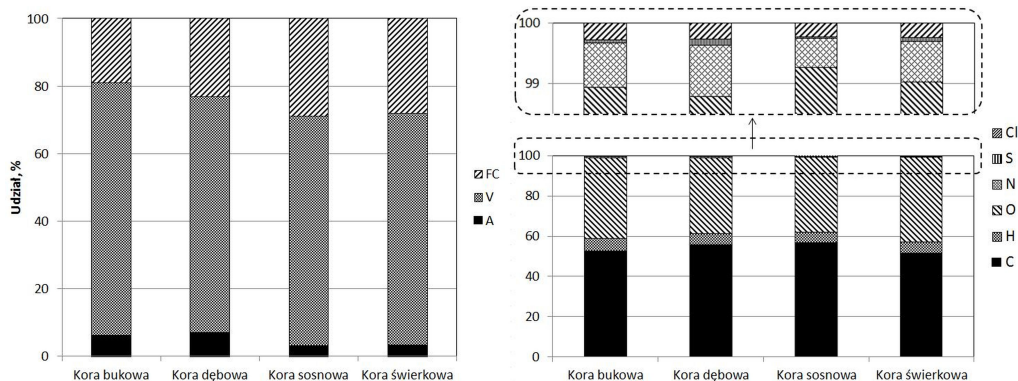
Za bezpieczne uważa się popioły o wartości tego wskaźnika powyżej 72. Niższe wartości a zwłaszcza poniżej wartości 65 oznaczają duże zagrożenie żużłowaniem danego popiołu paliwa. Do oceny zagrożeń popieleniem powierzchni ogrzewalnych stosuje się najczęściej wskaźnik popielenia F_U (ang. *textslFouling Index*), który szczególnie uwzględnia zawartość tlenków sodu i potasu powszechnie uważanych za pierwiastki mocno sprzyjające temu zjawisku:

$$F_U = R_{B/A}(Na_2O + K_2O). \quad (3)$$

Wartości F_U poniżej 0,6 są uważane za bezpieczne dla układu spalania, powyżej 40 oznaczają duże zagrożenie występowaniem tego niekorzystnego zjawiska.

4. WYNIKI BADAŃ

W tabeli 1 przedstawiono wyniki analizy technicznej, kaloryczności oraz analizy pierwiastkowej dla badanych paliw. Dane dla poszczególnych paliw podano w stanie suchym. Dodatkowo w tabeli zestawiono zakres zmian własności oznaczonych przez innych autorów, a pochodzących z bazy [14]. Własności analizowanych kor zestawiono graficznie na rys. 1. Analiza wyników w tabeli 1 pokazuje, że kory charakteryzują się wysoką wartością ciepła spalania przekraczającą dla badanych kor 19,4 MJ/kg, mimo stosunkowo dużej zawartości popiołu. Mniejsza jest zawartość części lotnych w porównaniu do innych biomas. Zawartość siarki, azotu, chloru nie odbiega od wartości dla innych paliw biomasowych. Ich łączna zawartość wynosi około 1 procent w stanie suchym.



Rys. 1: Analiza techniczna (stan suchy) i elementarna (stan suchy bezpopiołowy) badanych kor

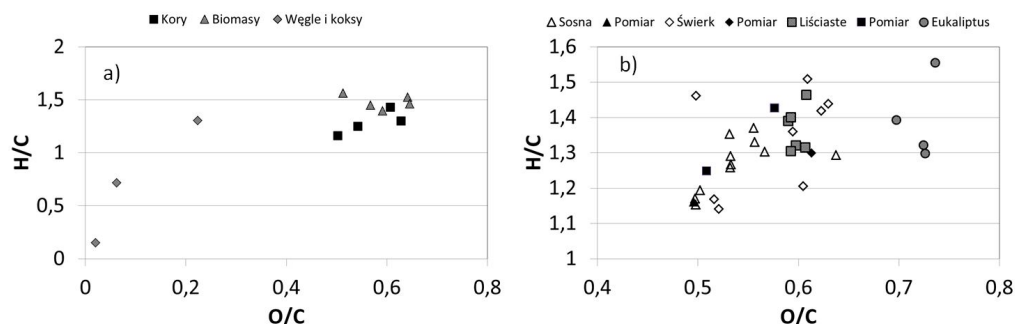
Tab. 1: Wyniki analizy technicznej, kaloryczności i analizy elementarnej dla badanych paliw w stanie suchym

