

PALIWA BIOMASOWE STAŁE

**uzupełnienie do instrukcji
do kalorymetrów**

KL-12Mn/KL-12Mn2

Spis treści

1. Wykorzystanie biomasy jako paliwa energetycznego.	3
1.1 Spalanie biomasy.	3
1.2 Piroliza biomasy.	3
1.3 Zgazowywanie biomasy.	3
1.4 Konwersja fizykochemiczna.	4
1.5 Fermentacja tlenowa i beztlenowa.	4
1.6 Fermentacja i hydroliza w celu uzyskania bioetanolu.	4
2. Analiza składu pierwiastkowego biopaliwa.	4
2.1 Analityczne oznaczanie zawartości węgla i wodoru.	7
2.2 Analityczne oznaczanie zawartości azotu.	7
2.3 Metody instrumentalne oznaczania zawartości węgla, wodoru i azotu.	7
2.4 Analityczne i instrumentalne oznaczanie zawartość siarki.	7
2.5 Obliczanie zawartość tlenu.	8
3. Wykonanie oznaczenia zawartości węgla i wodoru w biomase.	8
4. Analiza zawartości: wilgoci, popiołu i części lotnych.	10
4.1 Wilgoć.	10
4.1.1 Wykonanie oznaczenia zawartości wilgoci w próbce analitycznej biomasy metodą suszarkową.	11
4.1.2 Wykonanie oznaczenia zawartości wilgoci w próbce analitycznej biomasy metodą destylacyjną.	12
4.2 Części lotne.	13
4.2.1 Wykonanie oznaczenia zawartości części lotnych w biomase.	15
4.2.2 Obliczenia zawartości części lotnych w biomase.	16
4.3 Substancje mineralne i popiół w paliwach biomasowych.	16
4.4 Pomiar temperatury topliwości popiołu.	18
4.5 Wykonanie oznaczenia zawartości popiołu w biomase metodą wagową.	19
4.6 Ciepło spalania i wartość opałowa paliw biomasowych.	20
4.6.1 Proces spalania.	20
4.6.2 Metody wyznaczania ciepła spalania i obliczania wartości opałowej.	23
4.6.3 Przeliczanie wyników analitycznych – stany analityczne paliwa.	24
5. Literatura.	26

1. Wykorzystanie biomasy jako paliwa energetycznego.

Biomasa nazywamy materię organiczną wytworzoną przez organizmy żywe (roślinne i zwierzęce) oraz powstałą na drodze różnych form metabolizmu. Biomasa zalicza się do odnawialnych, a więc w praktyce do niewyczerpalnych źródeł energii, bowiem jej zasoby ciągle są uzupełniane w wyniku naturalnych procesów. Jak inne spalane substancje powodują powstawanie dwutlenku węgla, jednak jest on pochłaniany podczas wegetacji roślin. Dzięki temu bilans CO₂ w środowisku naturalnym jest teoretycznie równy zeru. Nie uwzględnia się jednak emisji CO₂ powstałego podczas prac przygotowujących biomasę do procesu spalania np.: podczas transportu, suszenia itp.

Biopaliwem nazywamy biomasę wykorzystywaną do celów energetycznych. Biopaliwa używane z biomasy można podzielić np. na:

- energetyczne surowce pierwotne (drewno, słoma, osady ściekowe będące analogiem torfu itp.),
- energetyczne surowce przetworzone (biogaz, etanol, metanol, estry oleju rzepakowego, makulatura itp.).

Ze względu na stan skupienia można wyróżnić biopaliwa stałe, płynne i gazowe. Najczęściej do celów energetycznych, w procesach bezpośredniego spalania itp., wykorzystywane są biopaliwa stałe. Mogą to być np.:

- drewno opałowe i odpady drzewne,
- rośliny drzewiaste oraz słomy roślin z upraw energetycznych,
- słoma, siano i ziarno pozyskane z upraw zbożowych,
- makulatury itp.,
- osady ściekowe

oraz różne inne odpady roślinne.

Zaletą biopaliw jest fakt, że choć w skali światowej ich dostępność nie jest jednakowa, to występują prawie wszędzie, a ponadto:

- dostępność do biomasy jest większa niż do paliw kopalnianych itp.,
- biopaliwa da się przetworzyć na różne postacie energii np.: ciepło, elektryczność, metanol, etanol, wodór i to w przyjazny dla środowiska sposób,
- biopaliwa nie zwiększają emisji CO₂ do atmosfery podczas konwersji biomasy,
- są zaliczane do tzw. energii odnawialnej,
- zmniejszają import paliw i dywersyfikują źródła energii,
- stwarzają możliwość odzyskania obszarów zdegradowanych przemysłowo,
- przyczyniają się do zwiększenia rozwoju i zatrudnienia w obszarach wiejskich.

Biomasa może być poddana bezpośredniemu spalaniu lub pirolizie, a także może być zgazowana. Poddawana jest ona również takim procesom jak: konwersja fizykochemiczna, fermentacja tlenowa i beztlenowa, fermentacja i hydroliza w celu uzyskania bioetanolu.

1.1 Spalanie biomasy.

Biomasa może być spalana w celach grzewczych lub w celu wytwarzania prądu elektrycznego, bądź jednego i drugiego jednocześnie. Systemy spalania biomasy są ogólnie dostępne. Wykorzystuje się w nich różnorodne rozwiązania techniczne i różne technologie, pozwalające spalać szeroką gamę paliw, w tym także odpady. W konwencjonalnych elektrowniach możliwe jest również współspalanie paliw kopalnianych z biomasą.

1.2 Piroliza biomasy.

Piroliza to proces rozkładu paliwa pod wpływem ogrzewania bez dostępu utleniacza, najczęściej powietrza. Produktami pirolizy są: stała pozostałość nazywana (przez analogię do procesu koksowania) koksem, produkty ciekłe oraz gaz pirolityczny. W przypadku pirolizy biomasy szczególne znaczenie posiadają produkty ciekłe (m.in. smoła). Paliwo to może być transportowane i magazynowane. Piroliza jest procesem, który umożliwia rozdzielenie etapu produkcji paliwa i etapu wytwarzania energii (cieplnej lub elektrycznej).

1.3 Zgazowywanie biomasy.

Zgazowanie biomasy powoduje, że substancja organiczna zostaje przekształcona w nisko- lub średniokaloryczny gaz, który może być następnie, po uprzednim oczyszczeniu, wykorzystany do wytwarzania ciepła i

prądu w procesie bezpośredniego spalania w silnikach, turbinach czy kotłach. Gaz ten może być także poddany dalszemu przetworzeniu chemicznemu, w którego efekcie otrzymamy takie gazy jak metanol i wodór. Gazy te mogą być np. zastosowane w ogniwach paliwowych i mikroturbinach. Zgazowanie staje się coraz bardziej powszechną metodą utylizacji stałych odpadów komunalnych.

1.4 Konwersja fizykochemiczna.

Polega na mechanicznej obróbce roślin oleistych (wyłaczanie) i ekstrakcji uzyskanego oleju, podczas której otrzymuje się olejowy ester metylowy. Bioolej może być spalany w specjalnych silnikach lub po ekstrakcji w silnikach Diesla.

1.5 Fermentacja tlenowa i beztlenowa.

Proces ten realizowany przy wykorzystaniu mikroorganizmów. Przekształcają one biomasę w gaz oraz stały odpad (kompost). Ten rodzaj fermentacji stosuje się głównie do przeróbki odpadów przemysłowych, rolniczych oraz komunalnych. Produktem procesów fermentacji tlenowej i beztlenowej jest gaz śmietnikowy (wysypiskowy) zawierający zwykle do 50% metanu (CH_4). Niestety tylko, wg różnych źródeł, ok. 30÷40% tak powstającego gazu jest wykorzystywana. Reszta emitowana jest do atmosfery.

1.6 Fermentacja i hydroliza w celu uzyskania bioetanolu.

Bioetanol może być otrzymywany poprzez bezpośrednią fermentację cukrów oraz ze skrobi i biomasy celulozowej, które muszą być jednak wstępnie rozłożone w innym procesie biochemicznym.

2. Analiza składu pierwiastkowego biopaliwa.

Celem takiej analizy jest oznaczenie zawartości podstawowych pierwiastków tworzących substancję organiczną tj. węgla (C), wodoru (H), tlenu (O), azotu (N) i siarki (S). Inne pierwiastki występują w paliwach stałych w zdecydowanie mniejszej ilości. Spośród wymienionych pierwiastków największym zakresem zmienności charakteryzuje się węgiel, którego zawartość rośnie wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia paliwa i najczęściej waha się od ponad 25 do ok. 60%. Przykładowo dla różnych gatunków i postaci węgla jako materiału kopalnianego jest to od ok. 60÷96%.

Procentowy, najczęściej spotykany i opisywany w różnych źródłach, skład elementarny niektórych biopaliw stałych prezentuje tabela nr 1.

Typ paliwa:	Procentowa (wagowa) zawartość pierwiastka [%]				
	C	H	O	N	S
celuloza	44,5	6,2	49,3	-	-
lignina	61÷64	5÷6	30,0	-	-
słoma szara	43÷48	5÷6	36÷48	0,3÷0,6	0,05÷0,2
trzcina chińska, trawa słoniowa (miskat olbrzymi)	50,7	4,4	39,1	0,08÷0,51	0,04÷0,26
ślazowiec pensylwański (malwa pensylwańska)	47,9	6,15	40,4	0,133÷0,21	0,018
drewno bez kory	48÷52	6,2÷6,4	38÷42	0,1÷0,5	≤0,05
kora	48÷52	4,6÷6,8	24,3÷42,4	0,3÷0,8	≤0,05
wierzba (wiciowa)	47÷51	5,8÷6,7	40÷46	0,2÷0,8	0,02÷0,1
papier suchy i bezpopiołowy	46,2	6,2	47,1	0,3	0,2
osad z oczyszczalni (sucha masa)	29,8	4,12	18,4	3,55	1,32
torf	59,21	5,40	32,84	3,27	0,26

Tabela nr 1. Przykładowy skład elementarny biopaliw stałych.

Uwaga: Tabela ta nie jest oparta na żadnych badaniach własnych firmy PRECYZJA-BIT.

Strukturę chemiczną biomasy można określić na podstawie zawartości procentowej pierwiastków podstawowych, czyli węgla, wodoru i tlenu tworzącego związek chemiczny. Skład chemiczny biomasy zależy często od miejsca jej pozyskania i tak np. dla biomasy roślinnej zależy on nie tylko od rodzaju rośliny, ale również od tego, z której części rośliny pochodzi biomasa i jaką funkcję pełni dany organ rośliny. Różny jest zatem skład chemiczny takich części rośliny jak: korzeń, łodyga, kora czy nasiona.

Substancje, z których zbudowane są rośliny można podzielić na trzy grupy:

- substancje wchodzące w skład komórek (białka, cukry),
- substancje wchodzące w skład nasion i tzw. substancje zapasowe (skrobia, tłuszcze, białka i woski),
- materiał ścian komórek tworzących część szkieletową, najczęściej jest to celuloza oraz materiał spajający substancję szkieletową - hemiceluloza i lignina.

Celuloza stanowi główny składnik substancji roślinnej i jest to węglowodan zbudowany z powtarzających się jednostek glukozy tworzących jeden wspólny łańcuch. Od długości takich łańcuchów (stopnia polimeryzacji) zależą fizykomechaniczne właściwości celulozy. Zawartość celulozy, wg różnych danych źródłowych, w suchym drewnie iglastym wynosi 53÷54%, a w suchym drewnie liściastym 43÷48%. Ciekawym przykładem jest bawełna oraz tytoń lniane i konopne, które są praktycznie czystą celulozą.

Hemiceluloza stanowi bliżej nieokreśloną mieszaninę polisacharydów o zróżnicowanym składzie chemicznym i różnym ciężarze cząsteczkowym. W suchym drewnie zawartość hemicelulozy, wg różnych danych źródłowych, wynosi około 22% w przypadku drzew liściastych i tylko około 9% w przypadku drzew iglastych. Ksyłan jako składnik hemicelulozy spotyka się w dużych ilościach w łuskach kukurydzy i owsa oraz łupinach nasion bawełny.

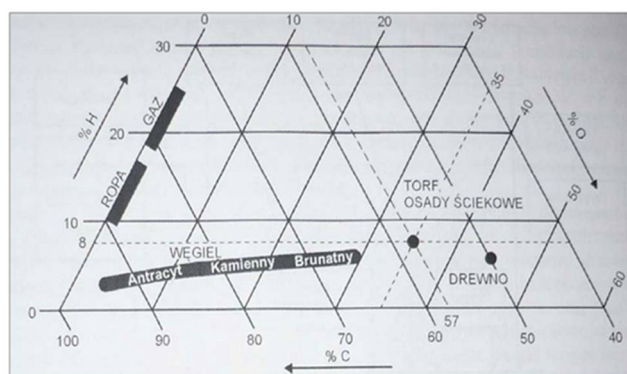
Lignina jest niewęglowodanowym składnikiem drewna. Jest to polimer o dużym ciężarze cząsteczkowym. Jednostki strukturalne tworzące dany polimer, w przeciwieństwie do celulozy, są zróżnicowane. Lignina bardzo trudno ulega hydrolizie i dlatego jest biologicznie bardziej odporna niż celuloza. Wg różnych danych źródłowych w drewnie suchym występuje w ilości około 24÷30%. Więcej ligniny występuje w drzewach iglastych. Z ligniny, jako składnika drewna w procesie pirolizy otrzymuje się metanol.

Istotnym składnikiem organizmów roślinnych są **substancje białkowe - proteiny** zawierające azot. Rośliny przyswajają azot z azotanów i soli amonowych, a siarkę z siarczanów. Jednostką strukturalną protein są aminokwasy, które tworzą łańcuchową strukturę cząsteczki białka. Substancje białkowe występują w roślinie w formie koloidalnej.

Uzupełnieniem składu chemicznego roślin są **tłuszcze, oleje i woski**. Tłuszcze i oleje łatwo się utleniają. Te składniki są substancjami zapasowymi organizmów, a także często pełnią różne funkcje ochronne.

Jak wynika z tabeli z nr 1 **zawartość azotu w biomacie nie przekracza 1%, a zawartość siarki wynosi poniżej 0,2%**. W procesie spalania, w zakresie temperatury 800÷1000°C, tworzą się tlenki azotu, które pochodzą głównie z azotu zawartego w paliwie. Podczas pirolizy azot z biopaliw uwalnia się głównie w postaci lotnej. Lotne związki azotu wydzielają się z większą szybkością niż związki węglowe (tj.: węglowodory, tlenek - CO i ditlenek - CO₂ węgla). W zależności od współczynnika nadmiaru powietrza odgazowane związki azotowe utleniają się do tlenków azotu lub tworzą azot cząsteczkowy. W zależności od warunków spalania ilość związków azotowych, które wydzielają się z gazami pirolitycznymi i ulegają konwersji do tlenku azotu – NO wynosi, wg dostępnych opracowań, od 8 do 40%.

