

Poskrobko Sławomir,
Politechnika Białostocka
Wydział Mechaniczny

Łach Jan,
Politechnika Radomska
Wydział Mechaniczny

Król Danuta
Politechnika Śląska
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki

Badanie podstawowych właściwości paliwowych wybranych odpadów przemysłowych i paliw formowanych z odpadów¹⁾

Oznaczenia użyte w artykule

- c – udział gramowy pierwiastka węgla, – lub %;
- cl – udział gramowy pierwiastka chloru, – lub %;
- h – udział gramowy pierwiastka wodoru, – lub %;
- LHV – wartość opałowa paliwa, kJ/kg;
- n – udział gramowy pierwiastka azotu – lub %; liczba pomiarów bądź obliczeń danej właściwości (przyjęto $n = 4$), – ;
- $n_{s, min}^*$ – teoretyczne zapotrzebowanie powietrza, kmol/kg;
- $n_{s, min}^*$ – minimalna jednostkowa ilość spalin wilgotnych, kmol/kg;
- $n_{ss, min}^*$ – minimalna jednostkowa ilość spalin suchych, kmol/kg;
- o^* – udział gramowy pierwiastka tlenu (zamykający bilans udziałów gramowych pierwiastków), – lub %;
- s – udział gramowy pierwiastka siarki, – lub %;
- w – wilgotność całkowita, tj. suma wilgotności powietrzno-suchej i wilgotności higroskopijnej, kg H₂O/kg biomasy w stanie roboczym, – lub w %;
- \bar{x} – średnia arytmetyczna zmierzonych bądź obliczonych wartości poszczególnych właściwości;
- x_i – zmierzone bądź obliczone wartości poszczególnych właściwości ($i = 1, 2, \dots, n$).
- $n_{s, min}^*$ – objętość teoretycznego zapotrzebowania powietrza, m_n³/kg;
- $V_{s, min}^*$ – objętość minimalnej jednostkowej ilości spalin wilgotnych, m_n³/kg;
- $V_{ss, min}^*$ – objętość minimalnej jednostkowej ilości spalin suchych, m_n³/kg.

SYMBOLE GRECKIE

- α – błąd średni kwadratowy średniej arytmetycznej \bar{x} , odchylenie wartości średniej \bar{x} , niepewność pomiaru; odchylenie wartości średniej, niepewność pomiaru;
- σ – odchylenie standardowe (błąd standardowy);
- (Ψ) – udział molowy składnika Ψ w spalinach wilgotnych, – ;
- $[\Psi]$ – udział molowy składnika Ψ w spalinach suchych, –.

INDEKSY GÓRNE

- daf – wielkość odniesiona do masy suchej bezpopiołowej paliwa.

¹⁾ Omawiana praca została wykonana w ramach realizacji projektu badawczego rozwojowego R06 018 02 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego ze środków przeznaczonych na naukę.

W [1, 2] przedstawiono wyniki badań podstawowych właściwości paliwowych takiej biomasy pochodzenia roślinnego, jak: stoma, ziarna zbóż i rośliny energetyczne o nazwie cukro-sorgo. Do tego rodzaju biomasy, wykorzystywanej bądź przewidywanej do wykorzystania na potrzeby energetyki komunalnej i zawodowej, zalicza się także odpady organiczne powstające w rolnictwie i przemyśle rolno-spożywczym. Badaniom poddaje się takie odpady poprodukcyjne, jak: poekstrakcyjna śruta rzepakowa, będąca odpadem w przemyśle tłuszczowym, i stała pozostałość po produkcji mączki ziemniaczanej, stanowiąca odpad w przemyśle spożywczym. Do zwiększenia udziału odnawialnych źródeł energii w bilansie paliwowo-energetycznym może się także przyczynić wykorzystanie paliw formowanych z odpadów. W związku z tym do badań włączono i takie wtórne paliwa stałe, jak: PAS'r (Paliwo Alternatywne Stałe – rozdrobnione), PAS'i (Paliwo Alternatywne Stałe – impregnowane), Ecomat, a także pewien kompozyt węgla z biomasą. Przyspieszenie tempa wykorzystania odnawialnych źródeł energii to nie tylko wkład w zrównoważony rozwój kraju, ale i zarazem reakcja na zagrożenia ekologiczne, przekładające się na zmiany klimatyczne. Natomiast ekonomicznie i technicznie uzasadniony odzysk substancji palnych z odpadów przemysłowych i komunalnych oraz ich przetwarzanie w paliwa formowane, spełniające określone normy techniczne gwarantujące ich zbywalność, sprzyja i tak koniecznemu ograniczeniu zawartości substancji organicznych na składowiskach, a tym samym umożliwia – w połączeniu z realnym i rzetelnym odzyskiem substancji nieorganicznych – pożądaną racjonalizację gospodarki odpadami [3].

Należy odnotować, że coraz wyraźniej artykułuje się ewentualność wykorzystania gruntów rolniczych na cele niezwiązane z produkcją żywności, a w szczególności na produkcję biopaliw na potrzeby energetyki i transportu [4]. Wydaje się, że już wkrótce może dojść do znaczącego ograniczenia produkcji roślinnej, która prawdopodobnie nie zapewni gospodarstwu rolnym takich przychodów, które mogą się stać ich udziałem w przypadku podjęcia współpracy z sektorem paliwowo-energetycznym, jako że wciąż będą rosły ceny za energię elektryczną i ciepło, a znaczące zmniejszenie zużycia nośników energii jest jeszcze mało realne. Na różne złożone aspekty tego stanu rzeczy wskazano także w [1, 2].