Paliwo	A	V	C	H	N	S	Cl	O	HHV
-	%	%	%	%	%	%	%	%	MJ/kg
Kora sosnowa	3,23	67,8	54,7	5,29	0,46	0,03	0,22	36,6	21,20
Kora świerkowa	3,35	68,6	49,7	5,38	0,64	0,06	0,24	41,7	20,43
Kora bukowa	6,15	74,7	49,2	5,85	0,68	0,04	0,27	39,9	19,40
Kora dębowa	7,16	69,6	51,5	5,35	0,78	0,09	0,25	37,3	19,91
Minimum*	0,4	54,7	44,4	4,6	0,10	0,02	0,01	35,4	16,9
Maksimum*	11,2	80,2	58,0	6,9	0,8	0,1	2,6	44,1	24,7
Słoma pszenna	9,44	73,0	45,3	5,77	0,64	0,08	0,47	38,8	17,86
Drewno świerk	0,57	83,4	50,1	6,10	0,17	0,02	0,07	43,1	19,46
Oliwka	8,71	70,7	47,7	5,78	1,50	0,12	0,31	36,1	19,08
Słonecznik	3,01	75,0	50,6	5,89	0,77	0,11	0,06	40,0	20,03
Rzepak	7,42	73,5	47,1	6,13	6,52	0,71	0,08	32,2	19,59
Węgiel kam.	27,3	41,6	50,7	5,51	0,61	0,77	-	15,1	21,12
Węgiel brun.	10,7	28,5	76,5	4,58	1,24	0,60	-	6,4	30,21
Koks drzewny	3,43	0,1	92,4	1,15	0,48	0,02	-	2,5	32,58

*Zakres określony na podstawie [14].

Na rysunku 2. pokazano wykresy zależności stosunku atomowego H/C w funkcji O/C w zestawieniu dla badanych kor z innymi paliwami (a) oraz w obrębie wartości dla samych kor (b) (badania własne oraz [6],[14], [18]). Stosunek H/C dla badanych kor jest mniejszy niż dla innych biomas z uwagi na wyższą zawartość węgla przy zbliżonej zawartości wodoru. Można zaobserwować (rys. 2.b) pewne zgrupowanie własności poszczególnych rodzajów kory. Najmniejsze wartości H/C oraz O/C są typowe dla kory sosnowej, większe dla kory świerkowej. Kory drzew liściastych są reprezentowane przez stosunkowo mało prób i wartości je charakteryzujące znajdują się w wąskim przedziale zmian O/C. Kora eukaliptusowa charakteryzuje się większą wartością O/C.

W tabeli 2. zestawiono oznaczone składy tlenkowe popiołów w zestawieniu z danymi pochodzącymi od innych autorów [14], [15]. Cechą charakterystyczną kory jest wysoka zawartość tlenu wapnia w analizowanych popiołach. Dla większości analizo-



Rys. 2: Wykres zależności H/C w funkcji O/C dla badanych paliw (a) oraz kory (b)