Siarka w kopalnych paliwach stałych występuje zarówno w postaci organicznej jak i mineralnej. W substancji mineralnej jest zawarta przede wszystkim w siarczku FeS₂ (piryt, markazyt) oraz w mniejszych ilościach w siarczanach żelaza i wapnia. Siarka organiczna występuje z kolei głównie w ugrupowaniach specyficznych siarkoorganicznych związków. Od strony fizykotechnicznej wyróżnia się siarkę popiołową, czyli zawartą w



Rys. nr 1 (zapożyczony z dostępnej literatury) obrazuje zakres zmienności zawartości trzech głównych pierwiastków w wybranych rodzajach biomasy (porównawczo do paliw kopalnianych: węgla brunatnego i kamiennego).

popiele węgla oraz siarkę palną, która stanowi różnicę pomiędzy całkowitą ilością siarki w węglu a zawartością siarki popiołowej. W dobrze odsiarczonych rodzimych węglach kamiennych zawartość siarki całkowitej nie przekracza 1%.

Ogólnie można napisać, że:

siarka całkowita = siarka popiołowa + siarka palna

oraz

siarka całkowita = siarka organiczna + siarka nieorganiczna

Zawartość siarki w paliwach biomasowych (drewnie, słomie) jest kilkakrotnie mniejsza niż jej zawartość w paliwach węglowych. Jej emisja podczas spalania np. słomy jest 5÷8 razy mniejsza niż podczas spalania węgla kamiennego średniej klasy. Część siarki obecnej w paliwach biomasowych, odgazowuje z częściami lotnymi a część pozostaje w koksie. Różne dane źródłowe podają, że w koksie pozostaje od 4 do 55% siarki. W czasie spalania w wyniku utleniania powstałych gazów pirolitycznych i pozostałości koksowej tworzą się SO₂ i SO₃. Powstający SO₂ może reagować ze związkami alkalicznymi, które są obecne w popiele biopaliw tworząc siarczany. Przypuszcza się, że od 40 do 90% siarki dostarczonej w paliwie jest w ten sposób wiązana przez popiół. Ilość ta zależy głównie od zawartości związków alkalicznych, szczególnie wapnia - Ca, oraz stosowanej technologii odpylania. Tak więc znaczenie siarki w procesie spalania biopaliw sprowadza się przede wszystkim do jej korozyjnego działania na urządzenia i armaturę w mniejszym zaś stopniu do generowania emisji SO₂.

Tlen występuje w substancji organicznej paliw stałych w postaci grup typu: -OH, -COOH, -OCH₃, -C=O oraz jako tzw. tlen niereaktywny. Te grupy funkcyjne są dominującymi grupami tlenowymi w węglach brunatnych i biopaliwach. Natomiast w węglach kamiennych wysokowęglonych występują głównie grupy typu -OH i -C=O i to w niewielkich ilościach. Zawartość tlenu w niektórych paliwach biomasowych np. słomie dochodzi nawet do 50%. W antracytach (bogaty w węgiel) tlen występuje w ilości poniżej 1%.

Wyniki analizy elementarnej są przydatne, gdyż umożliwiają w przybliżeniu obliczenie uzysków produktów koksowania, ciepła spalania, teoretycznej temperatury spalania i składu produktów spalania oraz zgazowania. Wyniki te umożliwiają wartościowanie paliw stałych ze względu na ich stopień metamorfizmu, a określony skład pierwiastkowy determinuje kaloryczność paliw. Znając wyniki analizy elementarnej można przy pomocy odpowiednich wzorów wyznaczyć z pewną dokładnością ciepło spalania paliwa.

Poniżej przedstawiono przykładowe wzory służące do szacowania ciepła spalania na podstawie wyników analizy elementarnej:

- wzór Dulonga zmodyfikowany przez Berthelota:

$$Q_s = 81,37 \cdot C + 345 \left[H - \frac{(O+N)-1}{8} \right] + 22,2 \cdot S \left[\frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \right]$$

- wzór Grumella i Daviesa:

$$Q_s = (3,635 \cdot H + 235,9) \left[\frac{1}{3} C + H - \frac{(O-S)}{8} \right] \left[\frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \right]$$

gdzie: C, H, O, S, N – to zawartości poszczególnych pierwiastków w %

W analizie korzysta się z metod klasycznej analizy ilościowej oraz z analizy instrumentalnej. Badań składu pierwiastkowego dokonuje się na podstawie szeregu norm, np.:

- ☞ PN/G-04521 Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości węgla i wodoru metodą Sheffield.
- ☞ PN/G-04523 Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości azotu metodą Kjeldahla.
- ☞ PN-G-04571 Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości węgla i wodoru i azotu automatycznymi analizatorami. Metoda makro.
- ☞ PN-ISO 334 Paliwa stałe. Oznaczanie siarki całkowitej. Metoda Eschki.
- ☞ PN-ISO 351 Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości siarki całkowitej. Metoda spalania w wysokiej temperaturze.
- ☞ PN/G-04514/05 Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości siarki całkowitej metodą spalania w wysokiej temperaturze z miareczkowaniem jodometrycznym.
- ☞ PN-G-04584 Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości siarki całkowitej i popiołowej automatycznymi analizatorami.

2.1 Analityczne oznaczanie zawartości węgla i wodoru.

Oznaczenie zawartości węgla i wodoru dokonuje się jednocześnie. Polega ono na spalaniu próbki badanego paliwa w strumieniu czystego tlenu i ustaleniu masy powstałych produktów spalania, czyli CO₂ i H₂O. Do adsorpcji CO₂ stosuje się najczęściej wapno sodowane lub azbest sodowany, natomiast pochłanianie wody prowadzi się w naczynkach absorpcyjnych wypełnionych nadchlorem magnezu, pięciotlenkiem fosforu, chlorkiem wapnia lub chlorkiem kobaltu. W produktach spalania znajdują się również dwutlenek węgla pochodzący z rozkładu węglanów substancji mineralnej paliwa oraz woda odparowana z węgla. Dlatego przy obliczeniach zawartości C i H należy uwzględnić odpowiednie poprawki. Do najbardziej popularnych klasycznych sposobów oceny zawartości C i H w należą metody: Lebiga, Dannstedta oraz metoda Sheffield. Szczegółowy opis wykonania pomiaru zawartości węgla i wodoru, poprzez spalanie określonej próbki analitycznej paliwa i zmierzeniu masy powstałych produktów zawiera norma PN/G-04521.

2.2 Analityczne oznaczanie zawartości azotu.

Najbardziej rozpowszechnioną metodą oceny zawartości azotu jest metoda Kjeldahla (opisana w np. normie: PN/G-04523). Polega ona na katalitycznym utlenieniu 0,5 g badanej próbki paliwa za pomocą stężonego kwasu siarkowego w obecności katalizatora (selen). Azot przechodzi w tych warunkach w amoniak i w reakcji z kwasem siarkowym tworzy siarczan amonu. Następnie działaniem ługu sodowego na siarczan zostaje uwolniony amoniak, który oddestylowuje się do kolby z mianowanym roztworem kwasu siarkowego. Nadmiar kwasu miareczkuje się roztworem wodorotlenku sodowego lub potasowego i na tej podstawie oblicza ilość azotu. Metoda Kjeldahla pomimo szerokiego zastosowania daje zwykle nieco zaniżone wyniki, spowodowane odpornością na rozkład niektórych związków azotu (pirydyny) oraz rozkładem połączeń azotowych typu białkowego z wydzielaniem azotu elementarnego, który jest nieuchwytny.

Zinneke zmodyfikował metodę Kjeldahla wprowadzając dodatkowe oznaczanie utworzonego azotu elementarnego. Oznaczenie prowadzi się w atmosferze dwutlenku węgla a wyniki oznaczeń azotu (wg dostępnych publikacji badań) są wyższe od tradycyjnej metody o 20÷ 50%.

2.3 Metody instrumentalne oznaczania zawartości węgla, wodoru i azotu.

Zawartość pierwiastków C, H i N można również określić metodami instrumentalnymi. Zautomatyzowane analizatory pierwiastków: C, H, N są oparte na metodach chromatografii gazowej lub metodach fizykalnych. Przykładowo metoda opisana w Polskiej Normie (PN-G-04571) polega na spalaniu próbek paliwa stałego i ocenie ilości H₂O i CO₂ zawartych w produktach spalania za pomocą detektora podczerwieni oraz redukcji powstałych tlenków azotu (NO_x) do N₂ i na dalszej jego analizie za pomocą detektora przewodnictwa cieplnego.

2.4 Analityczne i instrumentalne oznaczanie zawartość siarki.

Zawartość siarki całkowitej, popiołowej, pirytovej i siarczanowej jest wyznaczana analitycznie, natomiast zawartość siarki palnej i organicznej oblicza się ze wzorów.

$$S_c = S_t - S_A$$

$$S_o = S_t - (S_p + S_{SO_4})$$

gdzie: S_c – zawartość siarki palnej w %
S_o – zawartość siarki organicznej w %
S_t – zawartość siarki całkowitej w %
S_A – zawartość siarki popiołowej w %
S_p – zawartość siarki pirytovej w %
S_{SO₄} – zawartość siarki siarczanowej w %

Sposób wyznaczania zawartości siarki popiołowej opisany jest np. w normie PN-G-04581. W praktyce **najczęściej wyznacza się zawartość siarki całkowitej**, a do najbardziej popularnych sposobów jej oceny należą: metoda Eschki oraz metody wysokotemperaturowego spalania próbek paliwa w tlenie.

W metodzie Eschki (PN-ISO 334) paliwo, którym jest węgiel, spalane jest z mieszaniną złożoną z 2 części wagowych MgO i 1 części wagowej bezwodnego Na₂CO₃ lub K₂CO₃. Powstałe jony siarczanowe są przeprowadzone za pomocą chlorku baru w siarczan baru. Na podstawie jego masy oblicza się następnie zawartość siarki całkowitej.

W metodach wysokotemperaturowych badane paliwo jest spalane w strumieniu tlenu. Utworzone tlenki siarki są pochłaniane ze spalin w płuczkach z roztworem wody utlenionej (metoda alkalimetryczna wg PN-ISO 351) lub wodą destylowaną, do której wprowadza się roztwór jodu (metoda jodometryczna wg PN/G-04514/05). Zawartość siarki całko-

witej określa się na podstawie wyników miareczkowania powstałego kwasu siarkowego w metodzie alkalimetrycznej lub z ilości roztworu jodu zużytego do miareczkowania SO₂ w metodzie jodometrycznej. Metody wysokotemperaturowego spalania węgla w tlenie mają tę przewagę nad metodą Eschki, że przy porównywalnej dokładności wymagają znacznie mniej czasu na wykonanie analizy.

Jeszcze krótsze czasy pomiaru zapewniają metody instrumentalne, które pozwalają na wyznaczenie siarki całkowitej lub popiołowej. Stosuje się w nich automatyczne analizatory, które mierzą ilość SO₂ powstałego podczas spalania paliwa na podstawie adsorpcji promieniowania podczerwonego (PN-G-04584).

2.5 Obliczanie zawartość tlenu.

Zawartość tlenu ze względu na trudności metodyczne jest rzadko oceniana na drodze bezpośredniego pomiaru i zwykle korzysta się z metody obliczeniowej polegającej na odjęciu od 100 oznaczonych doświadczalnie pozostałych składników paliwa stałego:

$$O^a = 100 - (W^a + A^a + C^a + H^a + N^a + S^a_c)$$

gdzie: O^a – zawartość tlenu w próbce analitycznej węgla w %

W^a – zawartość wilgoci w próbce analitycznej węgla w %

A^a – zawartość popiołu w próbce analitycznej węgla w %

C^a, H^a, N^a, S^a_c – to odpowiednio zawartości: węgla, wodoru, azotu i siarki całkowitej w węglu w %

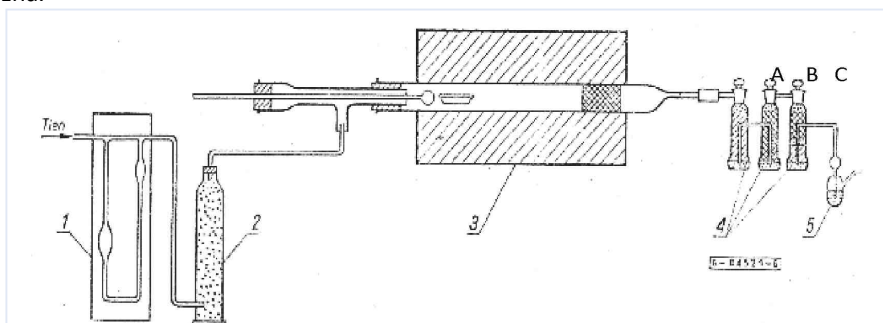
Metoda obliczeniowa jest niedokładna ze względu na konieczność wykorzystania szeregu oznaczeń a także nieuwzględnieniu zawartości niewielkich ilości innych pierwiastków i pozwala jedynie na oszacowanie zawartości tlenu.

3. Wykonanie oznaczenia zawartości węgla i wodoru w biomasie.

Celem oznaczenia jest pomiar zawartości węgla pierwiastkowego i wodoru w biomasie. Samo oznaczenie polega na ilościowym spalaniu odważki biomasy w strumieniu tlenu, adsorpcji powstałego ditlenku węgla i wody, oznaczeniu ich masy oraz obliczeniu zawartości węgla i wodoru.

Do tego celu stosuje się np. następującą aparaturę i przyrządy:

- 1) Reaktor kwarcowy lub ceramiczny nieprzepuszczalny dla gazów do temperatury 1400°C o średnicy ok.20mm. Jest on zbieżny na końcu umożliwiając podłączenie zestawu do adsorpcji i jest zamykany z drugiej strony korkiem z prętą do przesuwania naczyń (łódeczki) z naważką;
- 2) Piec elektryczny o konstrukcji umożliwiającej osiągnięcie temp. 1250°C, przynajmniej na odcinku ok. 125 mm;
- 3) Przyrząd do osuszania i oczyszczania tlenu;
- 4) Przyrząd do regulacji przepływu tlenu;
- 5) Aparatura do adsorpcji CO₂ i H₂O i odpowiednie adsorbentery (na Rys. nr 2 oznaczone jako: A, B i C);
- 6) Płuczka do kontroli przepływu tlenu;
- 7) Naczynie (łódeczka) ceramiczne lub kwarcowe o zalecanych wymiarach: 60x12,5x10 mm;
- 8) Waga analityczna.