Faktem jest np., że w kraju ma się do czynienia ze wzrostem areалу uprawy rzepaku i z coraz wyższymi jego plonami [5], co prawdopodobnie umożliwi przeznaczenie znacznych ilości makuchu i śruty rzepakowej na potrzeby energetyki komunalnej i zawodowej, jako że ich rosnąca podaż nie będzie mogła być wchłonięta przez rolnictwo. Nadwyżka makuchu i śruty rzepakowej na rynku może być nawet znacząca. Autorom znane są przypadki poważnych trudności z ich zbytem. Podobnie rzecz się ma z kukurydzą. Kluczową sprawą będzie jednak cena tych rodzajów biomasy. W [5] zwraca się także uwagę na duże, jeszcze niewykorzystane źródło biomasy w polskim rolnictwie, jakim są zanieczyszczenia nasion rzepaku o stosunkowo dużej wartości opałowej, które aktualnie nie są zagospodarowane i stanowią poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego.

Istnieją też duże ilości, wciąż deponowanych na składowiskach odpadów, takiej stałej biomasy odpadowej jak wycierka (pulpa) ziemniaczana, stanowiącej odpad z produkcji skrobi

i mączki ziemniaczanej, który mógłby być nawet potencjalnym paliwem autonomicznym bądź też komponentem morfologicznym paliw formowanych z odpadów. Wycierka ziemniaczana nie cieszy się na ogół zainteresowaniem hodowców zwierząt, ponieważ ma niską wartość pokarmową. W zasadzie nie zawiera bowiem białka i tłuszczu, a tylko włókno i nieco skrobi [6]. Wszystkie potencjalne zastosowania pulpy ziemniaczanej wymagają jej odwodnienia, które jest procesem nader energochłonnym. Tylko w *Przedsiębiorstwie Przemysłu Spożywczego PEPEES* w Łomży powstaje rocznie od 15 do 20 tysięcy Mg wycierki ziemniaczanej [7], co świadczy o skali problemu.

Wytwarzanie takich paliw formowanych, jak: PAS'r, PAS'i oraz Ecomat umożliwia zaś zagospodarowanie wielu substancji odpadowych, w tym frakcji palnej zarówno odpadów przemysłowych jak i komunalnych oraz komunalno-podobnych, i odzysk energii w instalacjach spalania lub współspalania. Jeśli chodzi o różne kompozyty węgla z biomasą, to ich wytwarzanie umożliwi np. zagospodarowanie mułów węglowych, a przy tym jest ukierunkowane na istotne ograniczenie emisji CO₂ i produkcję tzw. zielonej energii. Pozyskiwanie i przetwarzanie substancji palnej z odpadów do postaci paliw formowanych stanowi jeden z zasadniczych elementów racjonalnej gospodarki odpadami.

Wskazane jest więc podjęcie badań podstawowych właściwości paliwowych (zawartości wilgoci, składu pierwiastkowego, zawartości części palnych i niepalnych) wymienionej powyżej biomasy odpadowej i paliw formowanych z odpadów. Wpisują się one bowiem w poszukiwanie nowych źródeł i nowych technologii wytwarzania energii.

Badane substancje palne

Śruta poekstrakcyjna rzepakowa jest końcowym odpadem powstającym podczas produkcji oleju z rozdrobnionych i kondycjonowanych nasion rzepaku przy użyciu rozpuszczalników organicznych, usuwanych następnie w procesie ogrzewania. Odpad ten zawiera tylko od 1 do 3% tłuszczu, a więc jest uboższy od wyłtoków, które zawierają go jeszcze od 8 do 12%. Jest to w zasadzie główna różnica między tymi dwoma odpadami. Zawartość białka ogólnego w śrucie rzepakowej, wynosząca od 33 do 37% (podaje się często 36,5%), jest wyższa niż w wyłtokach (32–33%), ale niższa od jego zawartości w poekstrakcyjnej śrucie sojowej, kształtującej się na poziomie 44%. Uzasadnia to wykorzystywanie wyłtoków jako paszy dla zwierząt. Analogicznie może być zagospodarowana i śruta poekstrakcyjna. W porównaniu ze śrutą sojową zawiera ona więcej takich pierwiastków, jak: Ca, P, Fe, Mn, Se i Mg. W związku z oczekiwanym wzrostem areálu uprawy rzepaku i jego plonów [5], śruta poekstrakcyjna rzepakowa może także stanowić dobry komponent do produkcji paliw formowanych z odpadów, bądź też być wykorzystana jako substancja palna do autonomicznego przekształcania termicznego. Jej wilgotność wynosi do około 12%. Ten materiał badawczy pochodził z *Zakładów Tłuszczowych* w Warszawie.

Natomiast odpad z produkcji skrobi i mączki ziemniaczanej – wycierki był w postaci zbrylonej, o twardych ziarnach o wielkości poniżej 15x20 mm. Odpad ten – rozpatrywany jako potencjalne paliwo – jest w zasadzie osadem ściekowym, uzyskanym po

odwodnieniu zawieszonych ścieków organicznych, powstających w procesie technologicznym przetwórstwa ziemniaków. Materiał badawczy pochodził z *Przedsiębiorstwa Przemysłu Spożywczego PEPEES S.A.* w Łomży.

Kolejnymi badanymi substancjami palnymi były paliwa formowane z odpadów przemysłowych, produkowane w firmie *SITA* w Chorzowie, należącej do koncernu *SITA SUEZ*. Paliwa te, tj. PAS'r i PAS'i, formowane są dla potrzeb cementowni.

Paliwo PAS'r jest wytwarzane przez rozdrobnienie do odpowiedniej granulacji takich odpadów, jak: papier, tektura, folie, szmaty, tekstylia, opakowania plastikowe, taśmy, kable, czyściwo czy opony. Odpady te mogą być zanieczyszczone olejami, tłuszczami, smarami, farbami itp. Nadmienimy, że w charakterze komponentów stosuje się: odzież skonfiskowaną przez celników, tworzywa sztuczne, papiery i tektury zanieczyszczone rozpuszczalnikami i ropopochodnymi, filtry olejowe, przeterminowaną żywność, opakowania z tworzyw sztucznych zanieczyszczone pestycydami i detergentami, odpady gumowe (w małych ilościach, maksymalnie do 5%), odpady wielkogabarytowe (wersalki, fotele itp.). Wg danych wytwórcy, PAS'r charakteryzuje się zmiennymi – w zależności od wymagań odbiorcy – właściwościami paliwowymi, fizycznymi i chemicznymi. Rzutuje to na szeroki zakres zmian m. in. wartości opałowej (od 10 do 15, a nawet 20 MJ/kg masy roboczej).

