

Poprawa parametrów ekologicznych paliw opałowych pochodzących z upraw rolnych

Improving the environmental performance of heating fuels from agricultural crops

Grażyna Żak, Michał Wojtasik, Jarosław Markowski, Robert Wojtowicz, Mateusz Rataj, Tadeusz Kwilosz

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Wykonane badania zostały ukierunkowane na poprawę parametrów ekologicznych paliw opałowych wytworzonych z komponentów pochodzących z upraw rolnych. Dotyczyły przede wszystkim: oceny wpływu różnych innych niż biomasa leśna komponentów paliw biomasowych na wielkość emisji toksycznych składników spalin powstających w trakcie spalania, poprawy parametrów ekologicznych paliw biomasowych poprzez wykorzystanie mieszanin komponentów „agro” z mniej problematycznym komponentem pochodzenia leśnego oraz poprawy procesu spalania poprzez zastosowanie modyfikatora procesu spalania. Jako komponenty paliw z biomasy wykorzystano pozostałości roślin uprawnych (słomę pszenżyta, łuski słonecznika), roślinę z upraw energetycznych (miskant) oraz biomasę pochodzenia leśnego w postaci pozostałości z przemysłu meblarskiego (trociny). Testy spalania próbek peletów przeprowadzono w piecu kominkowym na pelet model AirPell 8, o nominalnej mocy cieplnej 8 kW. Wykonano pomiary zawartości w spalinach: CO, NO_x oraz OGC. Spaliny przeznaczone do analizy zawartości substancji szkodliwych pobierano z króćców zamontowanych w odcinku pomiarowym łączącym ogrzewacz z przewodem kominowym. Skład spalin analizowano z wykorzystaniem analizatorów gazu: model MRU ECU 3000 oraz model Thermo-FID TG. Paliwa biomasowe otrzymane wyłącznie ze składników pochodzących z upraw rolnych charakteryzowały się znacznie wyższymi poziomami emisji CO i OGC niż paliwo z biomasy leśnej. Poprawa parametrów ekologicznych paliw z biomasy poprzez zastosowanie komponentu pochodzenia leśnego okazała się skuteczna w przypadku słomy i łuski słonecznika i dotyczyła obniżenia średniej emisji CO i OGC. Wprowadzenie do składu paliwa trocin w przypadku miskantu wpłynęło jednak negatywnie na stabilność procesu spalania oraz w niewielkim stopniu poprawiło stabilność procesu spalania paliwa z łuskami słonecznika. Zastosowanie modyfikatora spalania wpłynęło pozytywnie na wielkość emisji CO i OGC mieszanek paliw zawierających miskant i łuskę słonecznika. Modyfikator stabilizował również przebieg procesu spalania mieszanek z tymi komponentami. W przypadku wartości emisji NO_x nie zaobserwowano jednoznacznego wpływu na ten parametr ani w przypadku wprowadzenia do składu paliw biomasy leśnej, ani modyfikatora spalania.

Słowa kluczowe: biomasa, pelety, emisja, modyfikator spalania.

ABSTRACT: The research was aimed at improving the environmental performance of heating fuels made from components from agricultural crops and mainly concerned of the impact of biomass fuel other than forest biomass on the emission of toxic flue gas components formed during combustion, improvement of the environmental performance of biomass fuels by using mixtures of "agro" components with a less problematic component of forest origin and improving the combustion process by using a combustion process modifier. Crop residues (wheat straw, sunflower husks), energy crop residues (miscanthus) and forest biomass (sawdust from a furniture industry) were used as biomass fuel components. Combustion tests of pellets were carried out in Defro Airpell 8 furnace with a nominal thermal power of 8 kW. CO, NO_x and OGC were measured in the exhaust gases. The flue gases for the analysis were collected from connectors mounted in a measuring section connecting the heater with the chimney. The composition of the exhaust gas was tested using gas analyzers: MRU ECU 3000 and Thermo-FID TG. Biomass fuels derived solely from agricultural crops residues were characterized by significantly higher levels of CO and OGC emissions compared to forest biomass fuel. An effective improvement in the environmental performance of those fuels by using the forest biomass was obtained in the case of straw and sunflower husks and concerned a reduction of average CO and OGC emission. An addition of sawdust to miscanthus had a negative impact on the combustion process stability and had a slightly positive impact on the stability of the sunflower husks combustion process. The use of the combustion modifier had a positive impact on the emission of CO and OGC of fuels containing miscanthus and sunflower husks. The modifier also stabilized the combustion process of those fuels. In the case of NO_x emission, the addition of forest biomass or of the combustion modifier had no clear impact on this parameter.

Key words: biomass, pellets, emission, combustion modifier.

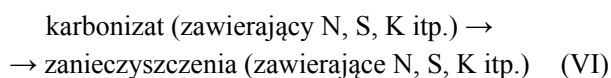
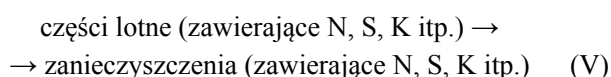
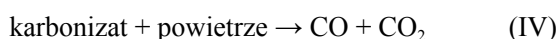
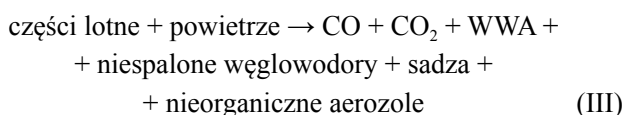
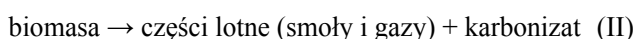
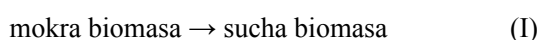
Autor do korespondencji: G. Żak, e-mail: grazyna.zak@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 05.10.2021 r. Zatwierdzono do druku: 26.11.2021 r.

Wprowadzenie

Biomasa jest szeroko rozpowszechniona na całym świecie i jest często dostępna po stosunkowo niskiej cenie. Może zatem stać się ważnym w skali światowej zasobem energii odnawialnej. Biomasa może zastępować paliwa kopalne w transporcie i sektorze wytwarzania energii. Energia zawarta w biomase stałej może zostać przekształcona na energię na kilka sposobów – zostać spalona lub wykorzystana do produkcji paliw ciekłych lub biogazu, które można przeznaczyć do produkcji energii cieplnej, mechanicznej lub elektrycznej (Lewandowski et al., 2010, Rogowska, 2021).

Zachodzące w procesie spalania biomasy przemiany można zapisać następującymi równaniami:



Spalanie biomasy wiąże się z występowaniem emisji szkodliwych zanieczyszczeń, które można zaklasyfikować do dwóch grup (Nussbaumer, 2003; Khan et al., 2009):

- 1) zanieczyszczenia powstające w efekcie niecałkowitego spalania;
- 2) zanieczyszczenia powstające w wyniku spalania.

