

Małgorzata Kajda-Szcześniak, Janusz W. Wandrasz

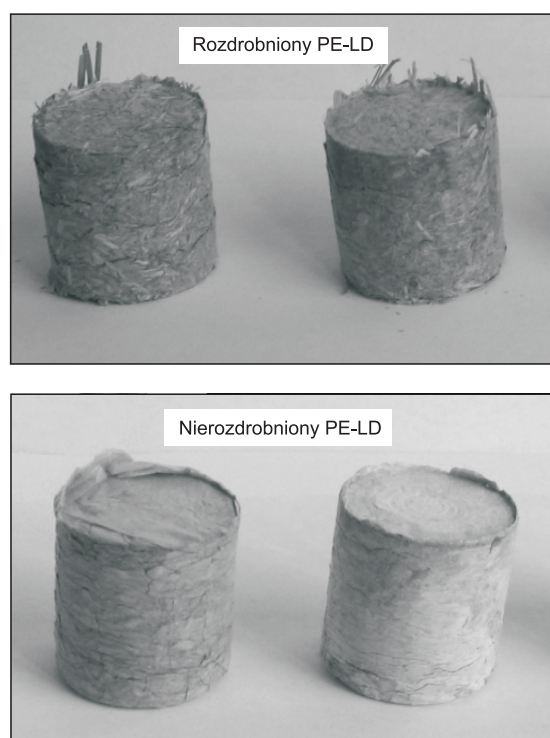
Wpływ dodatku tworzywa sztucznego w procesie formowania brykietów ze słomy na ich właściwości termiczne

Ważnym elementem prowadzącym do zmniejszenia stopnia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego jest zwiększenie roli energetyki odnawialnej. Prawo energetyczne z 10 kwietnia 1997 r. (wraz z późniejszymi zmianami) oraz rozporządzenie Ministra Gospodarki z 14 sierpnia 2008 r. określają obowiązek zakupu energii elektrycznej i ciepła wytworzonych z odnawialnych źródeł energii [1–6]. Obok możliwości wykorzystania takich źródeł odnawialnych, jak energia słoneczna i geotermalna, a także energia wiatru i pływów morskich, na szczególną uwagę zasługuje energia pochodząca z substancji palnych surowców roślinnych [7–9]. Energię potrzebną do ogrzania wielu różnych obiektów gospodarczych (szklarnie, chlewnie itp.) można pozyskać w wyniku procesów biotermicznych (metanizacja w reaktorach lub pryzmach energetycznych), a także w procesach termicznego przekształcania substancji palnych oraz spalania słomy zbóż, drewna oraz roślin pochodzących z upraw energetycznych. Surowce roślinne można spalać w postaci siewki, bel oraz brykietów i peletów. Spalanie słomy zbrykietowanej wydaje się być procesem korzystnym ze względu na znaczny wzrost gęstości produktu, a także ograniczenie powierzchni magazynowej, wydłużenie czasu przechowywania paliwa oraz zmniejszenie kosztów transportu [9–12]. Brykiety formowane ze słomy wymagają odpowiedniego sposobu przygotowania oraz wprowadzenia substancji wiążących, które mają poprawić ich jakość i jednocześnie będą spełniać określone warunki techniczne oraz emisyjne, nie pogarszając wartości energetycznej produktu [12].

Materiały i metodyka badań

Badaniami objęto dwa rodzaje brykietów, które wykonano ze słomy owsa i polietylenu o niskiej gęstości (PE-LD), przy czym zróżnicowanie próbek wynikało ze stopnia rozdrobnienia polietylenu, który pełnił rolę spoiwa. Próbki wykonane na potrzeby badań termogravimetrycznych, pod względem składu, sposobu ich przetworzenia oraz wykonania, odpowiadały rzeczywistym brykietom (rys. 1).

Pierwszy rodzaj brykietów stanowiły słoma owsa i polietylen, rozdrobnione do tej samej frakcji, które zmieszano ze sobą w stosunku 20:1 i umieszczono w matrycy. Drugą próbkę wykonano z rozdrobnionej słomy, którą wprowadzono do matrycy, przy czym nierozdrobniona



Rys. 1. Brykiety ze słomy owsa i PE-LD
Fig. 1. Briquettes made from oat straw and PE-LD

folia polietylenowa (PE-LD) stanowiła wyściółkę matrycy. W końcowym produkcie folia pełniła funkcję spoiwa masy brykietu w postaci jego zewnętrznej otoczki wokół zbrykietowanej słomy. Przygotowane w ten sposób próbki sprasowano w temperaturze $190\div 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ pod ciśnieniem $68\div 82\text{ MPa}$, gwarantującym osiągnięcie założonej gęstości produktu.