Natomiast paliwo PAS'i jest tworzone na bazie odpadów trocinowych pochodzących z zakładów meblarskich bądź pyłu tytoniowego, na które nanosi się płynne lub półpłynne odpady niebezpieczne. Pył trocinowy lub tytoniowy (w ilości od 30 do 45%) – stanowiący osnowę dla szlamów z czyszczenia zbiorników z substancjami ropopochodnymi i szlamów poszlifierskich (w ilości poniżej 5%) – jest wymieszany z: (a) rozdrobnionymi odpadami opakowaniowymi po farbach, lakierach, emulsjach olejowych i rozpuszczalnikach oraz przeterminowanych chemikaliach; (b) pyłami poszlifierskimi, polietylenowymi i polipropylenowymi, a także innymi odpadami opakowaniowymi: papierowymi i z tworzyw sztucznych.

Te paliwa formowane z odpadów, zwane też paliwami alternatywnymi bądź wtórnymi, znajdują zastosowanie w przemyśle cementowym jako substytut paliwa konwencjonalnego, umożliwiając zmniejszenie energochłonności produkcji cementu, wiążącej się głównie z wypalaniem klinkieru [8]. Muszą więc charakteryzować się określonymi właściwościami typowymi dla paliw, które – jak wyżej wspomniano – są zwykle narzucone przez ich odbiorcę. Jak podaje się w [9], koncern *Lafarge Cement Polska* stosuje np. paliwa formowane z odpadów o wartości opałowej $LHV > 14$ MJ/kg, udziale gramowym chloru $cl < 0,002$, udziale gramowym siarki $s < 0,025$ i szeregu innych właściwościach czyniących zadość wymogom technologicznym, ekonomicznym i ekologicznym.

Paliwo Ecomat to zaś wyseparowana i odpowiednio przetworzona frakcja palna odpadów komunalnych i komunalno-podobnych (jak np.: tworzywa sztuczne, papier i tektura, drewno, tekstylia i mieszane odpady spożywcze), nie podlegająca recyklingowi materiałowemu, o określonych właściwościach fizykochemicznych, tj.: zawartości wody całkowitej, części palnych i niepalnych, metali ciężkich i alkalicznych, chloru, gęstości nasypowej, wartości opałowej itd.), które określają niemieckie

normy DIN czy przepisy ISO (International Organization for Standardization). Ostatnio paliwa formowane klasyfikuje się zgodnie z systemem klasyfikacji SRF (Solid Recovered Fuel) opracowanym przez Europejski Komitet Normalizacji [10,11]. System ten klasyfikuje paliwo Ecomat i inne paliwa z odpadów komunalnych jako „stałe paliwo wytwarzane z odpadów innych niż niebezpieczne, wykorzystywane dla odzysku energii w instalacjach spalania lub współspalania oraz spełniające wymagania klasyfikacji i specyfikacji podane w GEN/ TS 15359”.

Wreszcie, kompozyt węgla z biomasą w formie brykietów jest mieszaniną węgla kamiennego (w postaci drobnych frakcji podziarna) z kopalni *Janina* w Libiążu i biomasy, której udział w paliwie wynosi około 20%, a stanowią ją w większości zrębki i odpady zieleni komunalnej. Brykiety formowane są pod ciśnieniem około 200 atm, przy czym lepszemu organicznemu jest skrobia. W paliwie tym nie stosuje się składników bitumicznych.

Wymienione materiały badawcze analizowano z uwagi fakt, iż są to substancje odpadowe, stanowiące balast, który – w przypadku braku możliwości wykorzystania gospodarczego – należałoby unieszkodliwić. Możliwość zastosowania tych odpadów jako paliw daje szansę odzysku energii np. w przemyśle cementowym (paliwa PAS'r i PAS'i) czy też w energetyce komunalnej (kompozyt węgla z biomasą, biomasa – odpad mączki ziemniaczanej, poekstrakcyjna śruta rzepakowa). Wykorzystanie wymienionych paliw z biomasy bądź z udziałem biomasy stwarza szansę uzyskania „zielonych certyfikatów”.

Wytuszczone względy, a także powiększający się deficyt biomasy leśnej na rynku paliw odnawialnych, skłaniają do doskonalenia rozpoznania właściwości paliwowych biomasy nieleśnej, w tym np.: (a) odpadów organicznych z produkcji rolnej, przemysłu tłuszczowego i spożywczego; (b) paliw formowanych z odpadów przemysłowych i komunalnych; (c) różnych kompozytów biomasy z węglem.

Wiadomo, że wszystkie paliwa powinny odznaczać się takimi powtarzalnymi cechami charakterystycznymi dla paliw, jak:

- odpowiednio wysoką kalorycznością, tj. dużym udziałem gramowym węgla i wodoru;
- możliwie niskimi udziałami gramowymi pierwiastków agresywnych (chloru, fluoru, bromu, siarki, itp.) oraz metali ciężkich (chromu, ołowiu, rtęci, cynku, chromu, manganu, niklu, arsenu, itp.) i alkalicznych;
- możliwie małą zawartością popiołu (nie utrudniającą zapłonu i nie prowadzącą do przerwania płomienia w palenisku) i o odpowiednim składzie chemicznym (mającym wpływ na tzw. temperatury jego topliwości, a więc na skalę trudności związanych z żuźłowaniem komory paleniskowej);
- niewielką zawartością wilgoci higroskopijnej redukującej – analogicznie jak popiół – udział gramowy substancji palnych;
- odpowiednio dużym ciężarem nasypowym;
- małą emisją toksycznych produktów gazowych [3].