Zanieczyszczenia będące efektem niecałkowitego spalania, tj. CO (tlenek węgla(II)), gazowe związki organiczne (ang. *organic gaseous compounds*, OGC), smoła, WWA, cząstki węgla, powstają głównie w zbyt niskiej temperaturze spalania, w przypadku niedostatecznego wymieszania paliwa z powietrzem oraz zbyt krótkiego czasu przebywania gazów palnych w strefie spalania. Ilość powstających zanieczyszczeń nie zależy bezpośrednio od rodzaju spalanego paliwa, ale od konstrukcji pieca i warunków pracy systemów paleniskowych. Niższe emisje tych zanieczyszczeń można osiągnąć, prowadząc spalanie w warunkach zapewniających skuteczne mieszanie paliwa z powietrzem, w odpowiednio wysokiej temperaturze oraz zapewniając odpowiedni czas przebywania paliwa w gorącej strefie.

Druga kategoria zanieczyszczeń obejmuje emisje bezpośrednio związane z właściwościami biomasy, m.in. z zawartością w paliwie popiołu, azotu, siarki, chloru. Zanieczyszczenia powstające w efekcie spalania biomasy zawierającej wyżej wymienione składniki to: cząstki stałe (PM), tlenki azotu (NO_x,

głównie NO, NO₂, N₂O) oraz tlenki siarki (SO_x, głównie SO₂), ale również HCl i metale ciężkie (skondensowane w fazie lotnej). Na ilość emitowanych zanieczyszczeń kategorii drugiej może również w pewnym stopniu wpływać stechiometria powietrze–paliwo i inne parametry, jak np. technika spalania.

Możliwość występowania problemów środowiskowych związanych z emisją szkodliwych zanieczyszczeń i powstawaniem popiołów zawierających niekorzystne składniki powinna być zatem analizowana dla każdego rodzaju biomasy na podstawie źródła jej pochodzenia, charakterystyki i składu chemicznego (Oberberger et al., 2006). Znaczne zawartości azotu, chloru, siarki, potasu, metali ciężkich oraz popiołu są przyczyną wyższych emisji NO_x, HCl i SO₂ oraz pyłów i większego ryzyka tworzenia się żużla w popiele paleniskowym, a także problemów korozyjnych (Glarborg, 2007; Ren et al., 2011; Vassilev et al., 2013, 2014).

Metody zapobiegania emisji toksycznych składników spalin powstających w procesie spalania biomasy można zaklasyfikować do czterech grup:

1. Dobór odpowiednich urządzeń kotłowych oraz właściwych warunków prowadzenia procesu spalania.

Metody polegające na doborze właściwych warunków prowadzenia procesu spalania stosowane są szczególnie w przypadku zmniejszania emisji OGC, CO, PM i NO_x. Przykładowo zwiększanie nadmiaru powietrza doprowadzanego do palnika powoduje obniżenie emisji OGC, CO, PM, ale jednocześnie podnosi emisję NO_x. Aby zoptymalizować emisję wszystkich ww. substancji, stosowane są nowoczesne sondy mierzące współczynnik nadmiaru powietrza λ (Brunner et al., 2009; Scharler et al., 2011; Oberberger et al., 2017).

2. Zastosowanie układów oczyszczania emitowanych zanieczyszczeń (zawierających sorbenty lub katalizatory).

Układy oczyszczania spalin używane są najczęściej do odsiarczania gazów spalinowych oraz obniżania emisji NO_x. Stosowane są mokre skrubery, w których jako sorbenty wykorzystuje się np. wodorotlenek wapnia, węglan wapnia, dolomit, kredę, wodorowęglan sodu, pozwalające na redukcję emisji ditlenku siarki o około 90% (Pajdak i Walawska, 2016; Sharif et al., 2021), lub metodę wstrzykiwania sorbentów bezpośrednio do kotła (Rokni et al., 2017), w której to metodzie można wykorzystać np. związki metali alkalicznych: wapń, potas, sód i magnez w postaci tlenków, octanów, węglanów i nadtlenków, które obniżają emisję SO₂ w zakresie od 5% do 72%. W celu obniżenia emisji NO_x można również stosować metodę selektywnej redukcji niekatalitycznej (ang. *selective non-catalytic reduction*, SNCR), polegającą na wtrysku do gazów spalinowych amoniaku (Daood et al., 2017) lub wodnego roztworu siarczanu amonu (Mladenović et al., 2018).

3. *Poprawa właściwości paliwa poprzez tworzenie mieszanek paliw z biomasy z wykorzystaniem mniej problematycznych komponentów (o niższej zawartości niekorzystnych składników).*

Badania związane z wytwarzaniem paliwa charakteryzującego się korzystnym składem komponentowym koncentrują się m.in. na wybranych aspektach procesu spalania paliw z biomasy, takich jak termiczna degradacja paliwa z wykorzystaniem eksperymentów TGA (Gil et al., 2010; Skreiberg et al., 2011; Lajili et al., 2014) oraz problemy związane z występowaniem popiołów paleniskowych i lotnych (Becidan et al., 2012; Fagerström et al., 2014; Kortelainen et al., 2015) i z powstawaniem emisji gazowych lub emisji cząstek stałych (Carroll and Finnan, 2015; Fournel et al., 2015; Kortelainen et al., 2015; Rebbling et al., 2020).

4. *Poprawa procesu spalania poprzez zastosowanie dodatków uszlachetniających.*

Modyfikatory procesu spalania są komercyjnie wykorzystywane do poprawy procesów spalania konwencjonalnych paliw ciekłych i stałych, eksperymenty związane z próbami poprawy procesu spalania poprzez zastosowanie dodatków uszlachetniających są przeprowadzane również w przypadku paliw z biomasy.

Pelety lub brykiety z biomasy pochodzącej z leśnictwa oraz przemysłu drzewnego są najszerzej wykorzystywanym przez odbiorców indywidualnych rodzajem paliw biomasowych. Biomasa leśna charakteryzuje się właściwościami najbardziej zbliżonymi do właściwości stałych paliw kopalnych oraz stwarza najmniej problemów eksploatacyjnych. Pozostałości upraw rolnych oraz rośliny energetyczne cechują się natomiast znacznie wyższymi zawartościami popiołów, niższymi temperaturami topliwości popiołów, wyższą zawartością siarki, chloru oraz azotu.

Wymienione różnice pomiędzy biomasą „agro” oraz „leśną” są przyczyną sporych problemów eksploatacyjnych, związanych m.in. z żużłowaniem popiołów oraz korozją elementów instalacji kotłowych, a także problemów ekologicznych, w związku z wyższymi poziomami emisji tlenków siarki i azotu (zawartość siarki i azotu w składzie biomasy „agro”) oraz CO (tworzącego się z powodu utrudnień w dopływie tlenu do paliwa ze względu na zaleganie stopionego popiołu, żużla).

