

NEGATYWNE EFEKTY ZWIĄZANE ZE SPALANIEM I WSPÓLSPALANIEM BIOMASY W KOTŁACH

Tomasz HARDY*, Anna MUSIALIK-PIOTROWSKA**, Joanna CIOŁEK**
Krzysztof MOŚCICKI*, Włodzimierz KORDYLEWSKI*
Politechnika Wrocławska, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
*Instytut Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów, **Instytut Inżynierii Ochrony
Środowiska
tomasz.hardy@pwr.wroc.pl

STRESZCZENIE

Przedstawiono wyniki badań stężeń w spalinach normowanych zanieczyszczeń powietrza, tlenku węgla i tlenków azotu, oraz nienormowanych – lotnych związków organicznych (LZO) i HCl emitowanych, podczas spalania wybranych rodzajów biomasy w grzewczym kotle retortowym o mocy 15 kW. W grupie LZO w najwyższych stężeniach występowały aldehydy – formaldehyd i aldehyd octowy – oraz benzen. Najniższe stężenia CO, a jednocześnie najwyższe LZO, wykryto podczas spalania drewna. Konstrukcja badanego kotła sprzyja jednak wysokim poziomom stężenia CO w spalinach niezależnie od rodzaju spalanej biomasy.

1. Wstęp

Na zmiany klimatyczne obserwowane w ostatnich latach, wynikające ze stale rosnącej średniej temperatury Ziemi, może mieć bezpośredni wpływ wzrost stężenia ditlenku węgla w atmosferze ziemskiej, tzw. gazu cieplarnianego, mającego największy udział w absorpcji promieniowania cieplnego. Wpływ na to ma stale rosnące zużycie paliw kopalnych – węgla, pochodnych ropy naftowej czy gazu. Aby zahamować dalszy wzrost stężenia CO₂ należy istotnie zwiększyć udział energii odnawialnej w całkowitej jej produkcji. Jedną z możliwości jest zwiększenie udziału biopaliw w ogólnym bilansie paliw, szczególnie do produkcji energii cieplnej w małych gospodarstwach wiejskich. Biopaliwa uważane są bowiem za neutralne w emisji CO₂, gdyż asymilują ten gaz w okresie swego wzrostu.

Jako źródło energii biomasa najczęściej znajduje zastosowanie w ubogich krajach trzeciego świata [1-3]. Najczęściej stanowi ją miejscowa roślinność oraz odpady z produkcji rolnej i zwierzęcej. W warunkach krajowych zastosowanie biomasy jako paliwa może być szczególnie interesujące gdy stanowi ona produkt odpadowy np. z produkcji rolnej w małych gospodarstwach; może to być drewno odpadowe, czy słomy różnych zbóż, takich jak pszenica, kukurydza, rzepak. Szczególnie interesująca wydaje się możliwość zastosowania słomy rzepakowej ze względu na znaczący wzrost produkcji rzepaku w Polsce w ostatnich latach, co wynika z możliwości pozyskiwania z jego ziarna estrów kwasów tłuszczowych stosowanych jako paliwo do silników o zapłonie samoczynnym, tzw. biodiesla. Obszar zasiewu rzepaku w Polsce w latach 2000-2006 podwoił się, wzrósł z 410 tys. ha do 840 tys. ha, a na rok 2010 obszar uprawy planowany jest na 975 tys. ha [4].

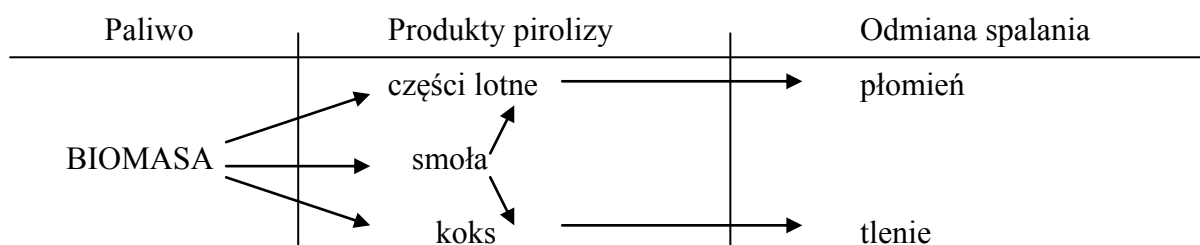
Podstawowymi składnikami drewna jest celuloza (45-55% mas.), hemiceluloza (12-20% mas.) i ligniny (20-30% mas.). Ponadto w jego skład wchodzi żywice, garbniki, tłuszcze, białka i substancje mineralne. Głównym składnikiem pierwiastkowym drewna jest węgiel (50%), tlen (43%) i wodór (6%). Słomy – pszeniczna i rzepakowa, zawierają nieco mniej węgla – odpowiednio 45% i 47%. Biomasa zawiera minimalne ilości związków siarki, max.