Rynek paliw oczekuje na podaż niskoemisyjnych paliw wtórnych o dużej kaloryczności, które w coraz większym stopniu powinny zastępować paliwa kopalne bądź też być z nimi współspalane. Stosunkowo obszerne wyniki badań właściwości paliwowych różnych materiałów, w tym biomasy, można znaleźć np. w [12 – 14]. Są one także przytaczane w pracach poświęconych np. konstrukcji korelacji empirycznych do obliczania właściwości

kalorycznych potencjalnych biopaliw na podstawie ich składu pierwiastkowego [15 – 17]. Istnieją także ogólnie dostępne bazy danych dotyczących właściwości paliwowych, które dla biomasy można znaleźć np. w [18, 19]. Otwartą kwestią jest jednak powtarzalność wyników, zależnych od szeregu czynników, w tym także o charakterze losowym. Dotyczy to zresztą wszystkich materiałów niejednorodnych, a w szczególności biomasy i paliw formowanych z komponentów o różnych udziałach masowych, różnym rozdrobnieniu i homogenizacji oraz różnych indywidualnych właściwościach paliwowych. Uzasadnione wydaje się więc dążenie do dysponowania własnymi danymi doświadczalnymi, które stanowiło inspirację dla podjęcia badań, których wyniki przedstawia się w niniejszym artykule.

Wyniki badań doświadczalnych

Reprezentatywne próbki laboratoryjne badanych materiałów pobrano zgodnie z ogólnie przyjętymi procedurami poboru prób stałych. Część z nich wysuszono do stałej masy w temperaturze 105°C. Zawartość wilgoci w oznaczano metodą wagową (suszkarkową), przy czym masę próbki określano z dokładnością do 0,001 g. Oznaczenia wykonano zgodnie z Polskimi Normami – PN-EN ISO 9029:2005 i PN-Z – 15008 – 02:1993. Jeśli zaś chodzi o tzw. częściową analizę elementarną, to takie pierwiastki, jak: węgiel, wodór, azot i siarkę oznaczano za pomocą analizatora ele-

mentarnego CHNS model 2400 seria II firmy *Perkin Elmer*, a chlor oznaczano zgodnie z normą PN-ISO 587/2000. Natomiast udział gramowy tlenu dopełnia sumę udziałów gramowych do jedności. W celu wyeliminowania błędów grubych (omyłek), każdy pomiar powtarzano czterokrotnie.

Rezultaty badań i analizy statystycznej przypadkowych błędów pomiarów przedstawiono w tabelach od 1 do 4.

Za wartość najbardziej zbliżoną do wartości prawdziwej mierzonej wielkości fizycznej przyjmowano średnią arytmetyczną wszystkich pomiarów (a więc np. \bar{w}), aczkolwiek liczba pomiarów nie była zbyt duża ($n = 4$). Błąd średni kwadratowy pojedynczego pomiaru σ , czyli błąd standardowy (lub odchylenie standardowe), był więc każdorazowo obliczany tak, jak to pokazano w tabeli 1 dla przypadku pomiarów zawartości wilgoci w . Jak wiadomo, stanowi on ocenę błędu przypadkowego pojedynczego pomiaru z serii wykonanych pomiarów. Natomiast błąd średni kwadratowy (standardowy) średniej arytmetycznej α był też zawsze liczony tak, jak w tejże tabeli. Wartość wyniku każdego pomiaru powinna więc być podawana w postaci $x = \bar{x} \pm \alpha$ (a więc np. $w = \bar{w} \pm \alpha$).

Tabela 1 zawiera wyniki badań i analizy statystycznej przypadkowych błędów pomiarów wilgotności w [%]. Zawartość wilgoci istotnie rzutuje na właściwości kaloryczne paliwa, skalę problemów związanych z jego składowaniem, transportem i podawaniem do komory spalania, ilość powstających spalin, wielkość straty wylotowej i sprawność paleniska.

Tabela 1

Wyniki badań i analizy statystycznej przypadkowych błędów pomiarów wilgotności, %

Charakterystyczne wielkości analizy statystycznej wyników pomiarów	Rodzaj biomasy roślinnej					
	śruta rzepakowa	odpad mączki ziemniaczanej	paliwo PAS'r	paliwo PAS'i	kompozyt węgla z biomasą	paliwo Ecomat
$\bar{w} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n w_i$	8,76	9,54	5,74	16,34	11,83	20,91
Mediana	8,7000	9,7100	5,8300	16,4000	11,8400	20,8500
$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{w} - w_i)^2}{n-1}}$	0,1531	0,5935	0,4912	0,3881	0,3801	0,2991
$\alpha = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$	0,0884	0,3427	0,2836	0,2241	0,2194	0,1727

Tabela 2

Skład pierwiastkowy badanych materiałów (średnie udziały gramowe pierwiastków) odniesiony do masy suchej bezpopiołowej i błąd średni kwadratowy (standardowy) średniej arytmetycznej α

Rodzaj materiału	Udziały gramowe poszczególnych pierwiastków, %					
	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S^{daf}	Cl^{daf}	$(O)^{daf}$
Śruta rzepakowa	49,30	6,96	6,76	1,38	0,01	35,59
	0,3878	0,1155	0,1152	0,0458	0,0005	0,4385
Odpad mączki ziemniaczanej	43,35	7,31	1,205	1,094	0,0055	47,0355
	0,3705	0,1210	0,0416	0,0394	0,0005	0,5024
Paliwo PAS'r	67,80	7,60	3,55	1,26	0,52	19,27
	0,4127	0,2324	0,1803	0,0651	0,0300	0,2703
Paliwo PAS'i	79,50	7,35	5,06	0,48	0,36	7,25
	0,2106	0,0728	0,0702	0,0306	0,0265	0,0451
Kompozyt węgla z biomasą	81,48	6,54	1,75	0,78	0,03	9,45
	0,2418	0,0608	0,0513	0,0404	0,0006	0,0569
Paliwo Ecomat	49,00	4,90	1,60	0,40	0,70	43,40
	0,2530	0,0950	0,0529	0,0404	0,0702	0,4620