Część doświadczalna

Wykonane badania zostały ukierunkowane na poprawę parametrów ekologicznych paliw wytworzonych z komponentów pochodzących z upraw rolnych i dotyczyły przede wszystkim:

- oceny wpływu różnych innych niż biomasa leśna komponentów paliw biomasowych na wielkość emisji toksycznych składników spalin powstających w trakcie spalania;
- poprawy parametrów ekologicznych paliw biomasowych poprzez wykorzystanie mieszanin komponentów „agro” z mniej problematycznym komponentem pochodzenia leśnego;
- poprawy procesu spalania poprzez zastosowanie modyfikatora procesu spalania.

Jako komponenty paliw z biomasy wykorzystano pozostałości roślin uprawnych (słomę pszenżyta, łuski słonecznika), roślinę z upraw energetycznych (miskant) oraz biomasę pochodzenia leśnego w postaci pozostałości z przemysłu meblarskiego (trociny). Przeprowadzono badania wybranych właściwości fizykochemicznych wyżej wymienionych komponentów. Wyniki wykonanych oznaczeń zawartości wilgoci, zawartości popiołu, ciepła spalania oraz zawartości pierwiastków w próbkach reprezentatywnych komponentów zamieszczono w tabeli 1.

Próbki przeznaczone do badań ze względu na rodzaj paleniska oraz konieczność zapewnienia dużej jednorodności wymagały odpowiedniego przygotowania. Każdy z komponentów (słoma pszenżyta, łuski słonecznika, miskant, trociny) przed przystąpieniem do peletowania zmielono/rozdrobniono w laboratoryjnym młynie nożowym firmy EKO-LAB, następnie odważono komponenty oraz modyfikator procesu spalania (w wybranych próbkach w ilości 1% (m/m)), składniki dokładnie wymieszano. Proces granulacji/peletowania paliw prowadzono w laboratoryjnym urządzeniu peletującym ZLSP-150B firmy Haven Polska Sp. z o.o. z zastosowaniem matrycy o średnicy oczek równej 6 mm. Przygotowano po około 2 kg każdej z badanych próbek komponentów oraz paliw.

Testy spalania próbek peletów wykonano w piecu kominkowym na pelet model AirPell 8 firmy Defro, o nominalnej mocy cieplnej 8 kW. Każdy test prowadzono 30 minut. Analizowano wyniki otrzymane po 5 minutach trwania testów, odrzucając pomiary wykonane w trakcie rozpalania i stabilizacji pracy urządzenia. Średni skład spalin emitowanych w trakcie spalania peletów trocin drzewnych w wyżej wymienionym urządzeniu w przeliczeniu na 13% zawartości tlenu w spalinach wynosi: CO = 170 ppm, NO_x = 33 ppm, OGC = 7 mg/m³.

W przypadku każdej z badanych próbek wykonano pomiary zawartości w spalinach: CO, NO_x oraz OGC. Spaliny przeznaczone do analizy zawartości substancji szkodliwych pobierano z króćców zamontowanych w odcinku pomiarowym łączącym ogrzewacz z przewodem kominowym.

Do analizy składu spalin wykorzystano następujące przyrządy pomiarowe:

- analizator gazu model MRU ECU 3000, pomiary:
 - zgodnie z normą PN EN 14785:2009: CO,
 - zgodnie z normą PN-EN 303-5:2012: NO_x;

Tabela 1. Charakterystyka komponentów paliw zastosowanych do badań

Table 1. Characteristics of fuel components used for the tests

Nazwa oznaczenia, metoda badania	Symbol	Jednostka	TC/19/21 słoma pszenżyta	TC/20/21 miskant	TC/21/21 łuska słonecznika	TC/22/21 trociny
Zawartość wilgoci w próbce analitycznej PN-EN 15414-3:2011	M _{ad}	%	6,70 ±0,40	6,20 ±0,40	7,50 ±0,40	6,70 ±0,40
Zawartość wilgoci całkowitej CEN/TS 15414-1:2010	M _{ar}	%	7,60 ±0,10	11,90 ±0,20	12,60 ±0,20	11,20 ±0,20
Zawartość popiołu PN-EN 15403:2011	A _d	%	5,00 ±0,20	1,40 ±0,10	3,60 ±0,10	0,30 ±0,00
Zawartość popiołu PN-EN 15403:2011	A _{ar}	%	4,70 ±0,20	1,20 ±0,10	3,10 ±0,20	0,30 ±0,00
Zawartość popiołu PN-EN 15403:2011	A _{ad}	%	4,70 ±0,20	1,30 ±0,10	3,30 ±0,10	0,30 ±0,00
Zawartość siarki całkowitej PN-EN 15408:2011	S _{T,ad}	%	0,08 ±0,01	0,05 ±0,01	0,14 ±0,01	0,03 ±0,01
Zawartość siarki całkowitej PN-EN 15408:2011	S _{T,d}	%	0,09 ±0,01	0,05 ±0,01	0,15 ±0,01	0,03 ±0,01
Zawartość siarki całkowitej PN-EN 15408:2011	S _{T,ar}	%	0,08 ±0,01	0,05 ±0,01	0,13 ±0,01	0,03 ±0,01
Ciepło spalania PN-EN 15400:2011	Q _{ad}	kJ/kg	17794 ±285	18252 ±292	18495 ±296	18918 ±303
Ciepło spalania PN-EN 15400:2011	Q _d	kJ/kg	19072 ±324	19458 ±331	19995 ±340	20277 ±345
Wartość opałowa PN-EN 15400:2011	Q _{ar}	kJ/kg	16260 ±341	15731 ±330	16092 ±338	16560 ±348
Zawartość chloru w próbce analitycznej wg PB-37 wyd. 5 z 7.01.2019	Cl _{ad}	%	0,26 ±0,10	0,11 ±0,04	0,07 ±0,03	0,02 ±0,01
Zawartość chloru w próbce analitycznej wg PB-37 wyd. 5 z 7.01.2019	Cl _{ar}	%	0,26 ±0,10	0,10 ±0,04	0,07 ±0,03	0,02 ±0,01
Zawartość węgla pierwiastkowego wg PN-EN 15407:2011	C _{ad}	%	43,20 ±0,90	45,40 ±1,00	46,00 ±1,00	46,70 ±1,00
Zawartość wodoru PN-EN 15407:2011	H _{ad}	%	5,45 ±0,27	5,47 ±0,27	5,22 ±0,26	5,65 ±0,28
Zawartość azotu PN-EN 15407:2011	N _{ad}	%	0,51 ±0,06	0,33 ±0,4	0,85 ±0,07	0,15 ±0,05
Zawartość fluoru PN-EN 15408:2011	F	%(m/m)	0,0015 ±0,0001	0,0004 ±0,0001	0,0005 ±0,0001	0,0004 ±0,0001
Zawartość części lotnych PN-EN 15402:2011	V _{ad}	%	71,20 ±3,80	76,70 ±4,10	68,70 ±3,70	79,30 ±4,30
Zawartość części lotnych PN-EN 15402:2011	V _d	%	76,31 ±5,00	81,77 ±5,30	74,27 ±4,80	84,99 ±5,50
Zawartość części lotnych PN-EN 15402:2011	V _{ar}	%	70,51 ±4,80	72,04 ±4,90	64,91 ±4,40	75,48 ±5,10

Rodzaj badanej próbki: ad – stan analityczny, ar – stan roboczy, d – stan suchy

- analizator gazu model Thermo-FID TG, pomiar:
 - zgodnie z normą PN-EN 303-5:2012: OGC.

Zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 14785:2009 oraz Rozporządzenia Komisji (UE) 2015/1185 z dnia 24 kwietnia 2015 roku w sprawie wykonania dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/125/WE w odniesieniu do wymogów dotyczących miejscowych ogrzewaczy pomieszczeń na paliwo stałe zmierzone wartości substancji w spalinach przeliczono na 13% zawartości tlenu.

Wyniki średnich (z 25-minutowych pomiarów) zawartości toksycznych składników spalin emitowanych w trakcie spalania próbek peletów wytworzonych z poszczególnych komponentów biomasowych, peletów zawierających 50% (m/m) komponentu „agro” oraz 50% (m/m) komponentu „leśnego” bez dodatków

uszlachetniających oraz z 1% (m/m) zawartością modyfikatora spalania (tlenku żelaza(III)) zamieszczono w tabeli 2.

Wielkości średnich emisji NO_x pochodzących z procesu spalania biomasy pochodzenia rolnego mieściły się w zakresie od 38 ppm do 50 ppm i były od kilkunastu do kilkudziesięciu procent wyższe niż w przypadku trocin.

Wartości średnich emisji CO i OGC ze spalania biomasy „agro” były bardzo wysokie i mieściły się w zakresie od 1815 ppm do 16 590 ppm w przypadku CO oraz od 161,1 mg/m³ do 1958,4 mg/m³ w przypadku OGC. Najwyższe wartości emisji zaobserwowano w przypadku łuski słonecznika – okazały się one ponad 4-krotnie wyższe w przypadku CO i 6-krotnie wyższe w przypadku OGC od wartości emisji tych składników otrzymanych w przypadku słomy. Emisja pochodząca ze

Tabela 2. Zawartości wybranych składników spalin emitowanych w procesie spalania peletów
Table 2. Content of the selected flue gas components emitted during the pellet combustion process

Zastosowane paliwo	NO _x	CO	OGC
	[ppm]	[ppm]	[mg/m ³]
Trociny	34,6	79,0	3,6
Miskant	49,6	1815,0	161,1
Słoma	38,4	4030,0	285,8
Łuska	44,8	16 590,0	1958,4
Miskant/trociny (50 : 50)	44,9	2555,0	167,5
Słoma/trociny (50 : 50)	51,4	2031,4	191,8
Łuska/trociny (50 : 50)	54,6	8600,1	367,1
Miskant/trociny (50 : 50) + 1% (m/m) Fe ₂ O ₃	57,3	157,0	4,6
Słoma/trociny (50 : 50) + 1% (m/m) Fe ₂ O ₃	47,0	2148,0	200,1
Łuska/trociny (50 : 50) + 1% (m/m) Fe ₂ O ₃	44,9	4523,0	138,9

spalania słomy była natomiast ponad 2-krotnie wyższa w przypadku CO i ponad 1,5-krotnie wyższa w przypadku OGC niż emisja ze spalania miskantu. Emisje ze spalania trocin były odpowiednio o 2 i 3 rzędy wielkości niższe niż w przypadku biomasy „agro”.

Połączenie biomasy „agro” z „leśną” w przypadku zmieszania miskantu z trocinami nie przyniosło spodziewanej poprawy wielkości emisji CO i OGC, natomiast zmieszanie słomy z trocinami spowodowało prawie 2-krotne obniżenie emisji CO i prawie 1,5-krotne obniżenie OGC, a po zmieszaniu łuski słonecznika z trocinami emisja CO również uległa prawie 2-krotnemu obniżeniu, natomiast emisja OGC zmniejszyła się ponad 5-krotnie.

W przypadku średnich wartości emisji NO_x nie zaobserwowano jednoznacznego wpływu wprowadzenia do składu paliw biomasy leśnej.

Zastosowanie modyfikatora spalania przyczyniło się do ponad 16-krotnego obniżenia emisji CO i ponad 36-krotnego obniżenia emisji OGC w przypadku mieszanki miskantu i trocin, i osiągnięcia parametrów zbliżonych do emisji pochodzącej ze spalania trocin. Zastosowanie modyfikatora spalania w mieszaninie słomy i trocin spowodowało nieznaczne podwyższenie emisji CO i OGC, natomiast w przypadku mieszanki łuski słonecznika i trocin zaobserwowano prawie 2-krotne obniżenie emisji CO oraz ponad 2,5-krotne obniżenie emisji OGC.

Nie stwierdzono korelacji średnich wartości emisji NO_x związanych z zastosowaniem w składach mieszanek modyfikatora spalania.

Zgodnie z Rozporządzeniem Komisji (UE) 2015/1185 z dnia 24 kwietnia 2015 roku w sprawie wykonania dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/125/WE w odniesieniu do wymogów dotyczących ekoprojektu dla miejscowych ogrzewaczy pomieszczeń z zamkniętą komorą spalania

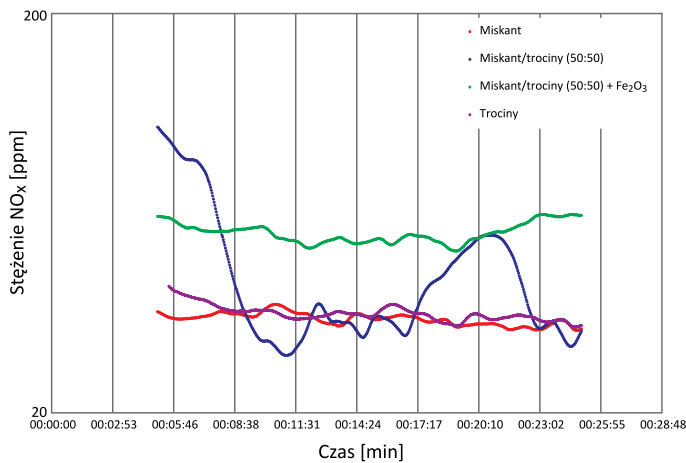
wykorzystujących paliwo stałe inne niż drewno prasowane w formie peletów emisje nie powinny przekraczać poniższych wartości:

- tlenek węgla (CO): 1500 mg/m³ (około 1200 ppm);
- organiczne związki węgla (OGC): 120 mg/m³;
- tlenki azotu (NO_x): 200 mg/m³ (około 97 ppm).

