



POLITYKA ENERGETYCZNA – ENERGY POLICY JOURNAL

2017 ♦ Tom 20 ♦ Zeszyt 1 ♦ 117–134

ISSN 1429-6675

Andrzej ROZWADOWSKI\*, Tadeusz DZIOK\*

## Zmiana składu chemicznego popiołu i poprawa właściwości energetycznych słomy zbożowej w wyniku jej wielokrotnego moczenia w wodzie

**STRESZCZENIE:** W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych procesu wielokrotnego moczenia wodą słomy, którą pozyskano z pszenicy ozimej ściętej w końcowym okresie jej dojrzewania. Dla próbek słomy surowej oraz wielokrotnie moczonej i suszonej po każdym zabiegu moczenia wykonano analizę techniczną i elementarną, zbadano skład chemiczny popiołu otrzymanego z badanej słomy oraz przeprowadzono analizę chemiczną wody oddzielonej od biomasy w poszczególnych cyklach moczenia. Przeprowadzone badania pozwoliły ocenić wpływ operacji wielokrotnego moczenia i suszenia na zmianę właściwości fizykochemicznych, które determinują przydatność słomy jako surowca w procesach spalania i zgazowania.

Badania wykazały, że stosując operacje wielokrotnego moczenia i suszenia świeżej słomy zbożowej można z niej usunąć niepożądane składniki, które wchodzą w skład substancji mineralnej. Składniki te pobierane są przez rośliny z podłoża podczas wegetacji w formie tzw. roztworów glebowych. W wyniku wielokrotnego moczenia w wodzie wymywane były ze słomy znaczne ilości jonów chlorkowych oraz związki zawierające siarkę i fosfor. Ponieważ w popiele preparowanej wodą biomasy zmniejszyła się jednocześnie zawartość metali alkalicznych można sądzić, iż do wody przechodziły dobrze rozpuszczalne w wodzie chlorki potasu i sodu. Redukcja rozpuszczalnych w wodzie soli przyczyniła się do zmniejszenia zawartości popiołu w badanej słomie i z punktu widzenia temperatur jego topności korzystnie wpłynęła na jego skład chemiczny.

Podczas zabiegu wielokrotnego moczenia ze słomy oprócz składników substancji mineralnej usuwane były związki organiczne. Wskazywały na to wysokie wartości wskaźnika ChZT wody po

\* Dr inż., AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Technologii Paliw, Kraków, e-mail: rozwadow@agh.edu.pl; tadeusz.dziok@agh.edu.pl

kolejnych zabiegach moczenia. Były to najprawdopodobniej produkty fotosyntezy wypłukane z tkanek pszenicy skoszonej w końcowej fazie dojrzwania. Ich wymycie ze słomy miało wpływ na wyniki analizy elementarnej. Stwierdzono, że w czasie moczenia zmniejszała się w słomie zawartość wodoru i siarki całkowitej, wzrastała natomiast zawartość węgla pierwiastkowego. Zmiany składu elementarnego były powodem nieznacznego obniżenia kaloryczności moczonej w wodzie słomy.

SŁOWA KLUCZOWE: biomasa roślinna, substancja mineralna, popiół, chlor, alkalia, wypłukiwanie

## Wprowadzenie

Biomasa rolnicza, a także pozrębowa biomasa leśna postrzegana jest jako ważny, chociaż wymagający pod względem technologicznym surowiec energetyczny (Skręta 2012; Uliasz-Bocheńczyk i in. 2015; Fijałkowska i Styszko 2011). Obok niewątpliwych zalet surowiec ten posiada wiele wad, do których należy zaliczyć niską gęstość energetyczną, włóknistą budowę oraz przede wszystkim niekorzystny skład chemiczny substancji mineralnej. Popiół z biomasy rolniczej charakteryzuje się często wysoką zawartością związków alkalicznych i chloru. Substancje te w procesie spalania stwarzają określone problemy eksploatacyjne. Ich wysoka koncentracja w produktach spalania wzmaga korozję, intensyfikuje procesy zużycia elementów instalacji kotłowej, a w przypadku jednostek stosujących techniki fluidalne zwiększa ryzyko aglomeracji złoża (Rybak 2006; Dzik i Rozwadowski 2012; Wandrasz i Wandrasz 2006; Ściążko i in. 2007).