Rys. nr 2 - przykładowy zestaw aparatury do oznaczenia zawartości węgla i wodoru w którego skład wchodzi:

- 1 - przeływomierz laboratoryjny,
- 2 - wieża do oczyszczania i osuszania tlenu,
- 3 - piec z reaktorem kwarcowym,
- 4 - zestaw adsorpcyjny,
- 5 - płuczka do kontroli przepływu.

Do oznaczania stosowane są następujące odczynniki i materiały:

- ☞ azbest sodowany (askaryt) lub wapno sodowane o uziarnieniu 3,0÷1,5 mm lub 1,2÷1,7 mm stanowiący wypełnienie adsorbera do pochłaniania ditlenku węgla (adsorber B na rys. nr 2);
- ☞ nadchloran magnezowy (anhydron) $[Mg(ClO_4)_2]$ o uziarnieniu 1,2÷1,7 mm stanowiący wypełnienie adsorbera do pochłaniania H_2O (adsorber A na rys. nr 2);
- ☞ tlenek glinowy Al_2O_3 o uziarnieniu poniżej 1 mm, wyprażony w temperaturze 1350°C;
- ☞ tlen wolny od wodoru i ditlenku węgla, osuszony.

Przygotowanie badania i wykonanie oznaczenia biomasy.

Do wykonania badań stosuje się odpowiednio przygotowane, a przede wszystkim wysuszone do stanu równowagi z wilgocią powietrza, dobrze zhomogenizowane próbki biomasy o uziarnieniu poniżej 0,425 mm. Próbkę przechowuje w zamkniętych pojemnikach dobranych tak, aby nie zmieniały właściwości próbek oraz żeby były wypełnione biomasą w 80÷90%. W badanych próbkach należy oznaczyć zawartość wilgoci W^a , co opisano w dalszej części niniejszej instrukcji. Ponadto zaleca się wykonać to oznaczenie w tym samym dniu co pomiar zawartości C^a i H^a (wartości analityczne węgla i wodoru).

W celu wykonania oznaczenia należy przeprowadzić następujące czynności:

- 1) adsorbery z wypełnieniem zważyć na wadze analitycznej z dokładnością 0,0002g;
- 2) nagrzać piec z reaktorem do temperatury 1250°C i podłączyć zestaw adsorberów oraz płuczkę kontrolującą przepływ tlenu;
- 3) ustalić przepływ tlenu na 300cm³/min.;
- 4) próbkę biomasy ok. 0,5 g zważoną na wadze analitycznej z dokładnością 0,0002g umieścić w naczyniu (łódeczce) i pokryć równomiernie warstwą tlenku glinu, a w przypadku gdy tlenek glinu zawiera wilgoć należy zważyć masę tlenku użytego do pokrycia próbki i dodatkowo oznaczyć w nim zawartość wilgoci;
- 5) naczynie (łódeczkę) umieścić w reaktorze, a reaktor zamknąć korkiem z prętym do popychania łódeczki;
- 6) z szybkością ok. 3 cm/min. i stopniowo (równomiernie) przesuwać łódeczkę w kierunku środka pieca;
- 7) czas przebywania łódeczki z naważką w strefie najwyższej temperatury nie może być krótszy niż 5 min.;
- 8) zdemontować zestaw adsorpcyjny i po ochłodzeniu zważyć adsorbery na wadze analitycznej;
- 9) wyciągnąć ostrożnie łódeczkę z pozostałością z reaktora.

Przeprowadzić obliczenia zawartości węgla wg wzoru:

$$C^a = \frac{m_2 - m_1}{m} \cdot 0,2729 \cdot 100$$

gdzie: C^a – to zawartość węgla w próbce analitycznej biomasy w [%]

m – odważka biomasy w [g]

m_1 – łączna masa adsorberów B i C przed wykonaniem oznaczenia w [g]

m_2 – łączna masa adsorberów B i C po wykonaniu oznaczenia w [g]

0,2729 – współczynnik do przeliczania CO_2 na C wynikający ze stechiometrii reakcji spalania węgla

Przeprowadzić obliczenia zawartości wodoru wg wzoru:

$$H^a = \frac{m_4 - m_3}{m} \cdot \frac{W_1 m_5}{100} \cdot 0,1119 \cdot 100 - 0,1119 \cdot W^a$$

gdzie: H^a – to zawartość wodoru w próbce analitycznej

m_3 – masa adsorbera A przed wykonaniem oznaczenia w [g]

m_4 – masa adsorbera A po oznaczeniu w [g]

m_5 – masa tlenku glinowego użytego do pokrycia odważki biomasy w [g]

W_1 – zawartość wody w tlenku glinowym w [%]

W^a – zawartość wilgoci w próbce analitycznej biomasy w [%]

0,1119 – współczynnik do przeliczenia H_2O na H_2 wynikający ze stechiometrii reakcji spalania wodoru

Za końcowy wynik oznaczenia zawartości węgla w próbce analitycznej biomasy należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń wykonanych w tym samym laboratorium, gdy wyniki tych oznaczeń nie różnią się bezwzględnie między sobą o więcej niż 0,5%. Gdy różnica ta jest większa, wówczas należy wykonać dodatkowe trzecie oznaczenie, a za wynik końcowy przyjąć wartość średnią dwóch najbardziej zbliżonych wyników w zakresie dopuszczalnych różnic. Jeżeli trzeci wynik znajduje się w zakresie dopuszczalnym, zarówno w stosunku do pierwszego i drugiego oznaczenia za wynik końcowy przyjmuje się średnią arytmetyczną wszystkich trzech wyników. Natomiast, gdy trzeci wynik znajduje się poza dopuszczalnym zakresem w stosunku do pierwszego jak i drugiego oznaczenia, wówczas całe oznaczenie należy powtórzyć. Wynik końcowy oznaczenia zawartości węgla w próbce analitycznej biomasy należy zaokrąglić do 0,1%.

Za końcowy wynik oznaczenia zawartości wodoru w próbce analitycznej biomasy należy przyjąć średnią

arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń wykonanych w tym samym laboratorium, gdy wyniki tych oznaczeń nie różnią się bezwzględnie między sobą o więcej niż 0,2%. Gdy różnica ta jest większa, wówczas należy wykonać dodatkowe trzecie oznaczenie, a za wynik końcowy przyjmując wartość średnią dwóch najbardziej zbliżonych wyników w zakresie dopuszczalnych różnic. Jeżeli trzeci wynik znajduje się w zakresie dopuszczalnym zarówno w stosunku do pierwszego i drugiego oznaczenia za wynik końcowy przyjmuje się średnią arytmetyczną wszystkich trzech wyników. Natomiast, gdy trzeci wynik znajduje się poza dopuszczalnym zakresem w stosunku do pierwszego jak i drugiego oznaczenia, wówczas całe oznaczenie należy powtórzyć. Wynik końcowy oznaczenia zawartości węgla w próbce analitycznej biomasy należy zaokrąglić do 0,01%.

4. Analiza zawartości: wilgoci, popiołu i części lotnych.

4.1 Wilgość.

Wilgość stanowi w większości przypadków niepożądaną cechę paliw stałych. Cecha ta stwarza szereg problemów przy pozyskaniu paliw, ich składowaniu, transporcie, przeróbce i użytkowaniu. Zawartość wilgoci w pozyskiwanym naturalnym paliwie stałym kształtuje się na bardzo zróżnicowanym poziomie. Przykładowo w świeżo wydobytym torfie może stanowić aż do 90% jego masy, a w świeżo ściętym drzewie około 50%, w węglu brunatnym do 55%, a kamiennym do kilkunastu procent, przy czym w drobnych jego frakcjach może nawet dochodzić do dwudziestu paru procent. Zawartość wilgoci jest istotnym wskaźnikiem jakości paliwa i w pewnych przypadkach (np. dla węgla brunatnych) stosowana jest do celów klasyfikacyjnych. Z tego względu pomiar zawartości wilgoci ma ważne znaczenie praktyczne i stanowi jeden z ważniejszych wskaźników oceny przydatności technologicznej paliw.

W węglu, który jest w Polsce podstawowym paliwem stałym, nadmierna zawartość wilgoci powoduje w naszych warunkach klimatycznych w okresie zimy kłopoty z jego składowaniem i transportem, co związane z jego zamrażaniem w środkach transportu. Wzrost zawartości wilgoci przyczynić może się do obniżenia wydajność urządzeń służących np. do rozdrabniania czy przesiewania. Jeżeli dany surowiec służy do wytwarzania energii, wówczas zawartość wilgoci obniża jego kaloryczność (wartość opałową), gdyż część ciepła jest tracona na ogrzanie i odparowanie wody. Ponadto wzrost zawartości wilgoci obniża temperaturę punktu rosy spalin.

Wilgość w paliwach stałych może występować **w postaci wilgoci przemijającej oraz higroskopijnej, a suma tych dwóch rodzajów wilgoci stanowi wilgość całkowitą**. Jeżeli mokre paliwo poddamy suszeniu w temperaturze równej temperaturze otoczenia to po pewnym czasie zawarta w paliwie woda znajdzie się w warunkach przybliżonej równowagi z wilgocią otaczającego ją powietrza. Tę część wilgoci, którą utraci paliwo do momentu osiągnięcia tej równowagi nazywana jest wilgocią przemijającą, a paliwo znajduje się wówczas w stanie powietrzno-suchym. Pozostałą w paliwie część wilgoci całkowitej stanowi wilgość higroskopijna, która wypełnia jego strukturę porowatą. Wilgość higroskopijną usuwa się z paliwa na drodze suszenia w wyższych temperaturach (105÷110°C). Higroskopijność jest wspólną cechą paliw stałych, zarówno kopalnych jak i biomasowych.

W analizie technicznej biopaliw stałych do charakterystyki paliwa pod względem ilości balastu jakim jest woda obok parametru **zawartości wilgoci (wilgość) W_t** stosuje się również **pojęcie wilgotności W_s** . Różnica między tymi pojęciami polega na tym, iż wilgość określana jest jako procentowy stosunek masy wody do masy paliwa mokrego, zaś wilgotność jako procentowy udział wody w paliwie suchym. Ilościowo związek między tymi pojęciami można wyrazić jako:

$$W_t = \frac{100 \cdot W_s}{100 + W_s} ; \quad W_s = \frac{100 \cdot W_t}{100 - W_t}$$

Zawartość wilgoci higroskopijnej w drewnie jest wielkością zmienną co wynika z różnic w higroskopijności różnych składników drewna. Za przeciętny stan powietrzno suchy drewna przyjmuje się umownie wilgotność wynoszącą 15%. Porowatość drewna wraz z jego higroskopijnością określa tzw. punkt nasycenia, odpowiadający wilgoci równoważnej drewna w powietrzu posiadającym wilgotność względną równą 100%. Jest to górna granica chłonności drewna. Drewno o wilgotności odpowiadającej punktowi nasycenia zawiera maksymalną ilość wody związanej, wypełniającej strukturę błony komórkowej, nie zawiera natomiast wody wypełniającej strukturę porowatą drewna.

Z punktem nasycenia drewna wodą, którego wartości mieszczą się w zakresie 23÷27 % związane jest bardzo ważne z punktu widzenia jego przechowywania **zjawisko pęcznienia**. Drewno wysuszone (w stanie bezwodnym) pochłania wodę i pęcznieje aż do momentu osiągnięcia punktu nasycenia, kiedy przyjmuje największe rozmiary. Po przekroczeniu punktu nasycenia drewno oddaje wodę wolną nie zmieniając swoich

rozmiarów. Kurczenie się i związane z tym pęknięcie drewna ma miejsce w przedziale wilgotności między punktem nasycenia a stanem całkowicie suchym. Wielkość skurczu objętościowego, która zależy od gatunku drewna wynosi ok. $7,0 \div 22\%$.

Słoma, której podstawowym składnikiem jest włókno surowe, charakteryzuje się dużą zawartością suchej masy (ok. 85%) oraz zdolnością chłonięcia wody i gazów. Używana jako paliwo zawiera $14 \div 20\%$ wilgoci. Zawartość wilgoci w słomie zależy od sposobu jej pozyskiwania. Słoma żółta (świeża) charakteryzuje się wilgotnością na poziomie $10 \div 20\%$ zaś słoma szara (po procesie wędnięcia) zawiera jej $10 \div 25\%$. W przypadku odpadów rolniczych, które podobnie jak słoma zawierają dużo wilgoci, mogą wystąpić pewne problemy podczas ich spalania. Może nastąpić pogorszenie zapłonu, obniżenie temperatury spalania, która z kolei utrudnia dopalanie i obniża jakość spalania. Występująca w paliwie wilgoć może również opóźnić wydzielanie części lotnych. Duże ilości spalin powstające podczas spalania tych paliw wymuszają stosowanie urządzeń o dużych wymiarach.

Uprawy roślin energetycznych takich jak wierzba, miskał olbrzymi, miskał cukrowy charakteryzują się tym, iż świeżo pozyskane paliwo posiada dużą zawartość wilgoci. Zawartość wilgoci jest najmniejsza w okresie zimowym (wierzba $53 \div 58\%$, miskał poniżej 25%) dlatego też zbioru tych roślin dokonuje się w zimie, kiedy zatrzymana jest ich wegetacja.

Uwaga: Wszystkie przytaczane dane procentowe pochodzą z ogólnie dostępnych publikacji i nie są one wynikiem prowadzonych przez producenta kalorymetru jakichkolwiek własnych badań.

Podsumowując, zawartość wilgoci w biopaliwach stałych zmienia się w szerokim zakresie, w zależności od rodzaju biomasy, czasu zbioru, rodzaju obróbki mechanicznej oraz metody i czasu jej magazynowania. Duża zawartość wilgoci w biomasie sprawia, że wykorzystywana do celów energetycznych wymaga zwykle suszenia.

Suszenie biomasy prowadzone jest z następujących powodów:

- 1) suszenie paliwa zmniejsza zagrożenia związane z tworzeniem się pleśni i z emisją zarodników,
- 2) utrzymywanie w paliwie wilgoci na stałym poziomie pozwala na optymalizację i kontrolę procesów jej konwersji,
- 3) suszenie paliwa zwiększa jego kaloryczność i zwiększa sprawność termiczną układu pozyskującego ciepło,
- 4) długotrwałe składowanie wilgotnego paliwa powoduje ubytek masy organicznej paliwa,
- 5) zaleca się bowiem, dla palenisk o małej mocy cieplnej, aby zawartość wilgoci w paliwie nie przekraczała $10 \div 30\%$,
- 6) zaleca się również, aby zawartość wilgoci w materiale do produkcji granulatów i brykietów, wynosiła mniej niż 15%.