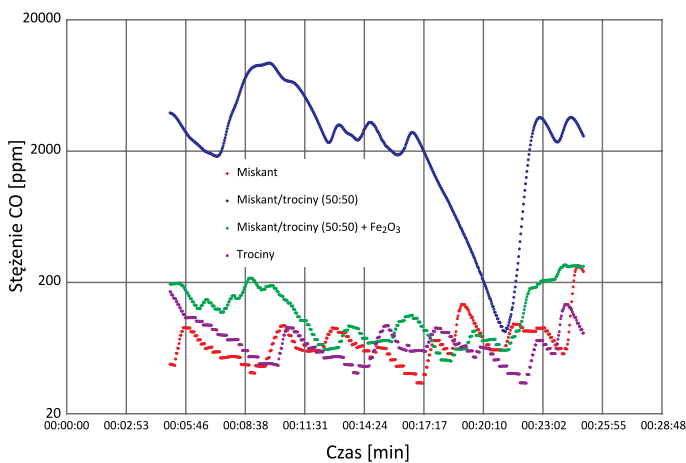
Wszystkie badane mieszanki paliw niezawierające dodatków nie spełniły sformułowanych w wyżej wymienionym rozporządzeniu Komisji (UE) wymagań dotyczących emisji CO i OGC. Zastosowanie tlenku żelaza(III) spowodowało obniżenie emisji CO i OGC do wymaganego poziomu jedynie w przypadku mieszanki miskantu z trocinami.

Zaprezentowanie średnich wartości emisji toksycznych składników spalin miało za zadanie pokazanie sumarycznej emisji z procesu spalania danego rodzaju paliwa oraz ułatwiło porównanie poszczególnych wyników. Średnie wartości emisji nie odzwierciedlają jednak przebiegu procesu spalania, a duże fluktuacje mocno wpływają na średnią wartość danego parametru, dlatego na rysunkach 1–9 zaprezentowano, a następnie omówiono również wyniki pomiarów zawartości NO_x, CO i OGC w spalinach w funkcji czasu.

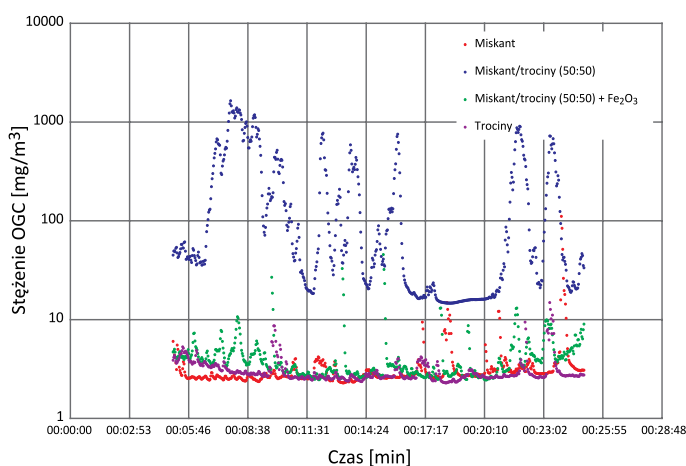
Analizując otrzymane wyniki emisji NO_x pochodzących ze spalania miskantu, stwierdzono, że utrzymywała się ona w trakcie badania (25 minut) na podobnym poziomie (około 37 ppm). Stężenie NO_x w spalinach pochodzących ze spalania mieszanki zawierającej w składzie dodatkowo trociny od 8 minuty do 17 minuty testu było mniej więcej na zbliżonym poziomie. Od 17 minuty stężenie zaczęło dość mocno wzrastać, osiągając maksymalny poziom około 57 ppm, a następnie obniżyło się do wcześniejszego poziomu w ciągu kilku minut. Taka fluktuacja stężenia mogła być spowodowana wahaniami warunków spalania, szczególne temperatury. Po dodaniu modyfikatora spalania proces spalania przebiegał w łagodny, zrównoważony sposób; wartość stężenia NO_x zwiększyła się



Rys. 1. Wyniki dotyczące zawartości NO_x w spalinach pochodzących ze spalania peletów zawierających miskant
Fig. 1. Results of NO_x content in the flue gas from the combustion of pellets containing miscanthus



Rys. 2. Wyniki dotyczące zawartości CO w spalinach pochodzących ze spalania peletów zawierających miskant
Fig. 2. The results of CO content in the flue gases from the combustion of pellets containing miscanthus



Rys. 3. Wyniki dotyczące zawartości OGC w spalinach pochodzących ze spalania peletów zawierających miskant
Fig. 3. Results of OGC content in the flue gas from the combustion of pellets containing miscanthus

jednak do poziomu około 57 ppm, co prawdopodobnie wynikało z osiągnięcia wyższej temperatury procesu spalania.

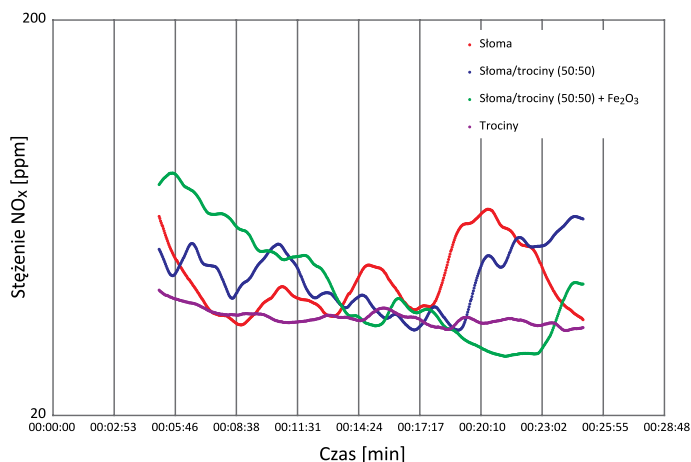
Wyniki emisji CO pochodzącego z procesu spalania miskantu oraz mieszanki miskantu z trocinami zawierającej modyfikator spalania w całym zakresie badania znajdowały się na podobnym poziomie, nie ulegały znacznym wahaniom i mieściły się w zakresie 100–200 ppm. W przypadku mieszanki miskantu z trocinami niezawierającej modyfikatora spalania zaobserwowano znaczne wahania stężenia CO, przy czym maksymalną wartość osiągnęło ono około 8 minuty testu (ponad 9000 ppm), natomiast najniższe wartości obserwowano około 20–22 minuty (niższe niż 100 ppm). Tak ogromne różnice w pomiarach stężenia CO świadczą o wyjątkowo niestabilnym procesie spalania mieszanki miskantu z trocinami. Krytyczny moment procesu spalania, w którym emisja CO wynosiła ponad 9000 ppm, związany był zapewne z brakiem dostatecznej ilości tlenu bądź z nagłą zmianą temperatury procesu.