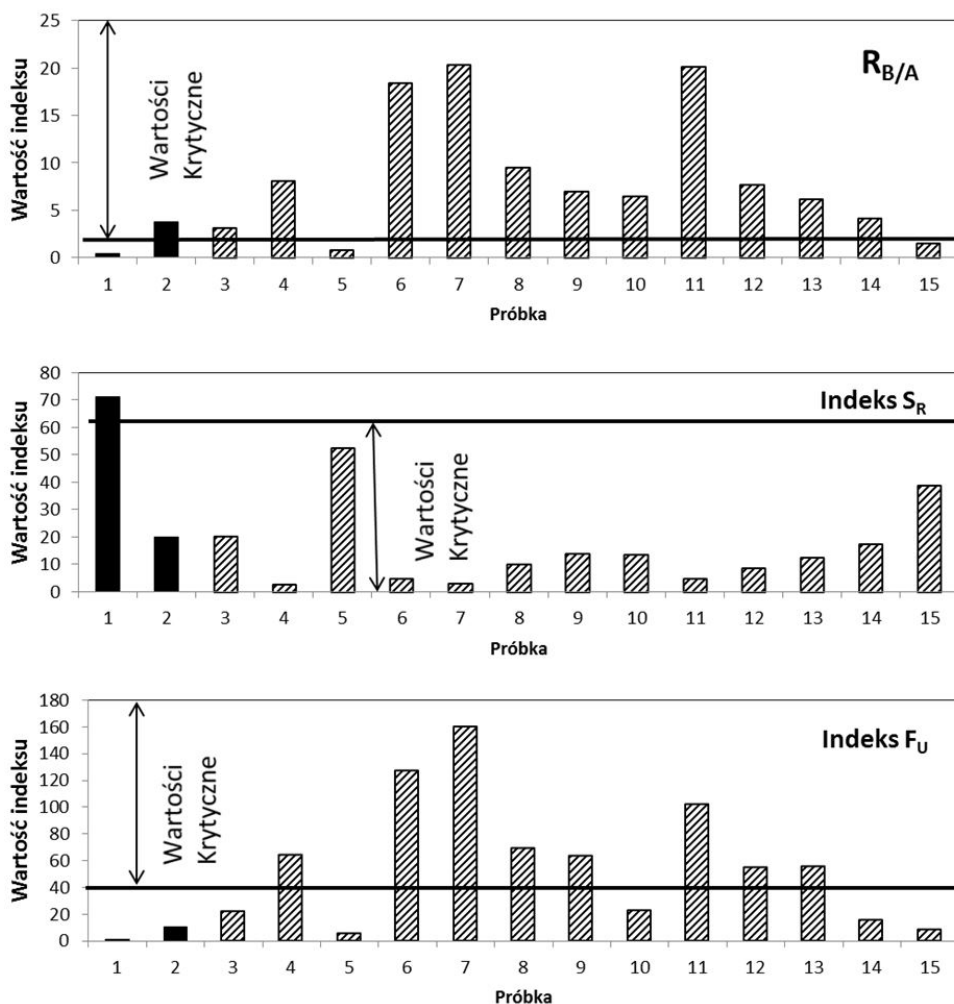
wanych paliw jest to główny składnik popiołu i jego udział w popiele często przekracza 50%, sięgając czasami nawet 65%. Tylko dla kilku paliw większy udział w popiele ma krzemionka, ale wówczas ilość tlenu wapnia jest drugim co do wielkości składnikiem popiołu. Występowanie wyższej zawartości krzemionki może być spowodowane tym, że kora jest narażona na zanieczyszczenia zewnętrzne (np. glebą z dużą zawartością krzemionki), przez co skład tlenkowy może ulegać zmianom wynikającym ze zwiększonej ilości zanieczyszczeń nieorganicznych. Porównując z innymi rodzajami biomasy [7] kory zawierają najwięcej tlenu wapnia ze wszystkich paliw. Wartości zamieszczone w tabeli 2 posłużyły do wyznaczenia wartości wskaźników popielenia i żużlowania, które zamieszczono na rysunku 3 dla analizowanych prób popiołu.

Tab. 2: Skład tlenkowy popiołu wybranych prób kory

Próba	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	SO_3	P_2O_5	Na_2O	K_2O
-	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
K.sosnowa	52,7	3,28	6,15	1,31	16,5	1,36	2,11	1,94	0,4	3,19
K.dębowa	11,5	0,93	1,64	3,1	43,8	1,47	2,22	0,88	0,12	2,73
K.sosnowa ¹	16,0	5,0	6,3	0,2	51,6	5,5	2,6	2,8	3,1	4,1
K.sosnowa ¹	1,3	0,3	5,3	0,08	40,6	4,5	0	b.d.	0,4	7,6
K.sosnowa ¹	39,0	3,0	14,0	0,2	25,5	6,5	0,3	b.d.	1,3	6,0
K.świerk. ¹	2,9	0,36	0,64	b.d.	55,1	2,84	0,94	2,34	0,13	6,8
K.świerk. ¹	1,5	0,14	1,08	0,04	39,2	5,14	0,97	4,12	0,33	7,59
K.świerk. ²	7,6	3,1	0,1	b.d.	58,4	4,7	1,3	2,2	2,0	5,3
K.dębowa ¹	11,1	3,3	0,1	0,72	64,5	1,2	2,0	b.d.	0,2	8,9
K.bukowa ²	12,4	1,1	0,1	0,1	65,3	11,5	0,8	2,3	0,9	2,6
K.wiązowa ²	3,6	0,3	0,1	0,1	67,1	2,0	0,8	1,3	0,7	4,4
K.klonowa ²	6,1	0,8	3,1	0,1	60,4	2,3	2,0	0,3	0,9	6,3
Kora ¹	8,08	0,89	2,52	0,09	46,6	8,84	2,83	1,94	1,53	7,5
Kora ¹	14,0	1,4	2,8	b.d.	59,0	5,5	b.d.	3,4	b.d.	3,8
Kora ¹	26,3	2,6	3,59	b.d.	35,8	3,07	1,67	2,18	0,5	4,9

¹[14] ²[15]

Dla większości analizowanych popiołów wartości wskaźników znajdują się w zakresie wartości odpowiadających za najwyższe zagrożenie żużlowaniem i popieleniem.