Operacja suszenia paliwa niestety zwiększa koszt jego pozyskania do celów technologicznych i dlatego powinna być prowadzona według najprostszych i najtańszych metod. W celu ograniczenia tych kosztów również transport mokrego paliwa powinien być ograniczony do minimum.

Zwykle stosowane są następujące metody zmniejszenia zawartości wilgoci w biomasie:

- 1) naturalne suszenie świeżo ściętego materiału np. drewna w lesie w zimie kiedy zawartość wilgoci jest najmniejsza, pozostawienie wymłóconej słomy na polu przez kilka słonecznych dni przed balotowaniem itp.,
- 2) naturalne suszenie biomasy np. zrębków na składowisku,
- 3) wymuszone suszenie biomasy np. przez wentylowanie składowanego materiału przez powietrze otoczenia lub powietrze podgrzane,
- 4) ciągłe metody suszenia w celu przygotowania materiału (trocin, zrębków) do produkcji granulatów z wykorzystaniem suszarek taśmowych, bębnowych, rurowych itp.

4.1.1 Wykonanie oznaczenia zawartości wilgoci w próbce analitycznej biomasy metodą suszarkową.

Polega to na oznaczeniu ubytku masy odważki pobranej z próbki analitycznej biomasy podczas suszenia w temperaturze $105 \pm 3^\circ\text{C}$. Do badań stosuje się odpowiednio przygotowane próbki tj.: wysuszone do stanu równowagi z wilgotnością powietrza, dobrze zhomogenizowane, o uziarnieniu poniżej 0,425 mm. Próbki te przechowuje się w zamkniętych pojemnikach. Pojemniki nie mogą wpływać na zmianę właściwości próbek oraz powinny być wypełnione biomasą w $80 \div 90\%$ całkowitej swojej pojemności.

Stosowane są następujące przyrządy i materiały pomocnicze:

- suszarka zapewniająca utrzymanie temperatury $105 \pm 3^\circ\text{C}$,

- waga analityczna,
- naczynka wagowe, szklane z doszlifowanymi pokrywkami o średnicy ok. 50 mm,
- eksykator wypełniony chlorkiem wapniowym.

Wykonanie oznaczenia zawartości wilgoci w próbce:

- 1) Dokładnie wymieszać próbkę i pobrać z niej do wysuszonego, uprzednio zważonego z dokładnością do 0,0002g naczynka wagowego ok. 2 g biomasy.
- 2) Odważkę równą warstwą rozprowadzić na dnie naczynka i zważyć z dokładnością do 0,0002g.
- 3) Naczynko z biomasą umieścić w suszarce nagrzanej do temperatury $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$, zdjąć pokrywkę z naczynka i suszyć do stałej masy. Suszenie zakończyć, gdy różnica między dwoma kolejnymi ważeniami kontrolnymi, wykonanymi w odstępach co 30 min. nie będzie większa niż 0,001g.
- 4) Zamknięte naczynko wyjąć z suszarki i schłodzić w eksykatorze do temperatury pokojowej.
- 5) Zważyć naczynko z wysuszoną biomasą z taką samą dokładnością jak na początku oznaczenia.

Uwaga: Dla tej samej próbki analitycznej biomasy należy wykonać minimum dwa oznaczenia zawartości wilgoci.

Obliczenie zawartości wilgoci w próbce:

Zawartość wilgoci w próbce analitycznej biomasy (W^a) należy obliczyć z następującego wzoru:

$$W^a = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100\%$$

gdzie: m_1 – to masa pustego naczynka w [g]

m_2 – to masa naczynka z biomasą przed suszeniem w [g]

m_3 – to masa naczynka z biomasą po suszeniu w [g]

Wynik oznaczenia.

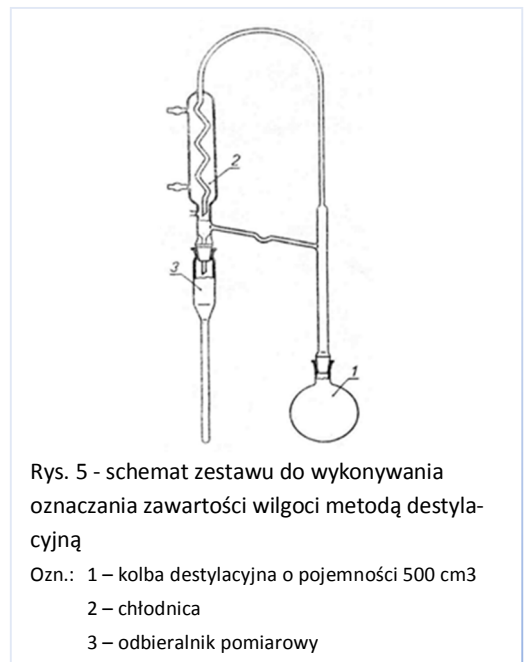
Za końcowy wynik oznaczenia należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń zawartości wilgoci w próbce analitycznej biomasy wykonanych w tym samym laboratorium, gdy wyniki tych oznaczeń nie różnią się między sobą więcej niż 0,5% bezwzględnego. Gdy różnica ta jest większa, wówczas należy wykonać dodatkowe trzecie oznaczenie, a za wynik końcowy przyjąć wartość średnią dwóch najbardziej zbliżonych wyników w zakresie dopuszczalnych różnic. Jeżeli trzeci wynik znajduje się w zakresie dopuszczalnym zarówno w stosunku do pierwszego i drugiego oznaczenia za wynik końcowy przyjmuje się średnią arytmetyczną wszystkich trzech wyników. Natomiast, gdy trzeci wynik znajduje się poza dopuszczalnym zakresem w stosunku do pierwszego jak i drugiego oznaczenia, wówczas całe oznaczenie należy powtórzyć od początku. Wynik końcowy oznaczenia zawartości wilgoci w próbce analitycznej biomasy należy zaokrąglić do 0,1%.

4.1.2 Wykonanie oznaczenia zawartości wilgoci w próbce analitycznej biomasy metodą destylacyjną.

Wcześniej opisana metoda suszarkowa oznaczania wilgoci z uwagi na swoją prostotę jest niewątpliwie najpopularniejszym sposobem oceny zawartości wilgotności w paliwie stałym. Niestety pomimo tego, że suszenia można dokonywać nie tylko w atmosferze powietrza, ale i azotu (zalecane dla paliw łatwo utleniających się) metody tej nie można stosować w przypadku próbek ulegających termicznej destrukcji w niskich temperaturach. W takich przypadkach zalecaną metodą oznaczania zawartości wilgoci jest metoda destylacyjna, której dokładny opis zamieszczony jest m.in. w PN-80/G-04511. W metodzie destylacyjnej badaną próbkę paliwa umieszcza się w kolbie (Rys. nr 5) i zalewa określoną ilością cieczy (toluenu) nie mieszającej się z wodą. Ogrzewając kolbę odpędza się wodę zawartą w paliwie wraz z parami toluenu. Po ochłodzeniu i skropleniu par kondensat spływa do kalibrowanego odbieralnika. Otrzymuje się w nim wyraźną granicę podziału między wodą a toluenem i na podstawie zmierzonej objętości wody oraz masy próbki paliwa użytej do oznaczenia określa się zawartość wilgoci.



Rys. nr 4 - przykład eksykatora ze stopką.



Rys. 5 - schemat zestawu do wykonywania oznaczenia zawartości wilgoci metodą destylacyjną

Ozn.: 1 – kolba destylacyjna o pojemności 500 cm³

2 – chłodnica

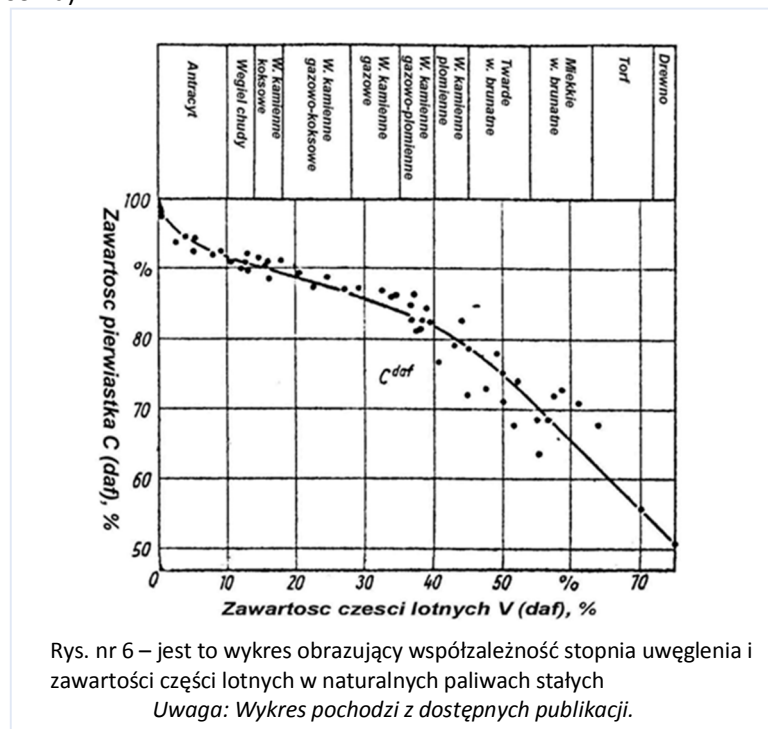
3 – odbieralnik pomiarowy

4.2 Części lotne.

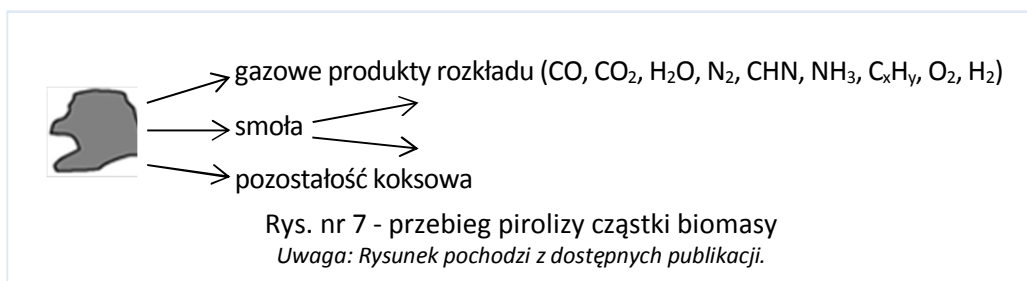
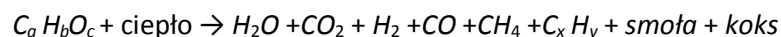
Części lotne to gazowe produkty procesu termicznego rozkładu paliwa prowadzonego bez dostępu powietrza. Zawartość części lotnych w paliwie jest umownie przyjętą wielkością, oznaczającą ubytek masy paliwa podczas pirolizy przebiegającej w ściśle określonych warunkach (temperatura, czas, wielkość naczynia itp.). Zawartość części lotnych jest podstawowym wskaźnikiem charakteryzującym paliwa stałe, związanym ze stopniem zaawansowania procesów naturalnego uwęglenia lub stopniem odgazowania surowców węglowych w procesie pirolizy w przypadku karbonizatów węglowych w rodzaju półkoku czy koksu.

W przypadku naturalnych paliw stałych zawartość części lotnych, jak już podano, jest miarą ich odporności termicznej związanej ze stopniem uwęglenia - tak jak ilustruje to rys. nr 6. W najniżej uwęglonych naturalnych paliwach stałych - biopaliwach (słoma, drewno) zawartość części lotnych wynosi od 70 do 80%, a z kolei najbardziej zmetamorfizowane paliwa stałe - antracyt zawiera tylko od 2 do 10%.

Wspólną cechą paliw biomasowych takich jak np. drewno czy słoma jest duża ilość ciekłych i lotnych substancji, które zostają odgazowane z paliwa pod wpływem temperatury. Proces ten może zaczynać się już w temperaturze powyżej 100°C a po jego zakończeniu pozostaje jedynie ok. 20% odgazowanego paliwa (tzw. pozostałość koksowa).

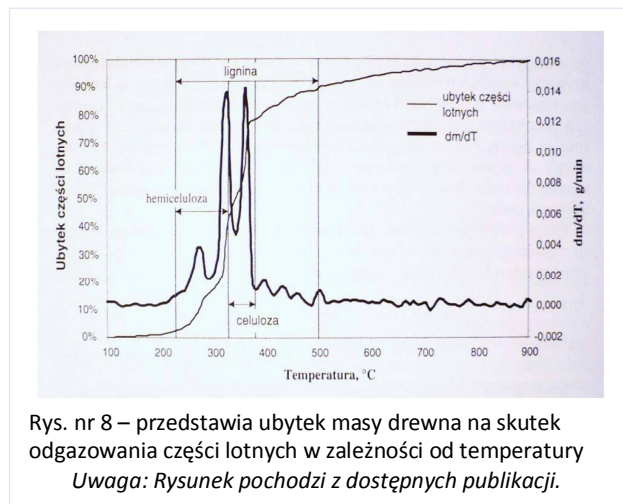


Na rys. nr 7 został przedstawiony schemat procesu termicznego rozkładu (pirolizy) cząstki biomasy, któremu towarzyszą procesy fizyczne transportu masy i ciepła. Proces ten można przedstawić za pomocą równania:



Z powodu dużej zawartości części lotnych w stałych paliwach biomasowych, podczas ich odgazowania powstaje duża ilość produktów gazowych (nawet 75÷85% masy paliwa). Wysoka reaktywność tych paliw sprawia, że intensywne odgazowanie i związany z nim znaczny ubytek masy paliwa ma miejsce w stosunkowo niskich temperaturach (Rys. nr 8). Początek termicznego rozkładu paliwa jest już wyraźnie widoczny w temperaturze 200°C a szybkość odgazowania rośnie wraz z dalszym wzrostem temperatury. Na rysunku

wyraźnie widać dwa maksima pokazujące ubytek masy. Pierwsze maksimum jest związane z termicznym rozkładem hemicelulozy (temperatura niższa) oraz rozkładem celulozy (temperatura wyższa). W temperaturze powyżej 400°C większość substancji w drewnie jest już odgazowana, a intensywność ich wydzielania wyraźnie maleje. Przewodzenie pirolizy w temperaturach powyżej 500°C skutkuje obniżeniem masy stałej pozostałości (koku) oraz zmianą jego składu pierwiastkowego, zmienia się również skład wydzielających się pro-



Rys. nr 8 – przedstawia ubytek masy drewna na skutek odgazowania części lotnych w zależności od temperatury
Uwaga: Rysunek pochodzi z dostępnych publikacji.

Tabela nr 2

Skład chemiczny i uzysk węgla drzewnego podczas odgazowania (z dostępnych publikacji).