Przebieg wykresów emisji OGC był ściśle skorelowany z przebiegiem emisji CO. W przypadku OGC obserwowane jest stabilne spalanie ze stosunkowo niską emisją dla miskantu i dla mieszanki miskantu z trocinami zawierającej modyfikator spalania oraz niestabilny przebieg procesu spalania mieszanki miskantu i trocin niezawierającej tlenku żelaza(III).

Wielkość emisji NO_x pochodzących z procesu spalania słomy ulegała znacznym wahaniom, z wyraźną tendencją wzrostową od poziomu około 40 ppm do poziomu prawie 70 ppm. Podobne zjawisko zaobserwowano w przypadku spalania mieszanki słomy z trocinami, przy czym wzrost stężenia NO_x stwierdzono dopiero około 20 minuty testu. Emisja NO_x ze spalania mieszanki słomy z trocinami zawierającej modyfikator spalania osiągała w początkowej fazie testu wysokie wartości (nawet 80 ppm), które jednak obniżały się sukcesywnie do wartości na poziomie około 30–40 ppm. W końcowej fazie testu zaobserwowano ponowny wzrost stężenia do poziomu 45 ppm.

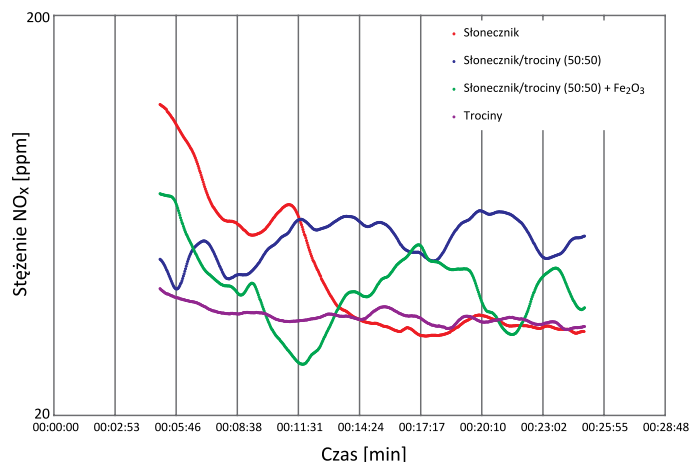
Wyniki pomiarów emisji CO oraz OGC pochodzących z procesu spalania wszystkich paliw zawierających słomę były niestabilne w całym zakresie testu. Zaobserwowano tendencję wzrostową stężenia CO oraz OGC w trakcie testu, natomiast spadkową dla mieszanki słomy z trocinami zawierającej tlenek żelaza.

Wartości stężeń NO_x wyemitowanego w procesie spalania łuski słonecznika po około 12 minutach uległy stabilizacji na niskim poziomie – poniżej 40 ppm. Proces spalania mieszanki zawierającej łuskę słonecznika oraz trociny przebiegał dość niestabilnie, powodując nieznaczne fluktuacje emisji NO_x w całym zakresie testu (od 40 ppm do około 60 ppm). Wprowadzenie do mieszanki łuski słonecznika i trocin modyfikatora spalania nie spowodowało poprawy stabilności procesu, natomiast stężenie NO_x osiągało niższe wartości (od około 30 ppm do około 50 ppm).



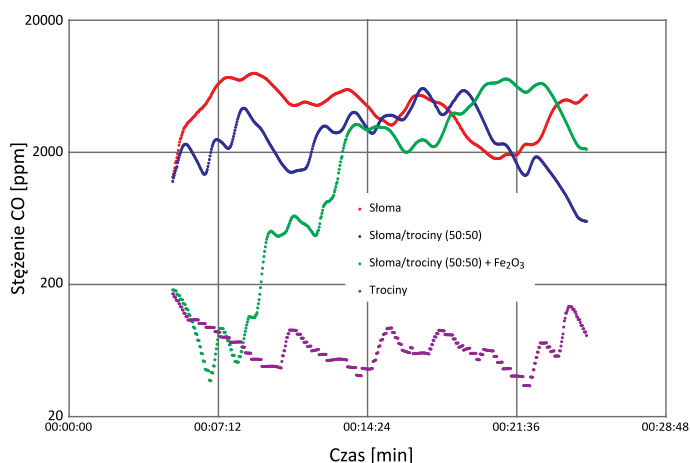
Rys. 4. Wyniki dotyczące zawartości NO_x w spalinach pochodzących ze spalania peletów zawierających słomę pszenżyta

Fig. 4. Results of NO_x content in the flue gas from the combustion of pellets containing triticale straw



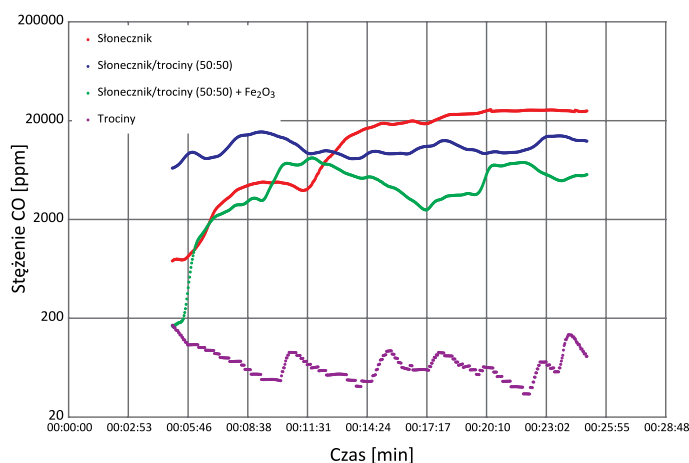
Rys. 7. Wyniki dotyczące zawartości NO_x w spalinach pochodzących ze spalania peletów zawierających łuskę słonecznika

Fig. 7. Results of NO_x content in flue gas from the combustion of pellets containing sunflower husk



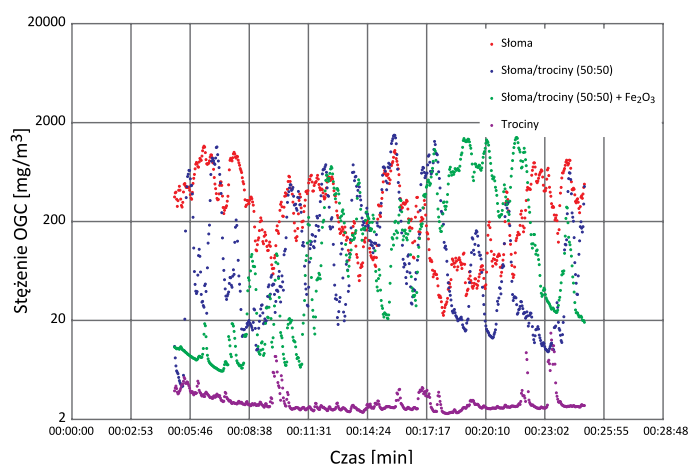
Rys. 5. Wyniki dotyczące zawartości CO w spalinach pochodzących ze spalania peletów zawierających słomę pszenżyta