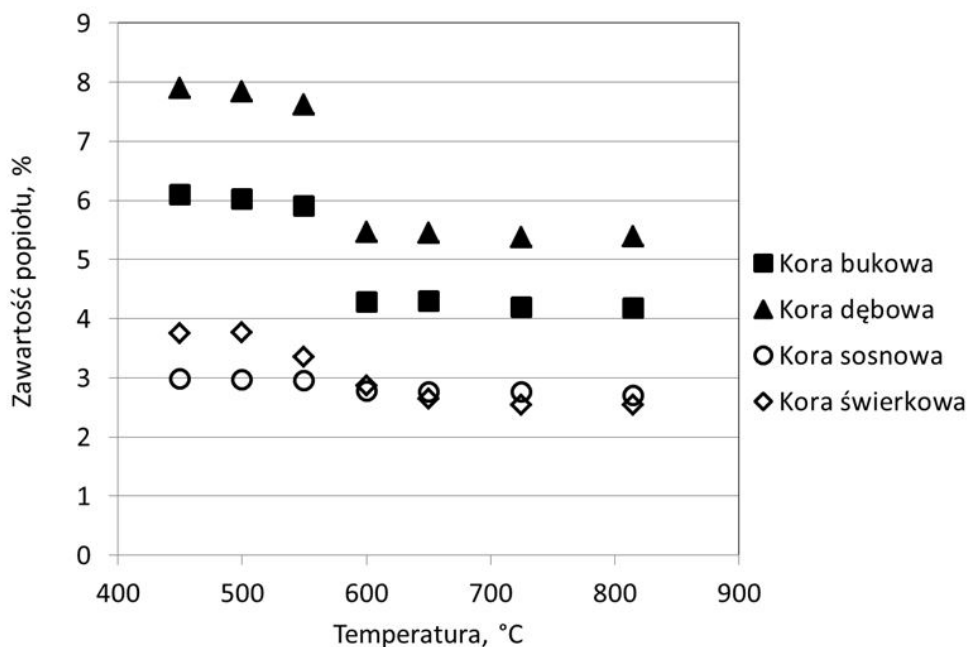


Rys. 3: Wartości indeksów zużłowania $R_{A/B}$ i S_R oraz popielenia F_U dla różnych próbek kory z tabeli 2

Takie wartości wskaźników są wynikiem małej zawartości krzemionki z jednocześnie dużą zawartością tlenu wapnia i potasu. W stosunku do innych paliw te własności są generalnie gorsze [6], [16], [17]. Istnieje jednak wiele paliw biomasowych, które mogą stwarzać jeszcze większe zagrożenie zużłowaniem i popieleniem.

Temperatura spopielenia w czasie oznaczania zawartości popiołu dla biomasy zgodnie z PN wynosi 550 °C. Na rysunku 4. pokazano wpływ temperatury spopielenia na wielkość oznaczonej zawartości popiołu dla badanych kor w zakresie temperatur 450–815 °C. Wartość oznaczonego popiołu w przedziale 450–500 °C nie ulegała zmianom dla wszystkich badanych prób. Dla wyższych temperatur zaobserwowano zmiany ilości oznaczonego popiołu ze szczególnie znacznym spadkiem w zakresie 550–600 °C. Łączny spadek wartości sięga ponad 30% dla trzech prób. Tylko dla kory sosnowej zmniejszenie ilości oznaczonego popiołu nie przekracza 10% w stosunku do wartości

oznaczonej w 450 °C. Większy spadek jest obserwowany dla popiołów o większej zawartości tlenku wapnia – ubytek masy jest spowodowany rozkładem związków wapnia z wydzieleniem dwutlenku węgla.