Skład pierwiastkowy badanych materiałów (średnie udziały gramowe pierwiastków) odniesiony do masy bezpopiołowej roboczej

Rodzaj materiału	Udziały gramowe poszczególnych pierwiastków, %						
	w	c	h	n	d	d	o'
Śruta rzepakowa	8,76	44,98	6,35	6,17	1,26	0,01	32,47
		45,31	6,40	6,22	1,27	0,01	32,03
Odpad mączki ziemniaczanej	9,54	39,21	6,61	1,09	0,90	0,005	42,645
		39,57	6,66	1,11	0,91	0,006	42,204
Paliwo PAS'r	5,74	63,23	7,16	3,35	1,19	0,49	18,84
		63,43	7,19	3,36	1,20	0,49	18,59
Paliwo PAS'i	16,34	66,51	6,15	4,23	0,40	0,30	6,07
		68,33	6,32	4,35	0,41	0,31	3,94
Kompozyt węgla z biomasa	11,83	71,84	5,77	1,54	0,69	0,0265	8,3035
		72,86	5,85	1,57	0,70	0,0300	7,1600
Paliwo Ecomat	20,91	38,35	3,875	1,265	0,316	0,554	34,33
		40,53	4,05	1,32	0,33	0,58	32,28

W tabeli 2 zamieszczono wyniki pomiarów składu elementarnej substancji palnej, tj. średnie udziały gramowe poszczególnych pierwiastków (c^{daf} , h^{daf} , s^{daf} , n^{daf} , c^{daf}) odniesione do masy suchej bezpopiołowej. Prezentację wyników analizy statystycznej błędów pomiarów ograniczono tym razem do błędu średniego kwadratowego (standardowego) średniej arytmetycznej. Podobnie, jak w przypadku pomiaru zawartości wilgoci, każde oznaczenie powtarzano czterokrotnie.

Tabela 3 zawiera skład pierwiastkowy poszczególnych materiałów odniesiony do masy bezpopiołowej roboczej. Wytułszonym drukiem podano wartości zmierzone, a normalnym – wartości obliczone na podstawie danych zawartych w dwóch poprzednich tabelach z wykorzystaniem tzw. mnożników przeliczeniowych składu paliwa w odniesieniu do różnych mas. Niewielkie różnice mają swoje źródło w tym, że małe odważki analityczne tracą część wilgoci bądź ją absorbują przed wykonaniem badania, co przekłada się na nieco zawyżone bądź zaniżone wartości mierzonych

udziałów gramowych. Zwykle więc oznaczenia wykonuje się dla masy suchej, a później przelicza się je na masę wilgotną. Z tego też względu, w tabeli 3 pominięto wyniki analizy statystycznej błędów pomiarów.

Zawartość części palnych i niepalnych w materiale zarówno pozbawionym wody całkowitej (przemijającej i higroskopijnej) jak i surowym podano w tabeli 4. Oznaczenia te wykonano zgodnie z Polską Normą – PN-Z-15008-03:1993. W przypadku pomiarów odniesionych do masy suchej przedstawiono także odpowiednie wartości α . Jeśli chodzi o masę roboczą, to podano – analogicznie jak w tabeli 3 – zarówno zmierzone (druk wytłuszczony) jak i obliczone zawartości części palnych i niepalnych.

Tabele 5 i 6 zawierają wybrane wyniki stechiometrycznych obliczeń całkowitego i zupełnego spalania 1 kg poszczególnych paliw formowanych z odpadów i biopaliw w stanie roboczym. Obejmują one zapotrzebowanie powietrza do spalania, ilość, objętość i skład spalin suchych i wilgotnych. Znaczenie tych wyników wynika z faktu, że w spalinach dominują takie produkty gazowe spalania, jak: CO_2 , SO_2 , H_2O oraz N_2 i O_2 z powietrza doprowadzanego do spalania. Inne substancje, będące produktami niecałkowitego czy niezupełnego spalania, występują przeważnie w ilościach śladowych i nie wpływają znacząco na bilans pierwiastków. Ponadto, ich zawartość w spalinach jest na ogół mniejsza od błędów danych wejściowych do obliczeń, np. składu pierwiastkowego paliwa [20].

Uwagi końcowe

W artykule dokonano porównania właściwości paliwowych substancji palnych, tj. paliw formowanych z odpadów przemysłowych i komunalnych (PAS'r, PAS'i, Ecomat, kompozytu węgla z biomasa) oraz biomasy stanowiącej odpad w produkcji skrobi i mączki ziemniaczanej (tj. wycierki ziemniaczanej) czy poekstrakcyjnej śruty rzepakowej. Przedstawione właściwości obejmują wyznaczone eksperymentalnie wartości: wilgotności, udziałów gramowych poszczególnych pierwiastków (c , h , s , cl , n , o) w sub-

Tabela 4
Zawartość części palnych (FP) i niepalnych (N_FP) w odniesieniu zarówno do masy suchej jak i roboczej paliwa, %

Rodzaj materiału	Masa sucha		Masa robocza	
	FP	N_FP	FP	N_FP
Śruta rzepakowa	92,95	7,05	84,81	15,19
	0,9467		85,47	14,53
Odpad mączki ziemniaczanej	93,14	6,86	84,25	15,75
	0,0356		85,50	14,50
Paliwo PAS'r	82,80	17,20	78,05	21,95
	0,4622		78,31	21,69
Paliwo PAS'i	83,02	16,98	69,45	31,55
	0,9067		71,35	28,65
Kompozyt węgla z biomasa	84,72	15,28	74,70	25,30
	0,4756		75,76	24,24
Paliwo Ecomat	88,70	11,30	70,15	29,85
	0,1467		73,36	26,64

Wyniki obliczeń stechiometrycznych przy spalaniu zupełnym i całkowitym 1 kg danej substancji w stanie roboczym