Fig. 5. The results of the CO content in the flue gases from the combustion of pellets containing triticale straw



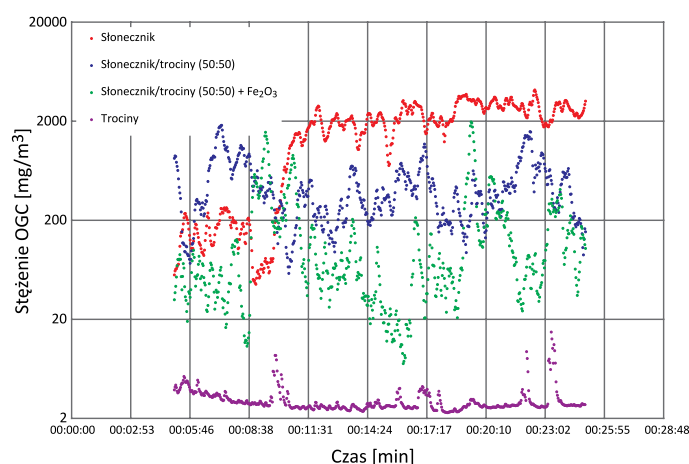
Rys. 8. Wyniki dotyczące zawartości CO w spalinach pochodzących ze spalania peletów zawierających łuskę słonecznika

Fig. 8. The results of CO content in the flue gas from the combustion of pellets containing sunflower husk



Rys. 6. Wyniki dotyczące zawartości OGC w spalinach pochodzących ze spalania peletów zawierających słomę pszenżyta

Fig. 6. Results of OGC content in the flue gas from the combustion of pellets containing triticale straw



Rys. 9. Wyniki dotyczące zawartości OGC w spalinach pochodzących ze spalania peletów zawierających łuskę słonecznika

Fig. 9. Results of OGC content in the flue gas from the combustion of pellets containing sunflower husk

Wartości emisji CO i OGC pochodzących z procesu spalania łuski słonecznika były wprost proporcjonalne do czasu trwania testu. Maksymalne wartości, około 25 000 ppm dla CO i około 4000 ppm dla OGC, obserwowano po około 20 minucie testu. Wielkość emisji świadczy o znacznych trudnościach ze spalaniem tego paliwa. Zastosowanie trocin do komponowania mieszanki paliwowej spowodowało zwiększenie stabilności spalania oraz obniżenie emisji do poziomu około 10 000 ppm w przypadku CO i 200 ppm w przypadku OGC, były to jednak bardzo wysokie wartości emisji. Zastosowanie modyfikatora spalania doprowadziło do dalszego obniżenia emisji CO – do poziomu około 5000 ppm oraz OGC – poniżej 100 ppm.

Wnioski

Paliwa biomasowe otrzymane wyłącznie ze składników pochodzących z upraw rolnych charakteryzowały się znacznie wyższymi poziomami emisji CO i OGC niż paliwo z biomasy leśnej. Wartości emisji CO i OGC pochodzących ze spalania biomasy „agro” były odpowiednio o 2 i 3 rzędy wielkości wyższe niż w przypadku użycia trocin, natomiast wielkość emisji NO_x z biomasy „agro” była wyższa od kilkunastu do kilkudziesięciu procent.

Zadna z badanych mieszanek paliw niezawierających dodatków nie spełniła sformułowanych w wyżej wymienionym rozporządzeniu Komisji (UE) wymagań dotyczących emisji CO i OGC. Zastosowanie tlenku żelaza(III) spowodowało obniżenie emisji CO i OGC do wymaganego poziomu jedynie w przypadku mieszanki miskantu z trocinami.

Poprawa parametrów ekologicznych paliw z biomasy poprzez zastosowanie komponentu pochodzenia leśnego okazała się skuteczna w przypadku słomy i łuski słonecznika i dotyczyła obniżenia średniej emisji CO i OGC. Wprowadzenie do składu paliwa trocin w przypadku miskantu wpłynęło jednak negatywnie na stabilność procesu spalania oraz w niewielkim stopniu poprawiło stabilność procesu spalania paliwa z łuskami słonecznika.

Zastosowanie modyfikatora spalania wpłynęło pozytywnie na wielkość emisji CO i OGC mieszanek paliw zawierających miskant i łuskę słonecznika. Modyfikator stabilizował również przebieg procesu spalania mieszanek z tymi komponentami.

W przypadku wartości emisji NO_x nie zaobserwowano jednoznacznego wpływu na ten parametr ani w przypadku wprowadzenia do składu paliw biomasy leśnej, ani modyfikatora spalania.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Poprawa parametrów ekologicznych paliw stałych wytwarzanych z biomasy odpadowej* – praca INiG – PIB na zlecenie MEiN, nr zlecenia: 0101/TC/2021, nr archiwalny: DK-4100-0089/2021.

Literatura

- Becidan M., Todorovic D., Skreiberg Ø., Khalil R.A., Backman R., Goile F., 2012. Ash related behaviour in staged and non-staged combustion of biomass fuels and fuel mixtures. *Biomass Bioenergy*, 41: 86–93. DOI: 10.1016/j.biombioe.2012.02.005.
- Brunner T., Obernberger I., Scharler R., 2009. Primary measures for low-emission residential wood combustion – comparison of old with optimised modern systems. *Proceedings of the 17th European Biomass Conference & Exhibition*: 1–10.
- Carroll J.P., Finnan J.M., 2015. The use of additives and fuel blending to reduce emissions from the combustion of agricultural fuels in small scale boilers. *Biosyst. Eng.*, 129: 127–133. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2014.10.001.
- Daood S.S., Yelland T.S., Nimmo W., 2017. Selective non-catalytic reduction – Fe-based additive hybrid technology. *Fuel*, 208: 353–362. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.07.019.
- Fagerström J., Näzelius I.-L., Gilbe C., Boström D., Öhman M., Boman C., 2014. Influence of peat ash composition on particle emissions and slag formation in biomass grate co-combustion. *Energy Fuels*, 28: 3403–2411. DOI: 10.1021/ef4023543.
- Fournel S., Palacios J.H., Godbout S., Heitz M., 2015. Effect of additives and fuel blending on emissions and ash-related problems from small-scale combustion of reed canary grass. *Agriculture*, 5: 561–576. DOI: 10.3390/agriculture5030561.
- Gil M.V., Oulego P., Casal M.D., Pevida C., Pis J.J., Rubiera F., 2010. Mechanical durability and combustion characteristics of pellets from biomass blends. *Bioresour. Technol.*, 101: 8859–8867. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.06.062.
- Glarborg P., 2007. Hidden interactions – trace species governing combustion and emissions. *Proc. Combust. Inst.*, 31: 77–98. DOI: 10.1016/j.proci.2006.08.119.
- Khan A.A., de Jong W., Jansens P.J., Spliethoff H., 2009. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Process. Technol.*, 90: 21–50. DOI: 10.1016/j.fuproc.2008.07.012.
- Kortelainen M., Jokiniemi J., Nuutinen I., Torvela T., Lamberg H., Karhunen T., 2015. Ash behaviour and emission formation in a small-scale reciprocating-grate combustion reactor operated with wood chips, reed canary grass and barley straw. *Fuel*, 143: 80–88. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.11.006.
- Lajili M., Limousy L., Jeguirim M., 2014. Physico-chemical properties and thermal degradation characteristics of agropellets from olive mill by-products/sawdust blends. *Fuel Process. Technol.*, 126: 215–221. DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.05.007.
- Lewandowski W.M., Ryms M., Meler P., 2010. Termiczno-chemiczna piroliza do biopaliw ciekłych i gazowych, jako metoda podnoszenia sprawności konwersji energii biomasy. *Nafta-Gaz*, 8: 675–680.
- Mladenović M., Paprika M., Marinković A., 2018. Denitrification techniques for biomass combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82: 3350–3364. DOI: 10.1016/j.rser.2017.10.054.
- Nussbaumer T., 2003. Combustion and co-combustion of biomass: Fundamentals, technologies, and primary measures for emission reduction. *Energy Fuels*, 17: 1510–1521. DOI: 10.1021/ef030031q.
- Obernberger I., Brunner T., Bärnthaler G., 2006. Chemical properties of solid biofuels – significance and impact. *Biomass Bioenergy*, 30: 973–982. DOI: 10.1016/j.biombioe.2006.06.011.
- Obernberger I., Brunner T., Mandl C., Kerschbaum M., Svetlik T., 2017. Strategies and technologies towards zero emission biomass combustion by primary measures. *Energy Procedia*, 120: 681–688. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.07.184.