Analiza termogravimetryczna pozwala na rejestrację zmian masy próbki podczas jej ogrzewania lub chłodzenia [13, 14]. Zazwyczaj ogrzewanie próbki przebiega w kontrolowanej atmosferze, przy stałym przyroście temperatury. Analiza termogravimetryczna może być stosowana do badania substancji, które wykazują zmiany masy podczas ogrzewania w wyniku reakcji chemicznych (rozkład, utlenianie, redukcja) i przemian fizycznych (parowanie, sublimacja, desorpcja) [15]. Pomiary termogravimetryczne wykonano na aparacie TGA/SDTA 851e (Mettler Toledo). Aparat ten sprzężono ze spektrometrem mas TermoStar GSD300T (Balzers). Próbkę o masie $\leq 160\text{ mg}$ umieszczono w tyglu korundowym (Al_2O_3) o pojemności $0,9\text{ cm}^3$.

Pomiary wykonano w strumieniu powietrza ($60 \text{ cm}^3/\text{min}$) w zakresie temperatur $30\div 800^\circ\text{C}$ z szybkością ogrzewania $10^\circ\text{C}/\text{min}$ [12]. W trakcie badań rejestrowano:

- zmianę masy próbki pod wpływem reakcji chemicznych lub przemian fizycznych,
- krzywe różniczkowe określające szybkość zmian mierzonego parametru,
- skład gazowych produktów reakcji.

Pomiary termicznego wykorzystania brykietów przeprowadzono w zmodyfikowanym piecu elektrycznym, w którym w miejsce komory i drzwiczek zamykających wstawiono gazoszczelną retortę wyposażoną w system podawania powietrza i szufladę jako ruszt, na którym wprowadzono próbki brykietów do pieca [16]. Przebieg procesu spalania realizowano w temperaturze 800°C przy stałym przepływie powietrza $15 \text{ dm}^3/\text{min}$ i nadmiarze powietrza ($\lambda > 1$). Masa brykietów podawana do paleniska wynosiła 22 g [12].

Omówienie wyników badań

Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 2–4, przy czym stanowią one porównanie dwóch rodzajów próbek brykietów:

- ze słomy owsa z dodatkiem rozdrobnionego polietylenu,
- ze słomy owsa z dodatkiem nierozdrobnionego polietylenu.

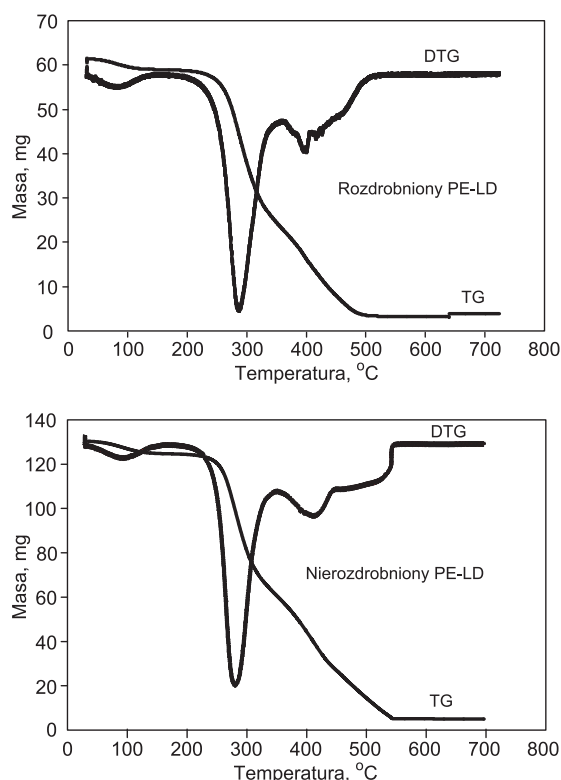
Wyniki analizy elementarnej składników brykietów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Analiza elementarna składników badanych brykietów
Table 1. Elementary composition of tested briquettes' components