Wielkość fizyczna	Miano	Śruta rzepakowa	Odpad mączki ziemniaczanej	Paliwo PAS'r	Paliwo PAS'i	Kompozyt węgla z biomasą	Paliwo Ecomat
$n_{a,min}$	kmol/kg	0,2110	0,1775	0,2754	0,3261	0,3290	0,1673
$V_{a,min}$	M ³ _n /kg	4,7309	3,9800	6,1750	7,3120	7,3753	3,7520
$N''_{s,min}$	kmol/kg	0,2399	0,2088	0,2973	0,3448	0,3458	0,1909
$V''_{s,min}$	M ³ _n /kg	5,37910	4,68040	6,66540	7,73147	7,75393	4,28006
$N''_{ss,min}$	kmol/kg	0,2078	0,1748	0,2659	0,3144	0,3181	0,1692
$V''_{ss,min}$	M ³ _n /kg	4,65865	3,91792	5,96063	7,04790	7,13282	3,79385

Tabela 6
Skład spalin wilgotnych i suchych ($\lambda=1$)

Wielkość fizyczna	Składnik	Śruta rzepakowa	Odpad mączki ziemniaczanej	Paliwo PAS'r	Paliwo PAS'i	Kompozyt węgla z biomasą	Paliwo Ecomat
Spaliny wilgotne	(CO ₂)	0,1591	0,1612	0,1574	0,1595	0,1663	0,1897
	(SO ₂)	0,00167	0,00153	0,00110	0,00036	0,00060	0,00058
	(N ₂)	0,70416	0,67370	0,73540	0,75149	0,75295	0,69518
	(HCl)	0,00109	0,00069	0,00041	0,00024	0,00002	0,00092
	(H ₂ O)	0,13394	0,16291	0,10573	0,08841	0,08010	0,11360
Spaliny suche	[CO ₂]	0,18376	0,19254	0,17596	0,17496	0,18081	0,21404
	[SO ₂]	0,00193	0,00182	0,00123	0,00040	0,00065	0,00066
	[N ₂]	0,81305	0,80481	0,82236	0,82437	0,81852	0,78427
	[HCl]	0,00126	0,00083	0,00046	0,00027	0,00002	0,00103

stacji palnej oraz zawartość części palnych i niepalnych. Wyniki zamieszczone w tabelach 2 i 4 dowodzą, iż największym błędem obarczone są wyniki analiz paliw formowanych z odpadów. Jest to efekt przede wszystkim dużej niejednorodności tych materiałów, która przekłada się na istotne trudności związane z pobraniem i przygotowaniem reprezentatywnych, homogenicznych próbek analitycznych do badań laboratoryjnych. Problemy te dotyczą zarówno wyznaczania wilgotności, składu pierwiastkowego jak i zawartości części palnych i niepalnych.

Z przeprowadzonych badań składu elementarnego substancji palnej biomasy i paliw formowanych z odpadów wynika, iż paliwa formowane: PAS'r, PAS'i i kompozyt węgla z biomasą zawierają wysokie udziały węgla pierwiastkowego od 67,8 do 81,48% w suchej masie bezpopiołowej, co świadczy o możliwości ich efektywnego spalania. Niskie udziały pierwiastka tlenu (7,25%_{sm} – PAS'i, 19,27%_{sm} – PAS'r, 9,45%_{sm} – kompozyt węgla i biomasy) rekomendują te materiały do tzw. paliw starych, konwencjonalnych, jak np. węgiel kamienny.

Można więc sądzić, iż paliwa te mogą być stosowane w procesach generatorowych do wytwarzania kalorycznych gazów syntezowych, których główne składniki palne, to: CO i H₂. Jeśli proces generatorowy będzie przebiegał z udziałem pary wodnej jako substratu, to udziały tych produktów wyraźnie się zwiększą, co istotnie wpłynie na efektywność procesu. W szczególności dotyczy to takich paliw, jak: PAS'i i kompozyt węgla z biomasą, a to ze względu na stosunkowo niskie udziały pierwiastka siarki (0,48%_{sm} – PAS'i, 0,78%_{sm} – kompozyt).

W procesie spalania czy zgazowania paliw: PAS'r i PAS'i wskazany jest zaś dodatek związków metali alkalicznych, a to ze względu na wysokie udziały gramowe chloru w tych paliwach

(PAS'r – 0,52%_{sm}, PAS'i – 0,32%_{sm}). Należy odnotować, iż zabieg alkalizacji w niewielkim stopniu może wpłynąć na ich właściwości paliwowe, jako że charakteryzują się one dużymi udziałami gramowymi węgla pierwiastkowego.

Paliwa z dużym udziałem gramowym siarki lub chloru mogą być mieszane w odpowiednich proporcjach z taką biomasą, jak np. odpad mączki ziemniaczanej (wycierka ziemniaczana) lub poekstrakcyjna śruta rzepakowa. Szczególne uzasadnienie znajduje współspalanie paliw bogatych w węgiel pierwiastkowy z poekstrakcyjną śrutą rzepakową. Doświadczenie wskazuje, iż spalanie poekstrakcyjnej śruty rzepakowej wymaga paleniska o specjalnej konstrukcji. Spowodowane jest to jej wysoką temperaturą zapłonu, tj. jej części lotnych stanowiących pary oleju. Jeśli realizuje się spalanie śruty w tradycyjnych paleniskach (np. rusztowych), to – w celu uzyskania wysokiej sprawności procesu – zasadne jest jej współspalanie np. z paliwem formowanym z odpadów lub kompozytem węgla i biomasy.

Wysoki (około 34%) udział białka w poekstrakcyjnej śrucie rzepakowej przekłada się – jak dowodzi analiza elementarna – na wysoki udział gramowy pierwiastka azotu (6,76% w masie suchej bezpopiołowej). Spalanie śruty bez paliwa dodatkowego może sprzyjać pojawianiu się w palenisku stref redukcyjnych, które powodują obniżenie emisji tlenków azotu NO_x i zwiększenie emisji amoniaku NH₃. Utrzymanie w palenisku stref utleniających wymaga zwiększenia udziału tlenu oraz prowadzenia procesu w wysokiej temperaturze.