Temperatura odgazowania [°C]	C [%]	H [%]	O [%]	Wydajność (przeliczona na suche drewno) [%]
200	52,3	6,3	41,4	91,8
300	73,2	4,9	21,9	51,4
400	77,7	4,5	18,1	40,6
500	89,2	3,1	6,7	31,0
600	92,2	2,6	5,2	29,1
700	92,8	2,4	4,8	27,8
800	95,7	1,0	3,3	26,7
900	96,1	0,7	3,2	26,6
1000	96,6	0,5	2,9	26,8
1100	96,4	0,4	3,2	26,1

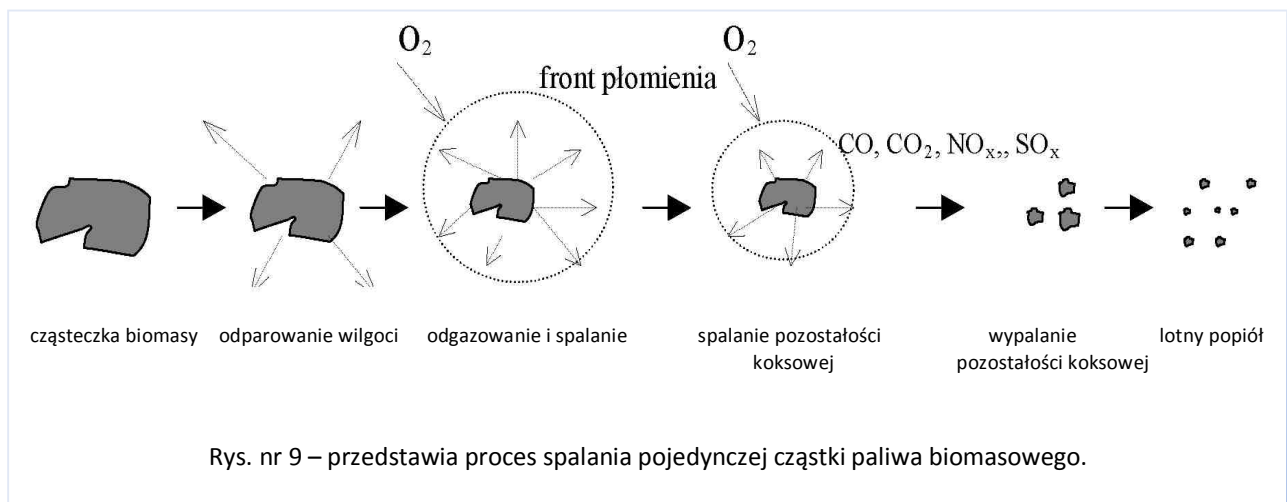
duktów lotnych (Tabela nr 2 i 3). Zmniejsza się zawartość w nich CO₂, a rośnie natomiast zawartość CO i H₂. W wyższych temperaturach procesu pirolizy w składzie części lotnych dominują głównie gazy palne (CO, H₂, CH₄), które stanowią 70÷80 % objętości wydzielającego się gazu.

Tabela nr 3

Skład gazu z odgazowania drewna (z dostępnych publikacji).

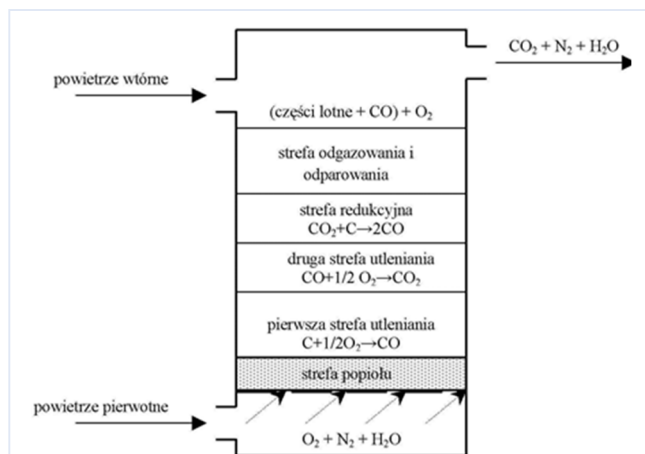
Temperatura	Składniki gazu [%]				
	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	C _m H _n
do 360°C	15,4	38,8	6,6	-	-
powyżej 360°C	18÷25	40÷50	8÷12	14÷17	6÷7

Ilość i dynamika wydzielania się lotnych produktów podczas pirolizy ma istotny wpływ na przebieg procesu spalania paliw pochodzących z biomasy. Proces spalania jest procesem złożonym, w jego trakcie przebiegają zarówno reakcje chemiczne hetero- jak i homogeniczne. W trakcie spalania można wyróżnić kilka charakterystycznych etapów (rys. 9) takich jak: suszenie, odgazowanie i spalanie części lotnych, spalanie koku.



Rys. nr 9 – przedstawia proces spalania pojedynczej cząstki paliwa biomasowego.

Czas trwania tych etapów zależy od rodzaju biomasy, wielkości cząstki, warunków spalania (temperatura, stężenie tlenu).



Rysunek nr 10 – przedstawia rozmieszczenie stref reakcji w warstwie spalnego paliwa.

Uwaga: Rysunek pochodzi z dostępnych publikacji.

Duża zawartość części lotnych w paliwie biomasowym sprawia, że efektywne jego spalanie wymaga specjalnych rozwiązań konstrukcyjnych komór spalania. Palenisko posiada najczęściej oddzielną komorę zgazowania i drugą komorę, w której spalane są części lotne. Przykładem najprostszego paleniska do spalania biomasy jest palenisko rusztowe, w którym proces spalania przebiega w warstwie stacjonarnej. W tego typu paleniskach spalanie kawałków biomasy odbywa się według schematu zilustrowanego na rysunku nr 10. W realizowanym w ten sposób spalaniu warstwa paliwa zapala się na dole, po czym front spalania przesuwają się stopniowo do góry (współprądowo z napływającym powietrzem) aż zapali się całe złożo. Kiedy kolejna, świeża porcja paliwa umieszczona zostaje na górnej powierzchni warstwy, paliwo nagrzewa

się, traci wilgoć a następnie ulega odgazowaniu z wydzieleniem części lotnych. Lotne produkty pirolizy spalają się następnie w strumieniu powietrza wtórnego. W efekcie tak prowadzonego procesu spalania na ruszcie pozostają cząstki pozostałości koksowej a pod nimi warstwa popiołu, poprzez którą od strony rusztu napływa powietrze pierwotne. W tej strefie spalania (tzw. pierwsza strefie utleniania) tlen reaguje z węglem koksu w wyniku czego powstaje tlenek węgla, który w drugiej strefie utleniania jest do CO_2 . Obie reakcje są silnie egzotermiczne i pokrywają z nadmiarem ilość ciepła niezbędnego do zajścia reakcji endotermicznej, która biegnie w tzw. strefie redukcyjnej. Wydzielający się w tej reakcji CO po wymieszaniu z tlenem powietrza wtórnego utlenia się ponownie do CO_2 . W związku z tym, iż biopaliwa stałe należą do grupy paliw bardzo reaktywnych z dużą zawartością części lotnych, wydzielających się poniżej temperatury ich zapłonu, przeważająca część procesu ich spalania biegnie w fazie gazowej. Dlatego też, z punktu widzenia efektywnego wykorzystania paliwa, niezwykle istotna jest odpowiednia ilość powietrza dostarczanego do przestrzeni, w której spalane są części lotne, odpowiedni stopień wymieszania części lotnych z utleniaczem oraz zapewnienie wystarczająco wysokiej temperatury (powyżej 600°C) ponad górną powierzchnią złoża. Wówczas części lotne mogą się prawidłowo zapalać i spalać, co w znacznym stopniu ułatwia nagrzana do wysokiej temperatury komora. Natomiast efektywne spalanie cząstek pozostałości koksowej, które po odgazowaniu spoczywają nieruchomo na ruszcie uwarunkowane jest głównie dyfuzją utleniacza do powierzchni cząstki.

4.2.1 Wykonanie oznaczenia zawartości części lotnych w biomasie.

Zasada oznaczenia polega na prażeniu odważki biomasy w zamkniętym tyglu bez dostępu powietrza w temperaturze 850°C przez 7 minut i obliczeniu zawartości części lotnych jako różnicy między całkowitym ubytkiem masy próbki a ubytkiem masy spowodowanym odparowaniem wilgoci.

Aparatura i przyrządy:

- 1) piec muflowy elektryczny wyposażony w regulator temperatury umożliwiający utrzymanie temperatury $850 \pm 15^\circ\text{C}$ oraz osiągnięcie tej temperatury w ciągu 3÷4 minut po włożeniu zimnych tygli do pieca;
- 2) waga analityczna, zapewniająca dokładność ważenia 0,0001 g;
- 3) tygle porcelanowe lub kwarcowe z pokrywkami;
- 4) podstawka do tygli z drutu żaroodpornego lub z blach żaroodpornej;
- 5) stoper lub dowolny inny sekundomierz.

Przygotowanie próbki i tygli do badań.

Do badań stosuje się odpowiednio przygotowane, wysuszone do stanu równowagi z wilgocią powietrza, dobrze zhomogenizowane próbki biomasy o uziarnieniu poniżej 0,425 mm. Próbki te przechowuje się w zamkniętych pojemnikach, dobranych w ten sposób, aby nie zmieniały właściwości próbek oraz były wypełnione biomasą w 80÷90%. W badanej próbce należy oznaczyć zawartość wilgoci analitycznej. Tygle z pokrywkami należy przed oznaczeniem wyprażyć w temperaturze $850 \pm 15^\circ\text{C}$ do stałej masy i umieścić w specjalnym zamykanym szklanym naczyniu, zwanym ekcykatorem (pokazanym przykładowo na rys. nr 4).

Wykonanie oznaczenia:

- 1) z dobrze wymieszanej próbki analitycznej pobrać do uprzednio zważonego z dokładnością 0,0001g tygla

- (wraz z pokrywką) $1 \pm 0,01$ g biomasy;
- 2) wszystkie zamknięte pokrywkami tygłe, z tak przygotowanymi próbkami, umieścić na podstawce. Wolne miejsca w podstawce wypełnić pustymi tyglami. Podstawkę wraz z tyglami wprowadzić jak najszybciej do pieca nagrzanego wcześniej do temperatury $850 \pm 15^\circ\text{C}$. Cały ten zestaw powinien znajdować się w strefie jednostajnego żarzenia.;
 - 3) tygłe z odważkami (próbkami paliwa) prażyć przez 7 minut, licząc od chwili zamknięcia pieca. Temperatura w piecu, obniżona po wstawieniu zimnego zestawu tygli, powinna wrócić do temperatury $850 \pm 15^\circ\text{C}$ w ciągu 3÷4 minut.;
 - 4) podstawkę wyjąć z pieca i postawić na płycie metalowej lub ceramicznej. Nie zdejmując pokrywek należy tygłe schłodzić na powietrzu przez 5 minut, a następnie przenieść zestaw do eksykatora (rys. nr 4) i schłodzić do temperatury pokojowej.;
 - 5) ochłodzone tygłe zważyć z dokładnością 0,0001g.

4.2.2 Obliczenia zawartości części lotnych w biomasie.

Zawartość części lotnych w próbce analitycznej biomasy (V^a) należy obliczyć z następującego wzoru:

$$V^a = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100\% - W^a$$

gdzie: m_1 – masa pustego naczynka, g
 m_2 – masa naczynka z biomasą przed prażeniem, g
 m_3 – masa naczynka z biomasą po prażeniu, g
 W^a – zawartość wilgoci w próbce analitycznej biomasy, %

Jako wynik oznaczenia należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń zawartości części lotnych w próbce analitycznej biomasy wykonanych w tym samym laboratorium, gdy wyniki tych oznaczeń nie różnią się bezwzględnie między sobą o więcej niż 1,0%. Gdy różnica ta jest większa, wówczas należy wykonać dodatkowe trzecie oznaczenie a za wynik końcowy przyjąć wartość średnią dwóch najbardziej zbliżonych wyników w zakresie dopuszczalnych różnic. Jeżeli trzeci wynik znajduje się w zakresie dopuszczalnym zarówno w stosunku do pierwszego i drugiego oznaczenia za wynik końcowy przyjmuje się średnią arytmetyczną wszystkich trzech wyników. Gdy trzeci wynik znajduje się poza dopuszczalnym zakresem w stosunku do pierwszego jak i drugiego oznaczenia, wówczas całe oznaczenie należy powtórzyć od początku.

Wynik końcowy należy zaokrąglić do 0,01%.

4.3 Substancje mineralne i popiół w paliwach biomasowych.

Bardzo ważnym składnikiem, stanowiącym mniej lub bardziej zbyteczny, a nierzadko nawet szkodliwy, składnik paliw stałych jest zawarta w nich substancja mineralna, występująca w formie związków nieorganicznych oraz w niewielkich ilościach w kompleksach metaloorganicznych. Przy ich wykorzystaniu do celów energetycznych wzrost zawartości substancji mineralnej obniża wartość opałową i w efekcie wydajność i sprawność cieplną palenisk. Niekorzystny skład i zakres temperatur topliwości substancji mineralnej pogarsza warunki pracy palenisk powodując zatykanie rusztów, kumuluje osad na ścianach grzewczych palenisk i kotłów, powoduje straty niecałkowitego spalania itd. W procesach zgazowania paliw stałych substancja mineralna jest również niekorzystnym elementem, pogarszającym sprawność cieplną, wywołującym utrudnienia eksploatacyjne związane z tworzeniem się narostów w generatorze i armaturze gazowej itd. Istotnym problemem jest utylizacja pozostałości pochodzących ze składników mineralnych w paliwie – popiołu lub/i żuźla. Nie bez znaczenia są również koszty transportu paliwa zawierającego w dużej ilości składnik mineralny oraz koszt szybciej zużywających się, z tego powodu, części urządzeń rozdrabniających paliwo.

Zawartość substancji mineralnej w paliwach stałych zmienia się w bardzo szerokich granicach od ułamka procenta w przypadku paliw biomasowych np. drewna i słomy do kilkudziesięciu procent (20÷30) w węglach. Paliwo poddawane jest z reguły procesom wzbogacania w celu obniżenia znajdujących się w nim ilości substancji mineralnej. W tym celu wykorzystuje się najczęściej różnice gęstości substancji organicznej ($1,3 \div 1,8 \text{ g/cm}^3$) w stosunku do substancji mineralnej ($2,5 \div 5,0 \text{ g/cm}^3$). Stosuje się grawitacyjne metody wzbogacania lub wykorzystujące różnice w zwilżalności substancji organicznej i mineralnej.