Parametr, jednostka	Słoma z owsa	PE-LD
Węgiel, %	46,27	83,37
Wodór, %	6,41	13,66
Azot, %	0,15	0,00
Tlen, %	41,44	0,00
Siarka, %	0,20	0,15
Chlor, %	0,53	0,00
Popiół, %	5,00	2,18
Woda, %	9,35	0,00
Części lotne, %	67,98	97,66
Wartość opałowa, MJ/kg	16,11	42,40
Temperatura zapłonu, $^\circ\text{C}$	205	–

Przeprowadzona analiza termogravimetryczna pozwoliła na opisanie poszczególnych etapów rozkładu termicznego próbek podczas ogrzewania. Można wyróżnić trzy etapy rozkładu termicznego (rys. 2). Etap pierwszy charakteryzował się niewielkim ubytkiem masy i rozpoczął się w przypadku brykietów ze spoiwem rozdrobnionym i nierozdrobnionym w temperaturze $35\div 40^\circ\text{C}$, a kończył się w przedziale temperatur $70\div 90^\circ\text{C}$. Etap ten cechowała najmniejsza szybkość ubytku masy, bowiem zachodził w tym czasie proces suszenia.

Rozkład pirolityczny następował w drugim i trzecim etapie, gdzie ulegała rozkładowi większa część próbki.



Rys. 2. Krzywe TG i DTG brykietów ze słomy owsa i PE-LD
Fig. 2. TG and DTG curves of briquettes made from oat straw and PE-LD

W drugim etapie odnotowano najbardziej intensywny rozkład termiczny obu próbek. W tym etapie próbka ze słomy owsa i rozdrobnionego PE-LD charakteryzowała się największą szybkością rozkładu w temperaturze 290°C , a próbka ze słomy owsa i nierozdrobnionego PE-LD w temperaturze około 285°C . W trzecim etapie dopaleniu uległy pozostałości organiczne zawarte w próbkach, co spowodowało zmniejszenie szybkości rozkładu w szerszym zakresie temperatur w stosunku do etapów wcześniejszych ($370\div 510^\circ\text{C}$ – próbka z dodatkiem rozdrobnionego PE-LD i $360\div 550^\circ\text{C}$ – próbka z dodatkiem nierozdrobnionego PE-LD). Próbka ze słomy owsa z dodatkiem rozdrobnionego PE-LD uległa rozkładowi w temperaturze niższej średnio o $30\div 40^\circ\text{C}$, niż próbka z dodatkiem nierozdrobnionego PE-LD. Zjawisko to można tłumaczyć odrębnymi warunkami wymiany ciepła i masy w obu próbkach.