Amoniak, powstający w wyniku termicznego rozkładu substancji białkowych ze śruty rzepakowej w redukcyjnych warunkach środowiska reakcji, przyczynia się do obniżenia ilości azotu mogącego utleniać się do postaci tlenkowych. Równocześnie

tenże amoniak neutralizuje bezwodniki kwasowe azotu, przez co również ogranicza emisję tlenków azotu. Wyżej wspomniany proces wiązania tlenków azotu przez amoniak ma odniesienie do stosowanych metod redukcji tlenków azotu poprzez wtrysk do komory spalania roztworów mocznika czy wody amoniakalnej. Jednak zastosowanie tej metody wymaga odpowiedniej technologii, co wiąże się z wysokimi nakładami finansowymi.

Tytułem przykładu podaje się wpływ kształtowania strefy redukcyjnej w procesie spalania poekstrakcyjnej śruty rzepakowej na: (a) zmniejszenie emisji NO_x wraz z powiększeniem się strefy redukcyjnej (tab. 7 i 8); (b) zwiększenie emisji NO_x wraz ze zmniejszaniem się strefy redukcyjnej (tab. 9 i 10).

Wartości: parametrów technologicznych kotła (tab. 7 i 9) i emisji gazowych, mineralnych produktów spalania poekstrakcyjnej śruty rzepakowej (tab. 8 i 10) pozyskano w trakcie pomiarów prowadzonych w kotle PNB 225 o mocy 225 kW. Stężeń gazowych produktów procesowych w gazach odlotowych z komory kotła (tab. 8 i 10) nie odnosi się do normatywów stężeń maksymalnych tych substancji, jakie mogą być wprowadzone do powietrza atmosferycznego, gdyż dotyczą one badań mających na celu rozpoznanie sposobu i organizacji procesu spalania materiałów palnych o zwiększonej zawartości azotu i zawierających w swym składzie substancje oleiste. Fakt kształtowania się strefy redukcyjnej w trakcie spalania tych materiałów paliwowych charakteryzuje obniżony współczynnik nadmiaru powietrza, co skutkuje mniejszym udziałem tlenu w spalinach oraz wyżej utlenionej formy węgla, czyli ditlenku węgla CO_2 , i zwiększonym udziałem niedotlenionej formy węgla, tj. tlenku węgla CO, a także obecnością amoniaku NH_3 w stężeniach przekraczających próg jego wykrywalności węchowej.

Parametry technologiczne kotła

Parametr technologiczny	Symbol	Miano	Wartość liczbowa
Współczynnik nadmiaru powietrza	λ	–	1,99
Sprawność paleniska kotlewo	η	%	91,74

Tabela 7

Wartości emisji gazowych produktów spalania poekstrakcyjnej śruty rzepakowej

Produkt spalania	Jednostka	Wartość emisji
Tlen	O_2	%
Ditlenek węgla	CO_2	%
Tlenek węgla	CO	ppm
TLENKI AZOTU	NO_x	ppm

Tabela 8

Parametry technologiczne kotła

Parametr technologiczny	Symbol	Miano	Wartość liczbowa
Współczynnik nadmiaru powietrza	λ	–	2,14
Sprawność paleniska kotlewo	η	%	80,9

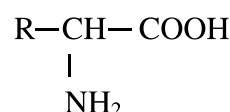
Tabela 9

Wartości emisji gazowych produktów spalania poekstrakcyjnej śruty rzepakowej

Produkt spalania	Jednostka	Wartość emisji
Tlen	O_2	%
Ditlenek węgla	CO_2	%
Tlenek węgla	CO	ppm
TLENKI AZOTU	NO_x	ppm

Tabela 10

Biomasa, która może być wykorzystana w procesach współspalania, musi zawierać znaczne ilości białek. Praktycznie, wszystkie żywe organizmy (w tym rośliny) zawierają białka, ale w zróżnicowanych ilościach i to nie tylko w obrębie różnych gatunków, ale nawet w poszczególnych częściach fitoorganizmu. Wiadomo, że białko jest łańcuchem, głównie około dwudziestu aminokwasów o wzorze ogólnym:



a więc w cząsteczce zawiera atomy azotu. To sprawia, że w procesach współspalania można stosować biomasę roślinną o wysokiej zawartości białka. Rzecz jasna, korzystniej byłoby wykorzystać odpady poprodukcyjne z przetwórstwa roślin. I tak, z danych zamieszczonych w [21 – 24] wynika, że zawartość białka w składzie chemicznym ziarna jęczmienia (w zależności od gatunku i różnego udziału łuski w ziarnie) wynosi ogółem od 9 do 14,5%_{sm}. Natomiast w [25] podaje się, że w 100 g jęczmienia obłuszczonego (produktu rynkowego) znajduje się od 9,7 do 11,3 g białka, podczas gdy ilość białka w wystodzinach jęczmiennych (z produkcji siodu browarnego) jest na poziomie aż 32–34%_{sm} [26, 27]. Przypomnijmy, że białko w nasionach rzepaku występuje w ilości 22%, podczas gdy w odpadzie po ekstrakcji oleju, tj. śrucie, ilość ta sięga aż 36,5 %.

Rozpatrując zawartość białka ogółem w ziarnach zbóż, należy zauważyć, że jego ilość w obłuszczonej owsie jest średnio o 10-25% wyższa niż w innych zbożach, a różnice te są jeszcze większe w przypadku żyta i kukurydzy. W [25] podaje się, że w 100 g produktu rynkowego ziarna obłuszczonego owsa znajduje się około 12,6 g białka. Z kolei, z [28] można się dowiedzieć, że w próbce owsa obłuszczonego znajdowało się 13,8% białka ogółem; w części zarodkowej – 44,3%, w tarczce – 32,4%, w okrywie owocowo-nasiennej – 18,8%, a w bielmie – 9,6%.