Biopaliwo zawiera pewną ilość substancji mineralnej, co wynika z faktu, iż rozwój poszczególnych roślin nierozzerwalnie związany jest z podłożem nieorganicznym. Znajdujące się w wodzie gruntowej jony magnezu, wapnia, potasu, żelaza oraz innych pierwiastków dostają się podczas wegetacji do liści, gdzie gromadzą się w największej ilości. W związku z tym rodzaj podłoża i nawożenie upraw roślin energetycznych mają

istotny wpływ na ilość i skład substancji mineralnej w biopaliwach. Innym czynnikiem determinującym zawartość i skład substancji mineralnej w biopaliwach pochodzenia roślinnego jest wybór pory zbioru i sposobu przechowywania (magazynowania) biomasy. Skład biomasy w okresie wzrostu zmienia się w wyniku ubywania substancji mineralnych i wilgoci, a także w czasie składowania na skutek wymywania przez deszcz przede wszystkim takich składników jak potas, sód oraz chlor. Szacuje się, że w drewnie około 10÷25% substancji mineralnej rozpuszcza się w wodzie i są to głównie węglany sodu i potasu. Natomiast części nierozpuszczalne to głównie węglany, krzemiany, fosforany magnezu i żelaza. Jeszcze większe znaczenie z punktu widzenia jakości paliwa mają czas, sposób i warunki pogodowe panujące w okresie zbioru słomy. Tak zwana słoma „szara” wyraźnie różni się od świeżo ściętej słomy żółtej. W czasie przetrzymywania słomy na polu, w wyniku oddziaływania czynników atmosferycznych usuwane są z niej substancje, które sprzyjają korozji wysokotemperaturowej i tworzeniu się osadów na ogrzewanej powierzchni kotła. Tymi substancjami są głównie związki chloru i potasu. Słoma szara ma również wyższą kaloryczność niż słoma żółta. Dla pozyskania słomy szarej prowadzi się niekiedy celowe jej moczenie. Przez ten zabieg traci się wprawdzie około 8% jej wartości opałowej ale nakład finansowy jest równoważony przez przedłużenie żywotności kotłów. Istotne jest również to, iż popioły lotne wychwytywane podczas spalania słomy moczonej nie zawierają składników alkalicznych dzięki czemu mogą być komercyjnie wykorzystane w przemyśle cementowym.

Zawartość składników mineralnych w biopaliwach stałych zależy nie tylko o rodzaju rośliny (drewno iglaste, liściaste, słoma itp.) ale również od części rośliny, z której została pozyskana biomasa i funkcji jaką ta część pełniła w roślinie. Dla przykładu zawartość popiołu w typowym drewnie opałowym wynosi 1÷2%, najwięcej w korze, bo aż 5÷15%, w igliwiu może przekraczać 5%, w gałęziach 3% a w pniu ok. 0,6 %. Cechą charakterystyczną jest to, iż substancja mineralna zawarta w zanieczyszczonej korze ściętego drzewa składa się głównie z krzemionki pochodzącej z podłoża.

Zawartość substancji mineralnej w biopaliwach stałych wyznacza się pośrednio na podstawie ilości popiołu. Popiół to stała pozostałość po procesie spalania paliwa, realizowanego w sposób umożliwiający całkowite spalanie jego substancji organicznej. Jest on produktem wtórnym, „pochodną” substancji mineralnej, która w czasie procesu spalania została poddana działaniu wysokiej temperatury. Skład chemiczny i zawartość popiołu w paliwie wyraźnie różni się od składu i zawartości substancji mineralnej. Substancję mineralną tworzą głównie sole np. węglany, krzemiany, fosforany itp., zaś popiół tlenki. W tabeli 4 zostały przedstawione skład i zawartość popiołu w wybranych gatunkach drewna, natomiast w kolejnej tabeli 5 zamieszczono dane dotyczące zawartości popiołu w innych rodzajach biomasy.

Tabela 4. Zawartość i skład chemiczny popiołu w drewnie.
(Informacja pozyskana z dostępnych publikacji.)

Gatunek drewna	Zawartość popiołu, %	K ₂ O, %	Na ₂ O, %	MgO, %	CaO, %	P ₂ O ₅ , %	SO ₃ , %	SiO ₂ , %
Buk	0,55	0,09	0,02	0,06	0,31	0,03	0,01	0,03
Brzoza	0,26	0,03	0,02	0,02	0,15	0,02	0,01	0,01
Modrzew	0,27	0,04	0,02	0,07	0,07	0,03	0,01	0,01
Dąb	0,51	0,05	0,02	0,02	0,37	0,03	0,01	0,01
Sosna	0,26	0,04	0,01	0,03	0,14	0,02	0,01	0,04

Tabela 5. Przykładowa zawartość popiołu w wybranych rodzajach biomasy.
(Informacja pozyskana z dostępnych publikacji.)

Rodzaj biomasy	Zawartość popiołu, %
Słoma żółta	5,0
Słoma szara	3,0
Drewno bez kory	0,4÷0,5
Zrębki	0,8÷1,4
Kora	3,5÷8,0
Granulaty	0,4÷1,5
Wierzba energetyczna	1,1÷4,0
Odpady ze sklejki	0,4÷0,8
Osady ściekowe	31,5÷46,5

Z danych tabelarycznych wynika, że zawartość popiołu w drewnie (podobnie jak w większości biopaliw stałych) jest stosunkowo mała. W przypadku wykorzystania biomasy do celów energetycznych problem stanowi więc nie tyle zawartość popiołu co jego niska temperatura topliwości. Substancja mineralna biopaliw stałych (szczególnie słomy, traw) zawiera dużą ilość składników alkalicznych, przede wszystkim soli sodu i potasu. Związki te powodują znaczne obniżenie temperatur topliwości popiołu. W rezultacie tego, podczas energetycznego ich wykorzystania mogą pojawić się problemy skutkujące żużłowaniem i korozją powierzchni kotłów oraz armatu-

ry, zatykaniem rusztu itp. To w konsekwencji ogranicza wydajność i żywotność urządzeń energetycznych. Takie metale jak wapń i magnez zwykle podwyższają temperaturę topliwości popiołu. Natomiast krzem w połączeniu z potasem może prowadzić w cząstkach popiołów lotnych do tworzenia się niskotopliwych krzemianów. Temperatury topliwości popiołu z różnych biopaliw prezentuje tabela 6, natomiast w tabeli 7 zestawiono zawartości metali w popiele tych paliw, które mają wpływ na charakterystykę topliwości popiołu.

Tabela 6. Temperatury topliwości popiołu.

(Informacja pozyskana z dostępnych publikacji.)

Rodzaj biomasy	Temperatura	Temperatura	Temperatura	Temperatura
Drewno (świerk)	1110÷1340	1410÷1640	1630÷1700	>1700
Kora (świerk)	1250÷1390	1320÷1680	1340÷1700	1410÷1700
Kora zanieczyszcz.(świerk)	1020	1100	>1700	>1700
Miskat	820÷980	820÷1160	960÷1290	1050÷1270
Słoma (pszenica)	800÷860	860÷900	1040÷1130	1080÷1120
Trawa	830÷1130	950÷1230	1030÷1280	1100÷1320

Tabela 7. Zawartość niektórych metali w popiołach wybranych biopaliwach.

(Informacja pozyskana z dostępnych publikacji.)

Składnik popiołu	Zrębki (świerk)	Kora (świerk)	Słoma (pszenica)
wapń [%]	26,0÷38,0	24,0÷36,0	4,5÷8,0
magnez [%]	2,2÷3,6	2,4÷5,6	1,1÷2,7
sód [%]	0,3÷0,5	0,5÷0,7	0,2÷1,0
potas [%]	4,9÷6,3	2,4÷5,6	1,1÷2,7

Z zestawienia tego wynika, że popioły ze słomy zbożowej i traw, które zawierają małe stężenia wapnia i duże potasu charakteryzują się niskimi temperaturami spiekania i mięknięcia i to zdecydowanie niższymi niż popioły z drewna. Fakt ten musi być brany pod uwagę w przypadku palenisk przeznaczonych do spalania słomy, które wymagają urządzeń

kontrolujących temperaturę w komorze spalania. Istotny wpływ na temperaturę spiekania i mięknięcia może mieć również stopień zanieczyszczenia biopaliw. Zanieczyszczenia te mogą posiadać wyraźnie niższe temperatury topliwości niż popiół w biopaliwie lub tworzyć z popiołem biopaliw związki niskotopliwe. Na przykład zanieczyszczona kora może posiadać temperaturę spiekania o 200÷300°C niższą od czystej kory z tego samego gatunku drewna (Tabela 6). Sole sodu i potasu, w połączeniu z chlorem i siarką, odgrywają również ważną rolę w procesie korozji, który towarzyszy spalaniu biopaliw. Podczas spalania związki te odparowują tworząc chlorki metali alkalicznych, które następnie osadzają się na rurach kotła powodując ich korozyjne zużycie. Chlor pełni wówczas rolę katalizatora w procesie utleniania powierzchni metalowych, nawet gdy temperatura jest niska (poniżej 150°C).

Aby móc porównać różne paliwa ze względu na ich podatność do żużlowania i popielenia dla celów energetycznych opracowano tzw. wskaźnik alkaliczny, definiowany jako stosunek masy tlenków alkalicznych Na_2O i K_2O w popiele do ilości energii cieplnej doprowadzonej z paliwem. Paliwa charakteryzujące się wskaźnikiem powyżej 0,34 kg/GJ uważa się za paliwa, dla których zagrożenia związane z żużlowaniem względnie popieleniem w czasie spalania na pewno wystąpią. Przykładowo wskaźnik alkaliczny dla słomy wynosi 1,1 kg/GJ. Niekorzystne zjawisko żużlowania próbuje się ograniczyć w praktyce poprzez stosowanie różnych rozwiązań konstrukcyjnych palenisk i systemów spalania (np. chłodzenie ścian paleniska wodą czy recyrkulację spalin), które pozwalają na utrzymanie temperatury spalania na poziomie poniżej temperatury spiekania popiołu bądź ułatwiają odbiór popiołu ze spalin lub spod rusztu. Oprócz zabiegów projektowych stosuje się również inne rozwiązania polegające na stosowaniu dodatków i mieszanii biomasy z innymi paliwami kopalnymi. Zadaniem tych dodatków jest podwyższenie temperatury topliwości popiołu w czasie spalania. Stosowanymi do tego celu materiałami są (wg różnych naukowych źródeł): tlenek glinu, tlenek wapnia, tlenek magnezu, dolomit (CaCO_3 Mg CO_3), kaolin itp.

4.4 Pomiar temperatury topliwości popiołu.

Pomiarów temperatury topliwości popiołu dokonuje się najczęściej na drodze wizualnej obserwacji zmian kształtu uformowanej kształtki popiołowej. Szczegółowy opis tych pomiarów można znaleźć m.in. w następujących normach:

- PN/G-04535 - Paliwa stałe - Oznaczenie charakterystycznych temperatur topliwości popiołu.;
- PN-ISO 540 - Paliwa stałe - Oznaczenie topliwości popiołu w wysokiej temperaturze metodą rurową.

Do wykonania oznaczenia opisanego w PN/G-04535 stosuje się np. aparaturę nazywaną mikroskopem wysokotemperaturowym. Umożliwia on przeprowadzenie oznaczenia metodą fotograficzną lub drogą bezpośredniej obserwacji. Metoda ta polega na ogrzewaniu kształtki popiołu w postaci ostrosłupa lub walca w odpowiednim środowisku gazowym oraz na ustaleniu charakterystycznych temperatur topliwości popiołu na podstawie zmian postaci i wyglądu badanej kształtki. Schematy takich mikroskopów dostępne są w literaturze i w internecie.

Ocenia się następujące temperatury topliwości popiołu:

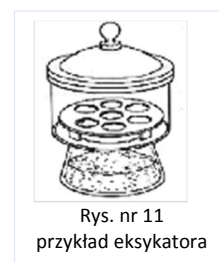
- **temperaturę spiekania** - temperaturę, w której zaczyna się nadtapianie poszczególnych ziaren popiołu na granicy ich zetknięcia, przy równoczesnym zmniejszeniu wymiarów kształtki, ale bez zmiany jej początkowej postaci;
- **temperaturę mięknienia** (początek deformacji) - temperaturę, w której obserwuje się pierwszą oznakę mięknienia kształtki. Stwierdza się ją na podstawie zmiany powierzchni, zaokrąglenia lub przegięcia wierzchołka ostrosłupa, zaokrąglenia krawędzi sześciangu lub walca lub na podstawie początku nadymania się próbki;
- **temperatura topnienia** (tworzenie się półkuli) - temperatura, w której kształtka topi się przyjmując kształt półkuli o wysokości równej połowie długości podstawy kształtki w tej temperaturze (w przypadku sześciangu lub walca wysokość półkuli wynosi w przybliżeniu 2/3 pierwotnej wysokości kształtki) lub w przypadku ostrosłupa przegina się tak, że jej wierzchołek dotyka podstawy;
- **temperatura płynięcia** - temperatura, w której kształtka popiołu rozpląwa się tworząc warstwę o grubości 1/3 wysokości półkuli obserwowanej w temperaturze topnienia (w przypadku ostrosłupa) lub jej górna krawędź obniży się poniżej drugiej poziomej kreski siatki pomiarowej (w przypadku walca lub sześciangu).

4.5 Wykonanie oznaczenia zawartości popiołu w biomase metodą wagową.

Metoda ta polega na całkowitym spaleniu naważki paliwa i wyprażeniu pozostałości w temperaturze $600^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ lub $815^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ (w przypadku badań do celów energetycznych).

Stosowana aparatura i przyrządy:

- **piec muflowy elektryczny**, wyposażony w regulator temperatury umożliwiający utrzymanie temperatury w zakresie $815^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$;
- **waga analityczna**, zapewniająca dokładność ważenia 0,0001g;
- **naczynia wagowe kwarcowe** lub **porcelanowe**, umożliwiające naważenie próbki w ilości nie większej niż $0,2 \text{ g}/1\text{cm}^2$ powierzchni dna;
- **eksykator z wypełnieniem**, służący do zapewnienia bezwodnych warunków substancjom, które przechowujemy, studzimy lub osuszamy. Wypełnienie ekcykatora powinno zapewniać możliwie najmniejsze ciśnienie parcjale pary wodnej wewnątrz. Zamieszczony obok rysunek przedstawia najprostsze rozwiązanie ekcykatora. Istnieją także ekcykatory próżniowe.



Rys. nr 11
przykład ekcykatora

Przygotowanie próbki i naczyń wagowych do badań:

Do badań stosuje się odpowiednio przygotowane i wysuszone do stanu równowagi z wilgocią powietrza, dobrze zhomogenizowane próbki biomasy o uziarnieniu poniżej 0,425 mm. Próbki te przechowuje się w zamkniętych pojemnikach, dobranych w ten sposób, aby nie zmieniały właściwości próbek oraz były wypełnione biomasą w $80\div 90\%$. Przed przystąpieniem do analizy naczynia wagowe należy wyprażyć do stałej masy w temperaturze, w której wykonuje się oznaczenie, a następnie ochłodzić w ekcykatorze.