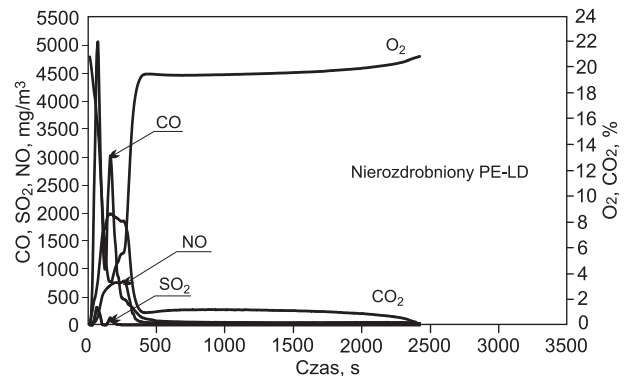
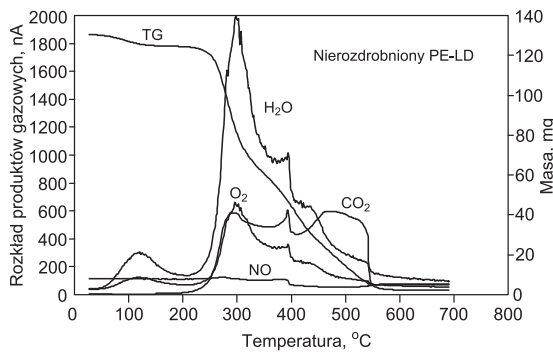
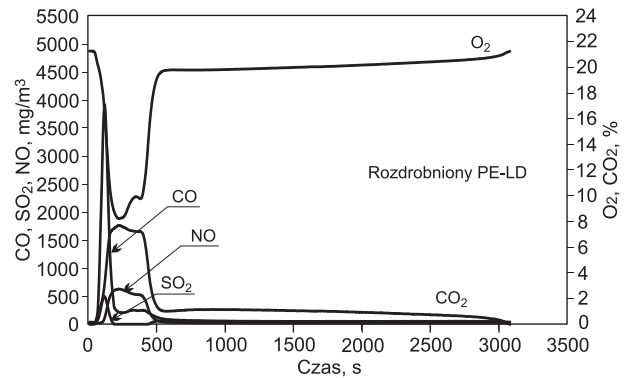
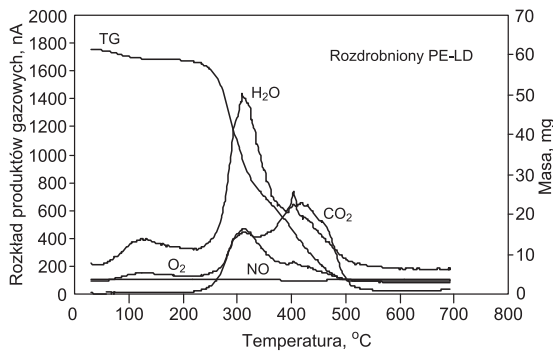
Podczas rozkładu pirolitycznego badanych próbek wzdzieleniu uległy CO_2 , O_2 , NO , NO_2 , SO_2 , SO_3 oraz H_2O (rys. 3). W związku z ilościowym oszacowaniem wybranych związków chemicznych, badania poszerzono o wyniki emisji substancji gazowych tworzących się w procesie spalania brykietów. Uśrednione wyniki pomiarów zebrano w tabeli 2, natomiast na rysunku 4 przedstawiono przykładowe przebiegi emisji CO , SO_2 , NO w przypadku brykietów z dodatkiem tworzywa rozdrobnionego i nierozdrobnionego.

Na rysunku 4 można wyodrębnić dwa obszary spalania, tj. spalania właściwego i dopalania. Zaobserwowano (tab. 2), że brykiety z dodatkiem rozdrobnionego PE-LD charakteryzowały się mniejszą emisją CO ($780,92 \text{ mg}/\text{m}^3$), natomiast największą emisją CO ($1383,01 \text{ mg}/\text{m}^3$) wyróżniały się brykiety z nierozdrobnionym PE-LD, wykonane przy ciśnieniu 68 MPa i temperaturze 200°C . Przebadane brykiety, niezależnie od stopnia rozdrobnienia tworzywa, cechowała porównywalna emisja NO poniżej $450 \text{ mg}/\text{m}^3$.

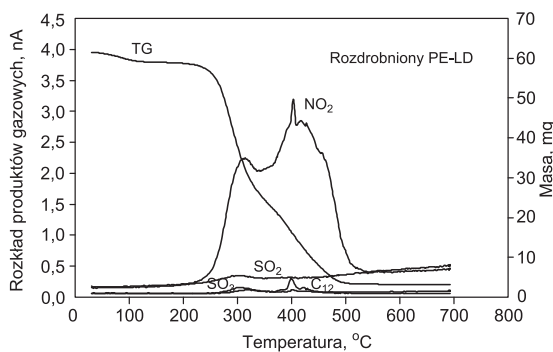
Tabela 2. Emisja gazów ze spalania brykietów
Table 2. Emission of gases during combustion of briquettes

Składniki brykietów	CO, mg/m ³		SO ₂ , mg/m ³		NO, mg/m ³	
	emisja chwilowa	emisja procesu	emisja chwilowa	emisja procesu	emisja chwilowa	emisja procesu
Słoma owsa + rozdrobniony PE-LD (200 °C, 82 MPa)	780,92	740,92	80,84	161,00	448,13	379,55
Słoma owsa + nierozdrobniony PE-LD (200 °C, 68 MPa)	1383,01	1011,97	42,91	26,33	429,33	336,83
Słoma owsa + nierozdrobniony PE-LD (190 °C, 82 MPa)	776,29	655,96	32,00	48,71	389,57	295,04