Współspalanie śruty z paliwami opisanymi w niniejszym artykule znacznie zwiększa efektywność jej spalania. Wniosek ten nie wypływa bezpośrednio np. z tradycyjnej procedury obliczeniowej (tabela 6), tj. składu spalin suchych przy spalaniu stechiometrycznym. W przypadku biopaliw z dużym udziałem białek należy rozważyć czy nie należałoby prowadzić procedur obliczeniowych na podstawie zależności stechiometrycznych utleniania w atmosferze powietrza wg reakcji z substratami w postaci łańcuchów aminokwasów (a więc białek).

LITERATURA

- [1] Król D., Łach J., Poskrobko S.: Investigation of elemental characteristics of some agricultural biosolid fuels. Polish Journal of Environmental Studies, submitted for publication
- [2] Poskrobko S., Łach J., Król D.: Investigation of calorific characteristics of some agricultural biosolid fuels, Polish Journal of Environmental Studies, submitted for publication
- [3] Wandrasz J.w., Wandrasz A.: Paliwa formowane, Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Warszawa (2006)
- [4] Gradziuk P.: Alternatywne wykorzystanie gruntów rolniczych na cele niezwiązane z produkcją żywności ze szczególnym uwzględnieniem energetyki, [w:] Rośliny energetyczne, Kościk B. (red.), Wydawnictwo Akademii Rolniczej w Lublinie, Lublin (2003)
- [5] Rzepiński W.: Koncepcja zagospodarowania produktów ubocznych i zanieczyszczeń powstających przy przerobieniu nasion rzepaku, *Problemy Inżynierii Rolniczej*, Nr 1 (2009), s. 145-151
- [6] Nowotny F.: Technologia przetwórstwa ziemniaczanego, WNT, Warszawa (1972)
- [7] PEPEES Łomża, informacja prywatna (2008)
- [8] Sarna M, Mokrzycki E., Uliasz-bocheńczyk A.: Paliwa alternatywne z odpadów dla cementowni: doświadczenia Lafarge Cement Polska S.A., *Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej*, Zeszyt Nr 21, Seria: *Inżynieria Środowiska*, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin (2003), s. 309-316
- [9] Mokrzycki E., Uliasz-bocheńczyk A., Sarna M.: Wastes as alternative fuels in cement industry, Proc. of 8-th International Energy Forum ENERGEX 2000, Energy 2000, The Beginning of a New Millennium, Las Vegas, July (2000)
- [10] Van Tubergen J., Glorius T., Waeyenbergh E.: Classification of Solid Recovered Fuels, ERFO (2005)
- [11] Sobolewski A., Wasielewski E., Stelmach S.: Stałe paliwa wtórne dla energetyki, Materiały VI Międzynarodowej Konferencji: Paliwa z Odpadów - VI (praca zbiorowa pod red. J. W. Wandrasza i K. Pikonia), Wydawnictwo Helion S.A., Gliwice (2007), s. 23-28
- [12] Datensammlung. Leitfaden Bioenergie. Planung, Betrieb und Wirtschaftlichkeit von Bioenergieanlagen, CD-ROM Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, IER – Universität Stuttgart, FICHER-Ingénieur Dienst Leistungen und Konsulthing (2001)
- [13] Domalski E.s., Jobe T.I., Milne T.a.: Thermodynamic data for biomass materials and waste components, ASME, New York (1987)
- [14] Strehler A., Stutzle W.: Biomass residues in Biomass Renewable Energy, ed. by Hall D.O. and Overend R.P., John Wiley & Sons Ltd., Chichester (1987)
- [15] Channivala S.a., Parikh P.p.: A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid, and gaseous fuels, *Fuel*, 81 (2002), pp. 1051-1063
- [16] Sheng C., Azevedo J.I.t.: Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data, *Biomass and Bioenergy*, 28 (2005), pp.499-507
- [17] Demirbas A.: Calculation of higher heating values of biomass fuels, *Fuel*, 76 (1997), pp. 431-434
- [18] ECN Phyllis: The composition of biomass and waste. <http://www.ecn.nl/phyllis/>
- [19] IEA Bioenergy Task 32. Biomass combustion and co-firing. <http://www.ieabcc.nl/>
- [20] Nadziakiewicz J.: Spalanie stałych substancji odpadowych, Gnome, Katowice (2001)
- [21] Jensen S.a., Aastrup S.: A fluorimetric method for measuring 1,3:1,4-beta-glucan in beer, wort, malt and barley by use of Calcoflour, Carlsberg Research Communications, 46 (1981), pp.87-95
- [22] Carr J.m. et al.: Enzymatic determination of b-glucan in cereal-based food- products, *Cereal Chemistry*, 67 (1990), n.3, pp. 226-229
- [23] Macgregor A.w, Fincher G.b.: Carbohydrates of the Barley Grain. [w:] Barley (ed), *Chemistry and Technology*, (1993) AACC, St. Paul, pp. 73-130
- [24] Lehtonen M., Aikasalo R.: β-glucan in two- and six-rowed barley, *Cereal Chemistry*, 64 (1987), pp. 191-192
- [25] SOUCI S.W. et al.: Food composition and nutrition tables 1986/1987, Medpharm Scientific Publishers, Stuttgart (1986)
- [26] Prentice N., D'appolonia B.I.: High-fiber bread containing brewer's spent grain, *Cereal Chemistry*, 54(1977), pp. 1084-1095
- [27] Conter L.f., De Francisco A., Teixeira E.: Sensory and chemical quality of bread enriched with solid residues from the malting industry. W: ICC Book of Abstracts – Cereals'96 "The source and the future of civilization" .10th International Cereal and Bread Congress, Porto Carras, Greece, June (1996), pp. 9-12
- [28] Pomeranz Y. ed.: Advances in Cereal Science and Technology, Vol. 5 (1987), AACC, St. Paul