0,5% suchej masy; dla porównania jej zawartość w suchej masie węgla wynosi 0,5-7,5%. W popiele po spalaniu biomasy stwierdza się około dwukrotnie niższą zawartość Al_2O_3 i Fe_2O_3 natomiast zdecydowanie więcej K_2O (4-48% mas.) w porównaniu z węglem (2-6% mas.) [5]. Biomasa zawiera również chlor – w drewnie jego zawartość jest nieznaczna (średnio 0,01% mas.) natomiast bardzo wysoka w słomie i wynosi 0,63 i 0,477% mas. odpowiednio dla słomy rzepakowej i pszenicznej. Wysoka zawartość związków chloru jest przyczyną istotnych problemów eksploatacyjnych kotłów zasilanych biomasą związanych ze zwiększonym zwykle zagrożeniem korozją chlorkową. Jeśli nawet biomasa nie zawiera chloru, to duży udział potasu w popiele z biomasy typu ligninoceluloza powoduje zwiększone żużlowanie, co może także intensyfikować zjawisko korozji i może utrudniać prawidłową pracę kotłów.

Spalanie biomasy, podobnie jak innych paliw stałych można podzielić na etapy:

- suszenia i nagrzewania paliwa,
- pirolizy czyli etap odgazowania paliwa,
- zapłonu części lotnych i pozostałości stałej – smoły i koksu.

Rozkład termiczny biomasy rozpoczyna się już powyżej $220^{\circ}C$, a poszczególne składniki – hemiceluloza w zakresie $220-320^{\circ}C$, celuloza w $320-380^{\circ}C$ oraz lignina w $220-500^{\circ}C$. Schemat procesu spalania biomasy, w tym również drewna, przedstawiono na rys. 1 [6].



Rys. 1. Schemat procesu spalania biomasy

Na skład zanieczyszczeń emitowanych podczas spalania drewna ma wpływ sposób prowadzenia procesu i warunki spalania, konstrukcja paleniska i jakość paliwa. Biomasa ma niższą wartość opałową (14-21 MJ/kg) niż węgiel (23-28 MJ/kg), co wynika z większej zawartości wilgoci, natomiast niższą temperaturę zapłonu ($145-153^{\circ}C$ oraz $217-223^{\circ}C$ odpowiednio dla biomasy i węgla), co z kolei wynika z większej zawartości części organicznych [5]. Spalanie i współspalanie biomasy będzie powodowało niższą emisję CO , CO_2 , NO_x and SO_2 [7]. Jednak poza niższymi stężeniami normowanych zanieczyszczeń gazy ze spalania biomasy mogą zawierać lotne związki organiczne (LZO) oraz szczególnie niebezpieczne wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Analiza źródeł emisji LZO w Finlandii wykazała, że w powietrzu w centrach miast ich głównym źródłem były spaliny silnikowe, podczas gdy na obszarach niskiej zabudowy mieszkalnej – spalanie drewna w celu pozyskania ciepła [8].

Biomasa, a zwłaszcza słoma, w celu wykorzystania energetycznego musi być poddana procesowi zagęszczenia, poprzez prasowanie, brykietowanie czy granulowanie. Oferowane handlowo niewielkie kotły na biopaliwa na ogół przystosowane są do spalania słomy w postaci balotów lub pelet.

Celem podjętych badań było określenie składu jakościowego i ilościowego lotnych związków organicznych w gazach odlotowych ze spalania wybranego rodzaju biomasy – pelet drewnianych oraz ze słomy pszenicznej i rzepakowej. Analizowano również stężenia tlenu, tlenku węgla oraz tlenku azotu w spalinach. Pomiary wykonano w trakcie optymalnych parametrów pracy kotła, niezbędnych do uzyskania temperatury wody na wyjściu z kotła powyżej $80^{\circ}C$.