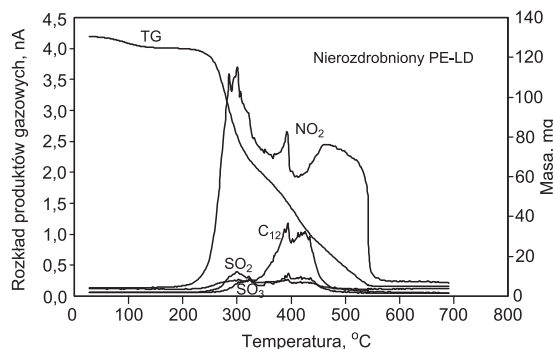
Wszystkie wartości emisji substancji gazowych odniesiono do warunków umownych oraz do standardowej zawartości tlenu w spalinach (O₂=11%)



Rys. 4. Emisja zanieczyszczeń gazowych podczas spalania brykietów ze słomy owsa i PE-LD (zawartości CO, SO₂ i NO odniesiono do warunków umownych)
Fig. 4. Emission of gaseous pollutants during combustion of briquettes made from oat straw and PE-LD



Paliwo wykazywało również emisję SO₂, która kształtowała się w przedziale od 32,00 mg/m³ (brykiety z nierozdrobnionym PE-LD) do 80,84 mg/m³ (brykiety z rozdrobnionym PE-LD) (wartości odniesione do warunków jak w tab. 2).



Rys. 3. Skład produktów gazowych powstałych ze spalania brykietów ze słomy owsa i PE-LD
Fig. 3. Composition of gaseous products generated during combustion of briquettes made from oat straw and PE-LD

Wnioski

◆ Analiza i ocena przebiegu procesu termicznego rozkładu badanych próbek stanowiła podstawę dalszych badań związanych z określeniem emisyjności brykietów i zachowaniem się ich podczas spalania. Analizując przebieg krzywych termogravimetrycznych należy stwierdzić, że dodatek, do brykietów ze słomy owsa, folii polietylenowej jako spoiwa oraz stopień jej rozdrobnienia nie wpłynął znacząco na przebieg procesu rozkładu termicznego. Zaobserwowano podobny przebieg poszczególnych etapów, niezależnie od rodzaju mieszanki brykietującej oraz sposobu upakowania brykietów. Przebadane próbki charakteryzowały się podobną intensywnością rozkładu termicznego, a poszczególne etapy rozkładu przebiegały w zbliżonym zakresie temperatury.

♦ PE-LD, zastosowany jako materiał wiążący, cechował się najniższą temperaturą przetworstwa wynoszącą 170 °C – dolna granica grzania matrycy. Górną granicę grzania matrycy wyznaczyły wymogi techniczne brykietów, ponieważ brykietowanie słomy w temperaturze powyżej 210 °C powodowało częściowe jej zgazowanie, zmniejszając tym samym wartość energetyczną otrzymanych produktów.

♦ Badania ilości zanieczyszczeń gazowych, jakkolwiek wykonane na stanowisku laboratoryjnym, dały pogląd o sposobie realizacji procesu w warunkach technicznych. Na podstawie zebranych wyników stwierdzono podobny charakter przebiegu emisji składników gazowych. Uzyskane wyniki badań sugerują zwiększenie czasu spalania w pierwszym okresie w celu zmniejszenia emisji CO. Należałoby również przeprowadzić analogiczne badania na obiekcie rzeczywistym z równoczesną optymalizacją procesu spalania.

♦ Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość spalania paliwa na bazie słomy i tworzywa sztucznego w indywidualnych paleniskach gospodarczych (cieplarnie, ogrzewanie obiektowe), przyczyniając się tym samym do wykorzystania i zmniejszenia ilości zarówno odpadów roślinnych, jak i odpadów z tworzyw sztucznych.

Praca została sfinansowana ze środków przeznaczonych na naukę w latach 2007–2008 jako projekt badawczy. Badania termogravimetryczne wykonano w Środowiskowym Laboratorium Analiz Fizykochemicznych i Badań Strukturalnych Uniwersytetu Jagiellońskiego.