- Pajdak B., Walawska A., 2016. Zastosowanie modyfikowanych sorbentów sodowych w oczyszczaniu spalin z SO₂ i HCl z elektrowni i elektrociepłowni w świetle polityki energetycznej Unii Europejskiej. *Polityka Energ.*, 19(2): 135–148.
- Rebbling A., Sundberg P., Fagerström J., Carlborg M., Tullin C., Boström D., Öhman M., Boman C., Skoglund N., 2020. Demonstrating Fuel Design To Reduce Particulate Emissions and Control Slagging in Industrial-Scale Grate Combustion of Woody Biomass. *Energy Fuels*, 34: 2574–2583. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b03935.
- Ren Q., Zhao C., Duan L., Chen X., 2011. NO formation during agricultural straw combustion. *Bioresour. Technol.*, 102: 7211–7217. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.04.090.
- Rogowska D., 2021. Wytyczne do modelowania emisji GHG w cyklu życia komponentów paliw z pirolizy biomasy. *Nafta-Gaz*, 8: 561–567. DOI: 10.18668/NG2021.08.07.
- Rokni E., Chi H.H., Levendis Y.A., 2017. In-Furnace Sulfur Capture by Cofiring Coal with Alkali-Based Sorbents. *J. Energy Resour. Technol. Trans.*, 139(4): 042204. DOI: 10.1115/1.4035752.
- Scharler R., Benesch C., Schulze K., Obernberger I., 2011. CFD simulations as efficient tool for the development and optimization of small-scale biomass furnaces and stoves. *19th European Biomass Conference and Exhibition*: 4–12.
- Sharif H.M.A., Mahmood N., Wang S., Hussain I., Hou Y., Yang L., Zhao X., Yang B., 2021. Recent advances in hybrid wet scrubbing techniques for NO_x and SO₂ removal: State of the art and future research. *Chemosphere*, 273: 129695. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.129695.
- Skreiberger A., Skreiberger Ø., Sandquist J., Sørum L., 2011. TGA and macro-TGA characterisation of biomass fuels and fuel mixtures. *Fuel*, 90: 2182–2197. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.02.012.
- Vassilev S.V., Baxter D., Vassileva C.G., 2013. An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part I. Phase-mineral transformations of organic and inorganic matter. *Fuel*, 112: 391–449. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.05.043.
- Vassilev S.V., Baxter D., Vassileva C.G., 2014. An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part II. Ash fusion and ash formation mechanisms of biomass types. *Fuel*, 117 (Part A): 152–183. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.09.024.

Akty prawne i dokumenty normatywne

- PN EN 14785:2009 Ogrzewacze pomieszczeń opalane peletami – Wymagania i metody badań.
- PN-EN 303-5:2012 Kotły grzewcze – Część 5: Kotły grzewcze na paliwa stałe z ręcznym i automatycznym zasypem paliwa o mocy nominalnej do 500 kW – Terminologia, wymagania, badania i oznakowanie.
- CEN/TS 15414-1:2010 Solid recovered fuels – Determination of moisture content using the oven dry method – Part 1: Determination of total moisture by a reference method.
- PN-EN 15403:2011 Stałe paliwa wtórne – Oznaczanie zawartości popiołu.
- PN-EN 15408:2011 Stałe paliwa wtórne – Metody oznaczania zawartości siarki (S), chloru (Cl), fluoru (F) i bromu (Br).
- PN-EN 15400:2011 Stałe paliwa wtórne – Oznaczanie wartości opałowej.
- PN-EN 15407:2011 Stałe paliwa wtórne – Metody oznaczania zawartości węgla (C), wodoru (H) i azotu (N).
- PN-EN 15402:2011 Stałe paliwa wtórne – Oznaczanie zawartości części lotnych.
- PN-EN 14785:2009 Ogrzewacze pomieszczeń opalane peletami – Wymagania i metody badań.
- Rozporządzenia Komisji (UE) 2015/1185 z dnia 24 kwietnia 2015 roku w sprawie wykonania dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/125/WE.



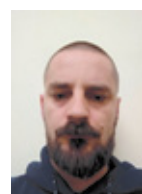
Dr hab. Grażyna ŻAK, prof. INiG – PIB
Kierownik Zakładu Dodatków i Nowych Technologii Chemicznych
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: grazyna.zak@inig.pl



Mgr inż. Robert Wojtowicz
Kierownik Zakładu Użytkowania Paliw
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: robert.wojtowicz@inig.pl



Dr Michał WOJTASIK
Adiunkt w Zakładzie Dodatków i Nowych Technologii Chemicznych
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: michal.wojtasik@inig.pl



Mgr inż. Mateusz RATAJ
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Użytkowania Paliw
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: mateusz.rataj@inig.pl



Mgr inż. Jarosław MARKOWSKI
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Dodatków i Nowych Technologii Chemicznych
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: jaroslaw.markowski@inig.pl



Dr Tadeusz KWIŁOSZ
Adiunkt w Zakładzie Podziemnego Magazynowania Gazu
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: tadeusz.kwilosz@inig.pl