Rys. 4: Zmiana ilości popiołu w badanych próbkach przy zmianie temperatury spielania

5. WNIOSKI

Kora jest odpadem z produkcji leśnej, który może znaleźć zastosowanie jako paliwo. Charakteryzuje się wysoką kalorycznością, umiarkowaną zawartością popiołu oraz stosunkowo dużą gęstością energetyczną. Problemem w czasie spalania może być zagrożenie żużlowaniem i popieleniem, co jest spowodowane stosunkowo dużą zawartością tlenku potasu i wapnia z niewysoką zawartością krzemionki. Kory różnią się składem od innych paliw pochodzenia roślinnego. Zawierają większe ilości węgla, mniejsza jest zawartość części lotnych, wyższa kaloryczność. Popiół z kory zawiera głównie tlenek wapnia, zawartość związków wapnia skutkuje dużą zmianą ilości oznaczonej zawartości popiołu w czasie spielania w różnej temperaturze.

LITERATURA

- [1] *Leśnictwo 2014*, Wydawnictwo GUS, Warszawa 2014
- [2] Lu W., Sibley J.L., Gilliam C.H., Bannon J.S., and Zhang Y., *Estimation of U.S. Bark Generation and Implications for Horticultural Industries*, Journal of Environmental Horticulture, 24 (3), s.29-34, 2006.
- [3] Feng S., Cheng S., Yuan Z., Leitch M., Xu C., *Valorization of bark for chemicals and materials: A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 26, s.560-578, 2013.

-
-
- [4] Williams A., Jones J.M., Ma L., Pourkashanian M., *Pollutants from the combustion of solid biomass fuels*, Progress in Energy and Combustion Science, 38 (2), s.113–137, 2012.
- [5] Jenkins B.M., Baxter L.L., Miles Jr. T.R., Miles T.R., *Combustion properties of biomass*, Fuel Processing Technology, 54 (1-3), s.17–46, 1998.
- [6] Peng J.H., Bi X.T., Sokhansanj S., Lim C.J., *Torrefaction and densification of different species of softwood residues*, Fuel, 111, s.411–421, 2013.
- [7] Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G., *An overview of the chemical composition of biomass*, Fuel, 89 (5), s.913–933, 2010.
- [8] Filbakk T., Jirjis R., Nurmi J., Høibø O., *The effect of bark content on quality parameters of Scots pine (Pinus sylvestris L.) pellets*, Biomass and Bioenergy, 35 (8), s.3342–3349, 2011.
- [9] Tao G., Lestander T.A., Geladi P., Xiong S., *Biomass properties in association with plant species and assortments I: A synthesis based on literature data of energy properties*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16 (5), s.3481–3506, 2012.
- [10] Tao G., Geladi P., Lestander T.A., Xiong S., *The effect of bark content on quality parameters of Scots pine (Pinus sylvestris L.) pellets*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16 (5), s.3507–3522, 2012.
- [11] Werkelin J., Skrifvars B.-J., Hupa M., *Ash-forming elements in four Scandinavian wood species. Part I: Summer harvest*, Biomass and Bioenergy, 29 (6), s.451–466, 2005.
- [12] Klasnja B., Kopitovic S., Orlovic S., *Wood and bark of some poplar and willow clones as fuelwood*, Biomass and Bioenergy, 23, s.427–432, 2002.
- [13] Du S., Yang H., Qian K., Wang X., Chen H., *Fusion and transformation properties of the inorganic components in biomass ash*, Fuel, 117, s.1281–1287, 2014.
- [14] *Phyllis, database for biomass and waste*, Energy research Centre of the Netherlands. <<http://www.ecn.nl/phyllis2/>>, Dostęę III2015.
- [15] Bryers R.W., *Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels*, Progress in Energy and Combustion Science, 22 (1), s.29–120, 1996.
- [16] Pronobis M., *Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations*, Biomass and Bioenergy, 28 (4), s.375–383, 2005.
- [17] Rizvi T., Xing P., Pourkashanian M., Darvell L.I., Jones J.M., Nimmo W., *Prediction of biomass ash fusion behaviour by the use of detailed characterisation methods coupled with thermodynamic analysis*, Fuel, 141, s.275–284, 2015.
- [18] Giron R.P., Suarez-Ruiz I., Ruiz B., Fuente E., Gil R.R., *Fly Ash from the Combustion of Forest Biomass (Eucalyptus globulus Bark): Composition and Physicochemical Properties*, Energy Fuels, 26, s.1540–1556, 2012.