LITERATURA

1. W. KORDYLEWSKI: Spalanie i paliwa. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1999.
2. W. LEWANDOWSKI: Proekologiczne źródła energii odnawialnej. WNT, Warszawa 2001.
3. K. PIOTROWSKI, T. WILTOWSKI, K. MONDAL: Biomasa – kłopotliwe pozostałości czy strategiczne rezerwy czystej energii? *Czysta Energia* 2004, nr 10, ss.16–19.
4. M. ŚCIAŻKO, H. ZIELIŃSKI: Termochemiczne przetworstwo węgla i biomasy. Instytut Przeróbki Węgla, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Zabrze–Kraków 2003.
5. R. WILK: Podstawy niskoemisyjnego spalania. Wydawnictwo Gnome, Katowice 2001.
6. E. WACH: Wykorzystanie odnawialnych zasobów energii w Unii Europejskiej i w Polsce. *Wokół Energetyki* 2004, vol. 7, nr 2, ss. 35–41.
7. G. BOROWSKI: The possibility of utilizing coal briquettes with a biomass. *Environment Protection Engineering* 2007, Vol. 33, No. 2, pp. 79–87.
8. J.W. WANDRASZ: Współczesne spalanie odpadów a ochrona środowiska. *Ochrona Środowiska* 1999, vol. 21, nr 1, ss. 32–35.
9. K. NENDEL, B. CLAUß, U. BÖTTGER, P. KÄFERSTEIN, M. GOHLA, H. REIMER, H. TEPPER, W. NEIDEL: Kopplung von energetischer Verwertung und Aufbereitung von Biomassen – Erhöhung der Wirtschaftlichkeit. <http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2002/0122>.
10. A. GRZYBEK, P. GRADZIUK, K. KOWALCZYK: Słoma: energetyczne paliwo. Wydawnictwo Wieś Jutra, Warszawa 2002.
11. M. KALTSCHMITT, H. HARTMANN: Energie aus Biomasse. Grundlagen, Techniken und Verfahren. Springer, Berlin 2001.
12. M. KAJDA-SZCZESŃIAK: Analiza możliwości wykorzystania wybranej biomasy w procesie formowania paliw. Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 2008.
13. M. JANUSZEWSKA-KUT, J.W. WANDRASZ: Metody analizy termicznej i jej wykorzystanie w ochronie środowiska. Mat. konf. „Termiczne unieszkodliwianie odpadów. Procesy termiczne w gospodarce odpadami w regionach przyrodniczo-cennych”, PZITS Oddział Wielkopolski, Poznań 2004, ss. 133–141.
14. E.L. CHARLESLEY, S.B. WARRINGTON: Thermal Analysis – Techniques and Applications. The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1992.
15. J. WACHOWICZ, K. WYPIOR: Analiza termiczna mieszanek gumowych stosowanych do wyrobu taśm przenośnikowych dla górnictwa. *Górnictwo i Środowisko* 2006, nr 4, ss. 33–52.
16. J.W. WANDRASZ, A.J. WANDRASZ: Paliwa formowane. Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Warszawa 2006.

Kajda-Szcześniak, M., Wandrasz, J.W. Effect of Plastic Binder Addition in the Course of the Forming Process on the Applicability of Straw Briquettes in Thermal Processes. *Ochrona Środowiska* 2010, Vol. 32, No. 4, pp. 27–30.

Abstract: The study was conducted with briquette samples prepared from oat straw and a plastic material (low-density polyethylene, PE-LD) which acted as a binder. The upper limit of matrix heating was determined in order to obtain products of the mechanical strength desired. The thermal stability of the briquettes was related to the method of binder preparation. PE-LD was added either upon size reduction (mixed with straw and moulded) or without size reduction (in the form of a foil acting as an external

shell around the moulded straw). The results of thermal decomposition were presented in the form of a TG curve (mass decrement related to the temperature of sample heating) and a DTG curve (rate of change during heating of the sample). Thermogravimetric analysis was supplemented with measurements of the emitted gaseous products that had formed during combustion of the oat straw + PE-LD briquettes: CO₂, SO₂, SO₃, NO and NO₂. The study has demonstrated that oat-straw plastic-bound briquettes can be used in households as a fuel for heating and cooking purposes. The fuel has the added value of reducing the volume of vegetable and plastic wastes produced.

Keywords: Oat straw, polyethylene, briquetting, formed fuels, thermal processes, thermogravimetry.