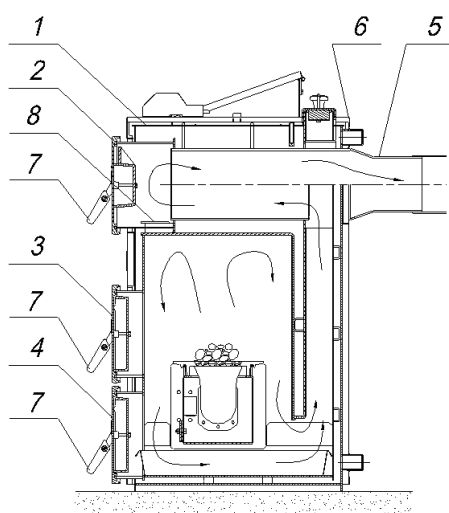
2. Metodyka i zakres badań

Badania prowadzono na kotle z paleniskiem retortowym o mocy $P_{\max} = 15 \text{ kW}$. Kocioł posiada certyfikat ekologiczny wydany przez Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze. Ten typ kotła stosowany jest m.in. do ogrzewania domów jednorodzinnych. Należy do kotłów wodnych niskotemperaturowych i przeznaczony jest do pracy w instalacjach wodnych centralnego ogrzewania grawitacyjnego lub z obiegiem wymuszonym systemu otwartego. Maksymalna temperatura, jaką może uzyskać woda podgrzewana przy pomocy tego kotła, to 90°C . Ważniejsze parametry techniczno-eksploatacyjne zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry techniczno-eksploatacyjne kotła retortowego użytego w badaniach [9]

Lp.	Wyszczególnienie	Jednostka	Wartość	
1	Znamionowa moc cieplna	kW	15	
2	Pojemność komory zasobnika	dm ³	100	
3	Pojemność wodna kotła	dm ³	48	
4	Maksymalna temperatura wody	°C	90	
5	Sprawność cieplna przy mocy znamionowej	%	do 91,2	
6	Zużycie paliwa przy pracy z mocą min. i max.	kg/h	0,65÷3,2	
7	Temperatura spalin przy pracy z mocą nominalną	°C	190	
8	Masa kotła bez wody	kg/h	315	
9	Wymiary gabarytowe	Wysokość	mm	1090
		Szerokość	mm	1245
		głębokość z czopuchem	mm	728
10	Zasilanie elektryczne		230V/50Hz	
11	Klasa kotła wg PN-EN 303-5		klasa 3	

Schemat kotła retortowego wraz z opisem jego elementów i typowym podłączeniem przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Schemat kotła retortowego wraz z opisem ważniejszych jego elementów [9] oraz widok stanowiska badawczego: 1 – korpus wodny, 2 – drzwiczki wyczystne, 3 – drzwiczki wziernikowe, 4 – drzwiczki popielnika, 5 – czopuch, 6 – płaszcz zewnętrzny, 7 – uchwyty, 8 – kanał krótkiego obiegu z klapą

Badania przeprowadzono dla trzech rodzajów pelet handlowych – z drewna, słomy pszenicznej i słomy rzepakowej. Pelety wykonane były wyłącznie ze wskazanego surowca. W spalinach oznaczano stężenie tlenu, tlenku węgla, tlenku azotu oraz lotnych związków organicznych. Próby pobierano dla pełnej wydajności kotła, t.j. gdy temperatura wody na wylocie kotła osiągnęła 80°C. Próby pobierano w kanale wylotowym spalin. Schemat poboru prób do badań stężeń lotnych związków organicznych (LZO) w spalinach, metodykę badań oraz metody analityczne przedstawiono w artykule [10].

Skład spalin (O₂, CO i NO) badano z wykorzystaniem analizatorów spalin GA-12 (czujniki elektrochemiczne) oraz analizatorem Gasmet DX4000 (metoda FTIR) umożliwiającym pomiar stężenia HCl. Dodatkowo stężenie HCl w spalinach określano także metodą płuczkową [11].

3. Wyniki badań

Proces spalania wszystkich rodzajów pelet prowadzono w podobnych warunkach, zarówno jeśli chodzi o strumień masy paliwa, jak i współczynnik nadmiaru powietrza doprowadzanego do paleniska. Do pełnej wydajności cieplnej kotła dochodzono w podobnym czasie – około 45 min. Badania składu parametrów pracy kotła oraz składu spalin wylotowych prowadzono w warunkach ustalonych termicznie.