Przeprowadzenie oznaczenia:

- 1) Ze starannie wymieszanej próbki biomasy odważyć do uprzednio zważonego naczynka $3\div 5\text{g}$ badanej próbki, tak aby uzyskać nie mniej niż 0,01g popiołu. Ważenia wykonać na wadze analitycznej z dokładnością 0,0001g.
- 2) Naczynko wraz z biomasą umieścić w piecu w temperaturze nie wyższej niż 100°C i stopniowo podwyższać temperaturę tak, aby po ok. 30 minutach osiągnąć temperaturę 500°C a po kolejnych 30 minutach temperaturę 600°C ($815^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$)*. W tej temperaturze prażyć pozostałość w naczynku przez 90 minut.

- 3) Wyprażone naczynka z pozostałością wyjąć z pieca, ostudzić w ekzykatorze a następnie zważyć z dokładnością do 0,0001g.
 - 4) Wykonać prażenie kontrolne umieszczając ponownie naczynko z pozostałością w piecu w temperaturze 600°C (815°C ±15°C) ^{*/} i w razie potrzeby powtarzać go tak długo, aż różnica masy między kolejnymi ważeniami nie będzie mniejsza niż 0,001g.
- Uwaga: W przypadku próbek biomasy charakteryzujących się znaczną zawartością popiołu (powyżej 3%) dopuszcza się zmniejszenie odważki biomasy do 1g.

^{*/} *Wartości podane w nawiasie odnoszą się do badań wykonywanych do celów energetycznych.*

Obliczenia i wynik oznaczenia:

Zawartość popiołu w próbce analitycznej biomasy (A^a) należy obliczyć z następującego wzoru:

$$A^a = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100\%$$

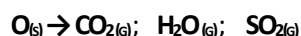
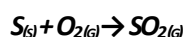
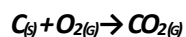
gdzie: m_1 – to masa pustego naczynka w [g]
 m_2 – to masa naczynka z biomasą przed spalaniem w [g]
 m_3 – to masa naczynka z biomasą po prażeniu w [g]

Za wynik oznaczenia należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników z dwóch oznaczeń zawartości popiołu w próbce analitycznej biomasy wykonanych w tym samym laboratorium, gdy wyniki tych oznaczeń nie różnią się więcej niż 20% wartości średniej, lecz nie więcej niż 0,2% bezwzględnego. Gdy różnica ta jest większa, wówczas należy wykonać dodatkowe trzecie oznaczenie a za wynik końcowy przyjąć wartość średnią dwóch najbardziej zbliżonych wyników w zakresie dopuszczalnych różnic. Jeżeli trzeci wynik znajduje się w zakresie dopuszczalnym zarówno w stosunku do pierwszego i drugiego oznaczenia za wynik końcowy przyjmuje się średnią arytmetyczną wszystkich trzech wyników. Natomiast gdy trzeci wynik znajduje się poza dopuszczalnym zakresem w stosunku do pierwszego jak i drugiego oznaczenia, wówczas całe oznaczenie należy powtórzyć od początku. Wynik końcowy należy zaokrąglić do 0,1%.

4.6 Ciepło spalania i wartość opałowa paliw biomasowych.

4.6.1 Proces spalania.

Spalanie to proces chemiczny polegający na gwałtownym utlenieniu paliwa, któremu towarzyszy efekt cieplny połączony często z efektem świetlnym w postaci płomienia. Podczas spalania zgromadzona w paliwie (głównie w jego części organicznej) energia chemiczna zostaje uwolniona w formie ciepła, którego ilość zależy od składu chemicznego (pierwiastkowego) paliwa. W procesie spalania paliwa stałego można wyróżnić następujące reakcje chemiczne:



Z przedstawionych powyżej reakcji wynika, że dla obliczeń stechiometrii spalania problemem jest określenie ilości azotu zawartego w paliwie, który utlenia się do NO_x lub do N_2 . Ze względu na różnorodność czynników decydujących o przejściu azotu w jedną bądź drugą formę w obliczeniach inżynierskich przyjmuje się, że cały azot przekształca się w N_2 . Tlen zawarty w paliwie, jako już częściowo związany z atomami pierwiastka węgla (C) lub wodoru (H), stanowi uzupełnienie do 100 % całej ilości tlenu potrzebnej do utlenienia wszystkich palnych składników paliwa.

Spalanie nazywa się *całkowitym*, gdy całe paliwo ulega spalaniu a w produktach spalania, tj. np. gdy w popiele, nie ma części palnych. Jeżeli dodatkowo w spalinach nie ma takich produktów jak tlenek węgla (CO) lub węglowodory, które pochodzą z rozkładu substancji palnej mówimy wówczas, że spalanie jest *całkowite i zupełne*. Aby można było porównywać jakość paliwa (jego kaloryczność) zostały wprowadzone dwa pojęcia: *ciepła spalania i wartości opałowej*.

Ciepło spalania Q_s (paliwa stałego), to ilość ciepła, która się wydzieliła podczas całkowitego i zupełnego spalania jednostki masy paliwa po ochłodzeniu produktów spalania do temperatury początkowej paliwa i wykropleniu wydzielonej podczas spalania wody. Wydzielona woda pochodzi z wilgoci paliwa i z reakcji

utleniania wodoru zawartego w paliwie. W praktyce odparowuje ona w trakcie spalania, a ciepło potrzebne do jej odparowania pochodzi ze spalania paliwa. Oznacza to, że ilość energii, która jest faktycznie dostępna z paliwa jest pomniejszona o ilość ciepła zużytego na odparowanie wody. Dlatego często w obliczeniach np. bilansowych i projektowych stosuje się oprócz ciepła spalania inny parametr - *wartość opałową*. **Wartość opałowa Q_i (paliwa)**, to ilość ciepła, która wydzieli się przy spalaniu całkowitym i zupełnym jednostki masy paliwa, przy założeniu, że para wodna nie ulega skropleniu, pomimo że spaliny osiągną temperaturę początkową substratów (składników początkowych paliwa).

Wartość opałową Q_i , oblicza się na podstawie wyznaczonego laboratoryjnie ciepła spalania Q_s korzystając z następującego wzoru:

$$Q_i^a = Q_s^a - 24,43(W^a + 8,94H^a)$$

gdzie: W^a - zawartość wilgoci w próbce analitycznej paliwa, w [%]

H^a - zawartość wodoru w próbce analitycznej paliwa, w [%]

24,43 - współczynnik uwzględniający wielkość ciepła parowania wody w temperaturze 25°C odpowiadające 1% wody w paliwie

8,94 - współczynnik wynikający ze stechiometrii reakcji spalania wodoru (występujących przemian ilościowych)

Parametry ciepła spalania i wartości opałowej są wykorzystywane do różnych celów, między innymi do porównania wartości energetycznej paliw czy sprawności cieplnej urządzeń, do celów klasyfikacyjnych itp. W systemach energetycznych, gdy spaliny przed opuszczeniem komina są schładzane (np. w elektrowniach), przy obliczaniu sprawności cieplnej właściwszym jest posługiwanie się parametrem ciepła spalania, natomiast gdy w systemie nie jest wykorzystana praca użyteczna gorących spalin lub nie jest odzyskiwane ciepło pochodzące ze skroplenia zawartej w spalinach wilgoci, bardziej odpowiednie jest posługiwanie się pojęciem wartości opałowej. W praktyce przyjęło się, że w Europie we wszystkich obliczeniach sprawności cieplnej stosuje się wartość opałową natomiast w Ameryce Północnej ciepło spalania.

Ciepło spalania, czy też wartość opałowa są ściśle powiązane ze składem chemicznym paliwa. Udział pierwiastków palnych tj.: węgla (C), wodoru (H), siarki (S) w paliwie w stanie dostarczonym (roboczym) zależy od jego wilgotności. Wilgoć obecna w paliwie powoduje zmniejszenie ciepła spalania paliwa proporcjonalnie do jej masowego udziału w paliwie.

Ciepło spalania Q_s , wynika z następującego wzoru:

$$Q_s^r = Q_s^d \cdot \frac{100 - W_t^r}{100}$$

gdzie: Q_s^r i Q_s^d , to odpowiednio ciepło spalania paliwa w stanie roboczym i w stanie suchym, w [kJ/kg]

W_t^r , to zawartość wilgoci w stanie roboczym, w [%]

Drugim, negatywnym z punktu widzenia wartości energetycznej paliwa, czynnikiem jest substancja mineralna, której ilość w paliwie ocenia się w sposób pośredni na podstawie oznaczania zawartości popiołu. Substancja ta stanowi zbyt duże obciążenie energetyczne paliwa. Z tego powodu, **dokonując porównania kaloryczności paliw należy zawsze zwracać uwagę przy jakiej zawartości wilgoci i popiołu określana była ta bardzo ważna termochemiczna właściwość paliwa.**

W tabeli nr 8 zostały zestawione przykłady wartości ciepła spalania i wartości opałowe wybranych biopaliw stałych oraz paliw kopalnych.

Tabela 8. Przykładowe wyniki analiz wybranych paliw.

(Informacja pozyskana z dostępnych publikacji.)

parametr	jednostka	słoma (różnych zbóż)	drewno	torf	węgiel brunatny	węgiel kamienny
Wilgość W_t^r	%	12,0÷70,0	15,0÷60,0	90,0÷95,0	20,0÷55,0	5,0÷20,0
Popiół A^d	%	4,3÷6,5	0,8÷1,6	1,00÷25,0	1,0÷50,0	3,0÷20,0
Wartość opałowa Q_s^d	MJ/kg	16,1÷17,3	17,0÷20,0	20,0÷21,0	21,0÷30,7	do 35,6
Ciepło spalania Q_i^d	MJ/kg	17,2÷18,4	18,1÷21,2	21,5÷22,2	22,6÷31,8	do 36,5

Z zestawienia w tabeli nr 8 wynika, że świeży materiał roślinny i drewno wykazują dużą zawartość wilgoci sięgającą ponad 60%. W takim stanie nie zaleca się ich wykorzystywanie w celach energetycznych.

Z tego powodu, w przypadku słomy ze zbóż oraz specjalnie uprawianych w celach energetycznych roślin, czas ich zbioru dobiera się tak, aby zawartość wilgoci była w nich możliwie jak najmniejsza. Jest to najczęściej okres po zakończeniu wegetacji roślin, kiedy przebiega proces samoistnego zasychania materiału organicznego. Tak pozyskana słoma żółta charakteryzuje się zawartością wilgoci całkowitej rzędu 12÷22% i wartością opałową 12÷15 MJ/kg. Zdecydowanie bardziej korzystna energetycznie jest słoma szara dla której wartość opałowa wynosi około 16÷17 MJ/kg. Na wartość opałową słomy ma wpływ nie tylko zawartość wilgoci i gatunek zboża ale również rodzaj gleby i sposób jej nawożenia. Również drewno zanim zostanie skierowane do procesu spalania winno być poddane procesowi suszenia. Wartość opałowa świeżo ściętego drewna często nie przekracza 10 MJ/kg. Po przeprowadzonym procesie naturalnego suszenia, który drewno osiąga po upływie ok. 1 roku, w zależności od gatunku, zawiera ono 12÷22% wilgoci, a jego wartość opałowa kształtuje się na poziomie 15÷16 MJ/kg.

Paliwem o najwyższej zawartości wilgoci w momencie jego pozyskania jest torf (obok osadów z oczyszczalni ścieków, które w stanie surowym zawierają jedynie 4÷5% substancji suchej i z tego powodu nazywane są substytutem torfu). Torf świeżo wydobyty ze złoża, w zależności od stanu nawodnienia torfowiska i stopnia rozkładu substancji roślinnej zawiera aż 90 do 95% wody i zaledwie kilka procent substancji organicznej i mineralnej. W związku z tym surowy torf jest materiałem zupełnie bezwartościowym z energetycznego punktu widzenia. Gdy obniżymy zawartości wilgoci w torfie do poziomu 65÷70%, ilość energii zawartej w substancji organicznej pozwala na odparowanie pozostałej ilości wody, ale dalej ilość ewentualnie pozyskanego ciepła jest znikoma. Z tego powodu torf wykorzystywany jako paliwo musi być wcześniej podsuszany do poziomu przynajmniej 30÷50%. Stopień podsuszenia torfu, który suszy się w warunkach naturalnych, zależy szeregu czynników takich np. jak: stopień jego zbrzylenia, czas suszenia, warunki atmosferyczne. Dlatego też obecnie torf nie jest uważany za paliwo przemysłowe. Jego specyficzne właściwości (m. innymi wysoka wodochłonność, zawartość kwasów huminowych) wskazują, że bardziej efektywnie może on być wykorzystany np. w rolnictwie.

Zawartość wilgoci nie dyskwalifikuje wykorzystania do celów energetycznych węgla brunatnego, który zaraz po jego wydobyciu kierowany jest bezpośrednio do procesu spalania w rejonie wydobycia. Generalnie nie prowadzi się jego wzbogacania, więc wartość opałowa w stanie roboczym mokrego i często mocno zanieczyszczonego węgla brunatnego może zmieniać się w dość szerokim przedziale 5,9÷21,0 MJ/kg. Procesowi podsuszania poddaje się tylko tę część węgla brunatnego, która kierowana jest do dalszej obróbki np. brykietowania, czy też do przygotowania paliwa do małych palenisk rusztowych. Przy użyciu suszarek obniża się jej zawartość wilgoci do poziomu poniżej 20%, dzięki czemu wartość opałowa takiego węgla wzrasta do 16,7÷20,9 MJ/kg.

Węgłe kamienne i antracyty wykazują zdecydowanie mniejszą zdolność do zatrzymywania wilgoci. Ilość wilgoci w tych węglach (pomijając wilgoć higroskopijną) zależy głównie od stopnia jego rozdrobnienia oraz metod przeróbki którym jest poddawany. Często po procesie wzbogacania, który przebiega w środowisku wodnym węgle te poddaje się operacjom dosuszania, co pozwala na znaczne ograniczenie ilości wody kierowanej wraz z nim do paleniska.

Charakterystykę energetyczną wybranych biopaliw stałych przedstawia tabela 9.

Tabela 9. Charakterystyka energetyczna wybranych biopaliw stałych.