Temperatura spalin, mierzona u wylotu z kotła, wynosiła przez cały okres spalania peletów 200-290°C. Podstawowe parametry pracy kotła przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wyniki badań stężeń O₂, CO, NO i HCl w spalinach oraz podstawowe parametry pracy kotła podczas spalania peletów z różnych gatunków biomas

	Drewno	Pszenica	Rzepak	Miskantus
Własności paliwa: Q _i ^a , kJ/kg	16752	14912	14523	15005
A ^a , %	0,45	7,15	7,42	7,65
W ^a , %	5,04	5,93	5,3	6,44
Moc cieplna kotła, kW	13,5	13,5	12,2	11,9
Temperatura spalin, °C	210–225	220–240	200–225	240–290
Sprawność, %	75,1	71,3	65,9	66,2
O ₂ , % obj.	10–12	10–12	10–12	12–13
CO, ppm	1000–1600	7500–12000	16500–30000	1800–3000
NO, ppm	100–176	150–200	100–130	140–180
HCl, mg/m ³	22	53	15	5

Pomimo tego, że proces prowadzono przy podobnych zakresach temperatur i nadmiaru powietrza, przy którym stężenie tlenu w spalinach wahało się w granicach 10-12% obj., stężenia CO i NO w zależności od spalnego paliwa znacznie się różniły. Najwyższe poziomy stężenia tlenku węgla stwierdzono podczas spalania rzepaku: wahały się one w granicach 16500–30000 ppm. Również bardzo wysoki poziom stężenia CO stwierdzono podczas spalania pelet pszenicznych, jednak w tym przypadku były niższe niż dla rzepaku i wahały się w szerokich granicach 7500-12000 ppm. Najniższe stężenia CO zmierzono podczas spalania pelet drzewnych, dla których wahały się w granicach 1000–1600 ppm. Stężenia NO zmieniały się w zakresie 100–200 ppm, przy czym najniższe stężenia wystąpiły podczas spalania rzepaku (100–130 ppm), a najwyższe podczas spalania pszenicy (150–200 ppm).

Podczas realizacji pomiarów jedynie w przypadku spalania peletów z miskantusa zaobserwowano zwiększoną skłonność do szlakowania objawiającą się tworzeniem w retorcie spieków mogących utrudniać długotrwałą pracę paleniska z tym paliwem (rys. 3).



Rys. 3. Widok paleniska retortowego podczas spalania peletów pszenicznych (a), peletów miskantusa (b) oraz widok spieków tworzących się podczas spalania miskantusa (c)

W tabeli 3 podano wyniki analiz wybranych składników popiołów pobranych z popielnika kotła.

Tabela 3. Skład chemiczny popiołów z popielnika kotła retortowego podczas spalania peletów z różnych gatunków biomas, % mas.

Składnik chemiczny	Drewno	Pszenica	Rzepak	Miskantus
Na ₂ O	0,28	1,58	1,38	0,46
K ₂ O	30,85	26,40	29,79	11,87
SO ₃	1,40	6,74	3,97	0,20
Cl	0,08	1,55	2,8	0,06
Części palne w popiele	67,08	7,15	6,87	7,65

Dla trzech gatunków biomas wykonano badania stężeń lotnych związków organicznych (LZO) w spalinach za kotłem.

Spośród emitowanych LZO oznaczono następujące związki:

- aldehydy – formaldehyd, octowy i propionowy,
- keton – aceton,
- alkohole – metanol, izobutanom i n-butanol,
- estry – octany etylu, izobutyli, n-butyli i metoksy-2-propylu,
- węglowodory aromatyczne – benzen, toluen, ksyleny, etylobenzen, 1,2,4-trimetylobenzen i 1,3,5-trimetylobenzen.

Stężenie pozostałych, niezidentyfikowanych związków, przeliczono na pentan. Stężenia poszczególnych grup związków dla przebadanych paliw zestawiono w tabeli 4. Wyniki te dotyczą badań prowadzonych w warunkach pracy kotła przedstawionych w tabeli 2.