(Informacja pozyskana z dostępnych publikacji.)

rodzaj biopaliwa	zawart. wilgoci W _t ^r -w %	zawart. popiołu A ^d w %	wartość opałowa Q _i ^d w MJ/kg	rodzaj biopaliwa	zawart. wilgoci W _t ^r -w %	zawart. popiołu A ^d w %	wartość opałowa Q _i ^d w MJ/kg
słoma żółta:				buk z korą	-	0,5	18,4
pszeniczna	12÷22	5,7	17,2	dąb z korą	-	0,4	18,2
jęczmienna	12÷22	4,8	17,5	wierzba energet.	-	2,0	18,4
kukurydziana	50÷70	6,7	17,7	inne pozyskiwane materiały odpadowe:			
drewno w postaci suchej masy:				drewno odpadowe	20	0,8	18,3
posp. drzew iglastych	-	0,8	18,8	papier / tektura	5	5,1	17,3
świerk z korą	-	0,6	18,8	osady z oczysz. ścieków	76,8	24,8	15,1
sosna z korą	-	0,4	19,2				
drewno (w postaci suchej masy) z pospolit. drzew liściastych:							
posp. drzew liściast.	-	0,6	18,4				

Cechą charakterystyczną biopaliw stałych takich jak słoma, siano, kora drzew czy niektóre rośliny energetyczne jest ich niska gęstość nasypowa, która powoduje określone komplikacje podczas ich transportu czy w czasie magazynowania oraz utrudnia sam proces spalania. Paliwa te, pomimo iż są sztucznie zagęszczane (np. prasowane, brykietowane, balotowane) zajmują znaczną objętość co ogranicza ich atrakcyjność energetyczną, chociaż posiadają wystarczająco wysoką wartość opałową. Ocenia się, że do zmagazynowania 10 Mg słomy, zebranej z 2,5 ha użytków rolnych potrzeba ponad



Rys. 12. Przedstawiono przykładowe metody zagęszczania biomasy w: (od lewej) baloty, brykiety, pelety.

100 m³ pojemności magazynowej. W naszym klimacie ta ilość słomy wystarcza na ogół do ogrzania w ciągu 3÷4 miesięcy zimowych średniej wielkości domu jednorodzinne. Taki sam efekt można osiągnąć spalając jedynie 30 m³ drewna. **W celu łatwiejszego porównywania wartości energetycznej tego typu paliw wprowadzono pojęcie gęstości energetycznej, którą definiuje się jako iloczyn wartości opałowej paliwa i jego gęstości masowej.**

Analizując walory energetyczne paliw pozyskiwanych z biomasy należy zwrócić uwagę na jeszcze jeden bardzo ważny element – ich odporność biochemiczną. Warunki i czas w jakich przechowywane jest biopaliwo mogą one w istotny sposób oddziaływać na skład pierwiastkowy paliwa a zatem i jego kaloryczność. Przykładem biomasy szczególnie wrażliwej na działanie czynników zewnętrznych takich jak flora bakteryjna, temperatura czy rodzaj atmosfery są osady pochodzące z oczyszczalni ścieków. Świeży osad zawiera jedynie 4÷5 % substancji suchej, w której znajduje się ok. 55÷70% substancji organicznej i 30÷45 % substancji nieorganicznej. Ulega on bardzo łatwo procesowi fermentacji, która zmienia jego strukturę powodując wzrost ilości substancji suchej a wytworzony w procesie metanogenezy gaz palny zmniejsza udział substancji organicznej w suchej masie do 40 ÷55 %, zwiększając jednocześnie zawartość substancji mineralnej do 45÷60%.

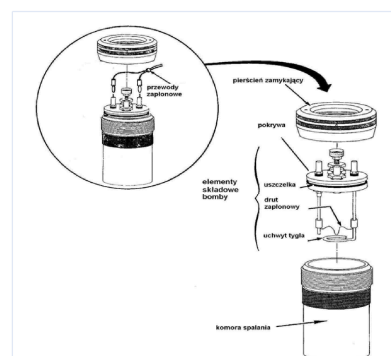
4.6.2 Metody wyznaczania ciepła spalania i obliczania wartości opałowej.

Stosowano kiedyś szacunkowe metody obliczeniowe bazujące na wcześniej oznaczonym składzie fizyko-chemicznym paliwa. Metody są w pewnym przybliżeniu dość wiarygodne, jeśli dotyczą paliw jednorodnych i o ustalonej gęstości. Zawodzą jednak, gdyż dają za duży błąd, w zakresie: biopaliw, biomasy, materiałów odpadowych itp. W takich przypadkach **zaleca się stosować metodę kalorymetryczną.**

Podstawowym elementem urządzenia, zwanego kalorymetrem, jest tzw. bomba kalorymetryczna służąca do kontrolowanego spalania badanej próbki niemalże dowolnej substancji. Szczegółowy opis elementów składowych kalorymetru oraz samej bomby kalorymetrycznej, a także stosowanej metodologii pomiaru oraz dokonywanych obliczeń, znajduje się w instrukcji do tego przyrządu laboratoryjnego, więc tutaj zostanie to celowo pominięte. Zalecane jest zapoznanie się z tą instrukcją co pozwoli zrozumieć jak dokładne przyrosty temperatur muszą być mierzone, jakie termodynamiczne warunki muszą być zachowane i jak musi być przygotowane samo paliwo, aby uzyskać wiarygodne i powtarzalne wyniki.

Obecnie najbardziej powszechnie stosowanym w Polsce kalorymetrem jest **komputerowy kalorymetr automatyczny KL-12Mn/KL-12Mn2**. Wykonywanie całego procesu pomiarowego i związane z nim obliczenia są w pełni zautomatyzowane. Manualnie przygotowuje się próbkę paliwa umieszczaną w bombie kalorymetrycznej i manualnie napełnia się ją tlenem. To również opisane zostało szczegółowo w instrukcji do tego urządzenia. Termostat w tym kalorymetrze posiada odpowiednio dużą pojemność cieplną, aby nie następowała zmiana temperatury jego wody, poza wyznaczony przez producenta zakres.

W przypadku wszystkich kalorymetrów ciepło spalania wyznacza się metodą pomiarów porównawczych. Wyniki pomiarów bezpośrednich muszą pochodzić z pomiarów wykonanych w porównywalnych warunkach termodynamicznych. Metoda polega na wyznaczeniu stałej kalorymetrycznej przyrządu w oparciu o ciepło spalania tzw. substancji wzorcowej, a następnie na określeniu ciepła spalania substancji bada-



Rys. 13. Schemat funkcjonalny bomby kalorymetrycznej.

nej. Stała kalorymetryczna odpowiada ilości energii koniecznej do zmiany temperatury układu o 1 K i wyraża się ją w J/K lub kJ/K. Podstawowym wzorcem termochemicznym, zatwierdzonym przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) do wyznaczania stałej kalorymetrycznej, jest kwas benzoesowy. W tabeli 10 przedstawiono wartości ciepła spalania kwasu benzoesowego w tlenie w funkcji temperatury.

temperatura [K]	ciepło spalania kwasu benzoesowego [kJ/kg]
273	26 469
288	26 456
289	26 455
290	26 454
291	26 453
293	26 451

Tabela 10. Wartości ciepła spalania kwasu benzoesowego w funkcji temperatury.

Proces spalania substancji w bombie kalorymetrycznej przebiega w warunkach izochorycznych (bomba ma stałą pojemność), czyli w warunkach w których układ nie wykonuje żadnej pracy objętościowej. Z tego powodu ciepło tej przemiany jest równe zmianie energii wewnętrznej samego układu. Ponieważ energia wewnętrzna układu jest funkcją temperatury, wyznaczenie ciepła przemiany izochorycznej polega na oznaczeniu przyrostu temperatury. W każdym pomiarze ciepła spalania za pomocą kalorymetru wyróżnia się trzy istotne przedziały czasowe. Wystarczająco dokładnie opisane one zostały w instrukcji do kalorymetru, więc tutaj ten opis zostanie pominięty.

Szczegółowe metody wyznaczania odpowiednich poprawek i sposoby obliczania ciepła spalania przedstawione są w obowiązujących obecnie normach:

- PN/G-04513 Paliwa stałe. Oznaczanie ciepła spalania i obliczanie wartości opałowej.
- PN-ISO 1928 Paliwa stałe. Oznaczanie ciepła spalania w bombie kalorymetrycznej i obliczanie wartości opałowej.

Dalsza część opisowa przeprowadzania badań kalorymetrycznych w wyniku których otrzymujemy jako wynik ciepła spalania i wartość opałową badanej substancji znajduje się w instrukcji do kalorymetru KL-12Mn/KL-12Mn2.

4.6.3 Przeliczenie wyników analitycznych – stany analityczne paliwa.

Paliwa stałe, w tym również stałe paliwa biomasowe, składają się z substancji organicznej, wilgoci oraz substancji mineralnej. Uwzględniając powyższe, podstawowe składniki grupowe można wyróżnić następujące stany paliwa:

- 1) **stan roboczy** (^r) - stan z taką zawartością wilgoci i popiołu jaką ma paliwo wydobyte, załadowane lub użytkowane, z którego pobiera się próbkę ogólną;
- 2) **stan analityczny** (^a) - stan z taką zawartością wilgoci i popiołu jaką ma próbka analityczna doprowadzona do stanu równowagi z wilgocią otoczenia;
- 3) **stan suchy** (^d) - stan nie zawierający wilgoci całkowitej mogący zawierać wodę krystalizacyjną;
- 4) **stan wilgotny i bezpopiołowy** (^{af}) - umowny stan paliwa nie zawierającego popiołu, ale zawierającego wilgoć przemijającą (**W_{ex}**);
- 5) **stan suchy i bezpopiołowy** (^{daf}) - umowny stan paliwa nie zawierającego wilgoci całkowitej i popiołu;
- 6) stan organiczny (^o).

Wyniki analizy technicznej czy elementarnej paliw stałych uzyskane w podczas badań laboratoryjnych dla próbek analitycznych bardzo często przelicza się na wymienione wyżej stany paliwa. Zakładając, że X (%) jest danym parametrem otrzymanym podczas analizy technicznej lub elementarnej, to z wyjątkiem wartości opałowej, przeliczenia tego dokonuje się metodą prostych proporcji, opierając się na definicji poszczególnych stanów.

Przykłady:

ad (1) – przeliczenie na stan roboczy paliwa **X^r**: $X^a : (100 - W^a) = X^r : (100 - W_t^r)$

$$X^r = X^a \frac{100 - W_t^r}{100 - W^a}$$

ad (5) – przeliczenie na stan suchy paliwa **X^d**: $X^a : (100 - W^a) = X^d : 100$

$$X^d = X^a \frac{100}{100 - W^a} = X^r \frac{100}{100 - W_t^r}$$

ad (3) – przeliczenie na stan suchy i bezpopiołowy paliwa X^{daf} :

$$X^a : [100 - (W^a + A^a)] = X^{daf} : 100$$

$$X^{daf} = X^a \frac{100}{100 - (W^a + A^a)} = X^r \frac{100}{100 - (W_t^r + A^r)} = X^d \frac{100}{100 - A^d}$$

gdzie:

$A^a, A^d, A^r, W^a, W_t^r$ - to zawartość popiołu i wilgoci w odpowiednim stanie, w (%)

Przeliczenia na pozostałe stany analityczne można dokonać w podany jak wyżej sposób (układając stosowne proporcje) lub wykorzystując współczynniki zamieszczone w odpowiedniej rubryce tabeli nr 11.

Wartość parametru prezentująca	Współczynniki do przeliczenia wartości parametrów ze stanu w kolumnie 1 na stan:				
	roboczy (r)	analityczny (a)	suchy (d)	Suchy i bezpopiołowy (daf)	organiczny (o)
Stan roboczy (r)	1	$\frac{100 - W^a}{100 - W_t^r}$	$\frac{100}{100 - W_t^r}$	$\frac{100}{100 - (W_t^r + A^r)}$	$\frac{100}{100 - (W_t^r + M^r)}$
Stan analityczny (a)	$\frac{100 - W_t^r}{100 - W^a}$	1	$\frac{100}{100 - W^a}$	$\frac{100}{100 - (W^a + A^a)}$	$\frac{100}{100 - (W^a + A^a)}$
Stan suchy (d)	$\frac{100 - W_t^r}{100}$	$\frac{100 - W^a}{100}$	1	$\frac{100}{100 - A^d}$	$\frac{100}{100 - M^d}$
Stan suchy i bezpopiołowy (daf)	$\frac{100 - (W_t^r + A^r)}{100}$	$\frac{100 - (W^a - A^a)}{100}$	$\frac{100 - A^d}{100}$	1	$\frac{100 - A^d}{100 - M^d}$
Stan organiczny (o)	$\frac{100 - (W_t^r + M^r)}{100}$	$\frac{100 - (W^a + M^a)}{100}$	$\frac{100 - M^d}{100}$	$\frac{100 - M^d}{100 - A^d}$	1

Tabela 11. Współczynniki przeliczeniowe dla różnych stanów analitycznych paliwa.
(Informacja pozyskana z dostępnych publikacji.)

Wartość opałową paliw stałych Q_i [kJ/kg] oblicza się po uprzednim przeliczeniu ciepła spalania Q_s^x [kJ/kg] i zawartości wodoru H^x [%] (zgodnie z podanymi zasadami), według następujących wzorów:

$$Q_i^r = Q_s^r - 24,42(W_t^r + 9,84H^r)$$

$$Q_i^a = Q_s^a - 24,42(W^a + 9,84H^a)$$

$$Q_i^d = Q_s^d - 218,3148 \cdot H^d$$

$$Q_i^{daf} = Q_s^{daf} - 218,3148 \cdot H^{daf}$$

$$Q_i^o = Q_s^o - 218,3148 \cdot H^o$$

5. Literatura.

- ☞ ŚCIAŻKO M., ZIELIŃSKI H. i inni: Termochemiczne przetwórstwo węgla i biomasy, Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Zabrze-Kraków 2003.
- ☞ RYBAK W.: Spalanie i współspalanie paliw stałych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006.
- ☞ WANDRASZ J.W., WANDRASZ A.J.: Paliwa formowane. Biopaliwa i paliwa z odpadów w procesach chemicznych, Wyd. „Seidel-Przywecki” Sp. z o.o., Warszawa (2006).
- ☞ SŁUPEK St.: Opałoznawstwo i urządzenia ciepłne: ćwiczenia obliczeniowe. Cz. 1 Wyd. 2. Wydawnictwo AGH Kraków, (1971).
- ☞ Dr hab. ANDRZEJ ROZWADOWSKI - skrypt: Paliwa biomasowe stałe. AGH Kraków 2009.
- ☞ Instrukcja obsługi komputerowego kalorymetru KL-12Mn/KL-12Mn2. PRECYZJA-BIT PPHU Sp. z o.o. - Bydgoszcz
- ☞ PN-G-04510 - Symbole i współczynniki przeliczeniowe.