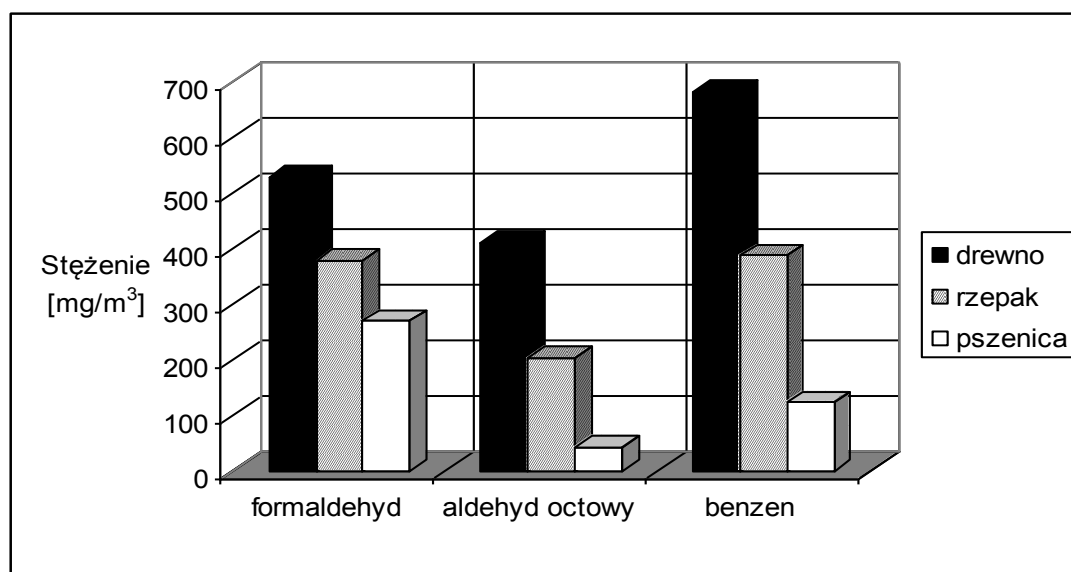
Na rysunku 3 przedstawiono natomiast stężenia najbardziej szkodliwych związków – formaldehydu, aldehydu octowego i benzenu, oznaczone w spalinach. Obecność tych związków w spalinach biomasy potwierdzają dane literaturowe [5].

Tabela 4. Stężenia grup LZO (mg/m^3) w spalinach podczas spalania peletów z wybranych rodzajów biomasy

Grupa LZO	Drewno	Rzepak	Pszenica
Aldehydy	945,0	589,3	311,6
Ketony	12,0	27,3	13,7
Alkohole	10,9	1,2	0,6
Estry	n.w.	3,4	n.w.
WA	758,4	598,2	165,9
Pozostałe*	189,1	17,9	17,0

WA – węglowodory aromatyczne;

* – przeliczone na pentan



Rys. 3. Porównanie stężeń najbardziej szkodliwych związków w spalinach

Porównanie wyników stężeń LZO emitowanych w spalinach wybranych biopaliw wykazała najwyższe stężenia niemal wszystkich grup związków organicznych podczas spalania drewna. Szczególnie wysokie były stężenia aldehydów, sięgały one wartości 530 i $412 \text{ mg}/\text{m}^3$ oraz węglowodorów aromatycznych, a szczególnie benzenu ($682 \text{ mg}/\text{m}^3$). Należy podkreślić, że w spalinach ze spalania pelet drewnianych oznaczono najniższe stężenie normowanego zanieczyszczenia powietrza – tlenku węgla. Najniższe stężenia wszystkich związków organicznych wykryto podczas spalania pelet pszenicznych, pomimo, że stężenie tlenku węgla, stanowiącego produkt niepełnego spalania, było w tym przypadku wyraźnie wyższe niż dla drewna. Stężenia formaldehydu, aldehydu octowego i benzenu wyniosły odpowiednio 270, 41 oraz $123 \text{ mg}/\text{m}^3$. W przypadku pelet ze słomy rzepakowej wykryto najwięcej związków organicznych (nawet estry, których nie wykryto w spalinach pozostałych biopaliw), jednak w stężeniach nieco niższych niż w przypadku spalania drewna. Stężenia najbardziej szkodliwych związków, formaldehydu, aldehydu octowego i benzenu wyniosły odpowiednio 380, 204 i $388 \text{ mg}/\text{m}^3$. Stężenia pozostałych związków organicznych były zdecydowanie niższe dla wszystkich rodzajów pelet.

Wyższe stężenia LZO podczas spalania pelet ze słomy rzepakowej niż pszenicznej może wynikać z większej zawartości substancji organicznych w słomie rzepakowej w porównaniu z pszeniczną, wynoszącej odpowiednio 81,35 i 78,06% mas., a co za tym idzie również z

większej zawartości węgla (odpowiednio 47,2 i 45,3% mas.) [12]. Wysoka zawartość LZO w spalinach z pewnością związana jest ze stosunkowo niską temperaturą spalania. W kanale spalinowym tuż za paleniskiem praktycznie nie przekraczała 250°C. Dla porównania analiza LZO w spalinach ze spalania węgla w kotle WP-120, przy temperaturze na wylocie z komory spalania rzędu 800–900°C, wykazała, że w najwyższych stężeniach, przekraczających 1-2 mg/m³, wykryto benzen i jego pochodne, ksylen, toluen i aceton oraz alkany – n-nonan i n-dekan i alkilowe pochodne heptanu [13].

4. Podsumowanie

Analiza stężeń tlenku węgla w spalinach sugeruje, że najkorzystniejszym biopaliwem spośród przebadanych są pelety drzewne. Jednocześnie właśnie podczas spalania tego rodzaju biomasy w spalinach wykryto najwyższe stężenia formaldehydu, aldehydu octowego i benzenu, związków o wysokiej toksyczności (maksymalne ich stężenia w powietrzu wynoszą odpowiednio 50, 20 i 30 µg/m³) [14]. Nieco niższe stężenia tych najbardziej toksycznych związków wykryto podczas spalania pelet ze słomy rzepakowej, ale w spalinach stwierdzono wówczas najwyższe stężenia tlenku węgla.

Podczas badań stwierdzono wysokie i bardzo wysokie, sięgające 3%, stężenia tlenku węgla w spalinach, co ma związek z konstrukcją kotła, stosunkowo niską temperaturą i krótkim czasem spalania oraz jednostopniowym doprowadzeniem powietrza do spalania.

Wyniki badań wskazują, że pod względem poziomu stężeń CO, NO i LZO w spalinach najkorzystniejszym paliwem spośród przebadanych wydają się pelety ze słomy pszenicznej, w spalinach wykryto najmniejsze ilości LZO, a stężenia CO były mniejsze niż w przypadku słomy rzepakowej. Ponadto istnieje możliwość obniżenia stężenia CO w spalinach poprzez modyfikację układu doprowadzania powietrza. Spalaniu tego paliwa towarzyszyły jednak najwyższe stężenia HCl w spalinach (ponad 50mg/m³) co może przyczyniać się do zmniejszenia trwałości elementów paleniska, jednak brak jest jeszcze doświadczeń w tym zakresie w przypadku tego typu palenisk, a zagrożenia te dotyczą raczej przegrzewaczy kotłów parowych.

Literatura

1. Varhegyi G., Chen H., Godoy S.: Thermal decomposition of wheat, oat, barley and Brassica carinata straws. A kinetic study, *Energy & Fuels*, 2009, 23, 646-652.
2. Demirbas A.: Importance of biomass energy sources for Turkey, *Energy Policy*, 2008, 36, 834-842.
3. Heykiri-Acma H.: Combustion characteristics of different biomass materials, *Energy Convers. Mgmt.*, 2003, 44, 155-162.
4. Rosiak E.: Perspektywy rozwoju uprawy rzepaku w Polsce w latach 2005-2010, *Zagadnienia Ekon. Roln.*, 2005, 1 104-116.
5. Ragossnig H.: Heating up the EU biomass market, *Renew. Energy Focus*, 2007, 11/12, 56-58.
6. Kordylewski W., *Spalanie i paliwa*, Wyd. PWR Wrocław, 2000.
7. Chao C.Y.H., Kwong P.C.W., Wang J.H., Cheung C.W., Kendall G.: Co-firing coal with rice husk and bamboo and the impact on particulate matters and associated PAHs emissions, *Biores. Technol.*, 2008, 99, 83-93.
8. Hellen H., Hakola H., Pirjola L., Laurila T., Pystynen K.-H.: Ambient air concentrations, source profiles and source apportionment of 71 different C2-C10 volatile organic compounds in urban and residential areas of Finland, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40, 103-108.

9. Dokumentacja techniczno-ruchowa kotła KP15 firmy Zębiec
10. Musialik-Piotrowska A., Kordylewski W., Ciołek J., Mościcki K.: Characteristics of air pollutants emitted from biomass combustion in small retort boiler, *Environ. Prot. Eng.*, w druku.
11. Polska Norma, Emisja ze źródeł stacjonarnych. Manualna metoda oznaczania HCl, cz. 3, PN-EN 1911-3, wrzesień 2003.
12. Denysiuk W.H., Piechocki J.: Techniczne i ekologiczne aspekty wykorzystania słomy na cele grzewcze, *Univ. Warm.-Mazur.*, Olsztyn 2005.
13. Chmielewski A.G., Ostapczuk A., Licki J., Kubica K.: Emisja lotnych związków organicznych z kotła energetycznego opalanego pyłem węglowym, *Ochr. Pow. Probl. Odpadów*, 2003, 37, nr 5, 142-147.
14. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 5 grudnia 2002 r. w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu, *Dz. U.* 2003, nr 1, poz. 12.