Ilość i skład chemiczny substancji mineralnej roślin związany jest z ich procesami życiowymi i warunkami wzrostu. Wzrost ten wymaga ciągłego zaopatrywania komórek w substancje pokarmowe i w wodę. Produkty fotosyntezy dostarczane są do komórek przez całą dobę. Jest to możliwe dzięki okresowej akumulacji tych produktów tzw. akumulacji buforowej. Stanowi ona zabezpieczenie możliwości nieprzerwanego odżywiania rośliny nie tylko w nocy, ale także w różnych etapach jej rozwoju (Starck 2008).

Substraty fotosyntezy oraz jej produkty rozprowadzane są w roślinie za pomocą tkanek przewodzących: ksylemu i floemu. Podstawową funkcją ksylemu (drewna) jest dostarczanie do pędów i liści wody oraz rozpuszczonych w niej soli mineralnych pobieranych z podłoża, a w okresie np. rozpoczęcia wegetacji również transport substancji odżywczych zgromadzonych w elementach spichlerzowych rośliny. Natomiast produkty fotosyntezy rozprowadzane są głównie za pomocą floemu, czyli łyka (Starck 2008).

Oprócz transportu substancji pokarmowych i wody ksylem i floem przemieszczają również substancje sygnałowe i uczestniczą pośrednio w koordynacji procesów w oddalonych od siebie organach. Tą drogą dostarczane są m.in. informacje o zmianach w zapotrzebowaniu organów na substancje pokarmowe np. w czasie suszy (Holbrook i Zwieniecki 2005), czy w okresie przejścia roślin w fazę generatywną (Starck 2003).

Zmiana koncentracji odpowiednich substancji w tkankach przewodzących może informować również o deficycie światła obniżającym intensywność fotosyntezy, wymuszającym zmiany w dystrybucji substancji pokarmowych w roślinie (Starck 2003; Koch 1996). Sprawne przekazywanie informacji o konieczności modyfikacji procesów życiowych umożliwia przystosowanie organizmu do zmiennych warunków środowiska (Sowiński 1999). Takie reakcje obserwuje się np. u zbóż, w czasie kwitnienia oraz podczas wypełniania ziarniaków. Powierzchnia liści jest wówczas zbyt mała i występuje niedobór produktów bieżącej fotosyntezy powodujący konieczność wykorzystywania związków z akumulacji buforowej.

Przytoczone przykłady pokazują, że zjawiska zachodzące podczas wegetacji w tkankach przewodzących w różnych częściach roślin mogą mieć istotny wpływ na kształtowanie wielu parametrów, które determinują energetyczną przydatność surowca roślinnego. Istotny w tym względzie może być również okres i warunki, w którym następuje zbiór materiału roślinnego (Rybak 2006; Mirowski i Surma 2008).

Negatywne cechy biomasy roślinnej można w znaczny sposób ograniczyć, a sposób, w jaki tego można dokonać w przypadku, np. słomy zbożowej zaproponowała w pewnym sensie sama natura. Pozostawiając świeżo ściętą słomę (słoma żółta) na polu przez odpowiedni okres i pozwalając, aby oddziaływały na nią zmieniające się warunki atmosferyczne (rosa, deszcz, słońce) uzyskuje się tzw. słomę szarą o zdecydowanie bardziej korzystnych właściwościach fizykochemicznych. Uzyskana tą drogą poprawa właściwości fizykochemicznych może być na tyle atrakcyjna, że znane są w energetyce przypadki celowego moczenia słomy żółtej, które w perspektywie dłuższej żywotności kotłows są zabiegiem uzasadnionym ekonomicznie pomimo dodatkowych nakładów energetycznych (Rybak 2006; Jenkins i in. 1996; Davidsson i in. 2002).

Zabieg preparacji wodą biomasy roślinnej jest również skutecznie stosowany w technologii IFBB (ang. *Integrated Generation of Solid Fuel and Biogas from Biomass*) jako operacja wstępna poprawiająca właściwości trawy łąkowej, surowca do produkcji paliwa stałego i profermentu do wytwarzania biogazu (Goliński i in. 2014).

Celem prezentowanych w artykule badań było sprawdzenie, czy operacja wielokrotnego moczenia w wodzie biomasy roślinnej w postaci siewki słomy pszenicy może być skutecznym sposobem na poprawę jej atrakcyjności jako paliwa stałego. Czy stosując moczenie słomy wodą można w korzystny sposób modyfikować skład chemiczny popiołu zachowując w nim składniki pożądane, a eliminując składniki negatywne? Istotnym problemem w tych badaniach było również sprawdzenie, jak mocno proces moczenia oddziałuje na substancję organiczną, z której zbudowana jest słoma.

W trakcie eksperymentu przeprowadzono także analizę wody płuczającej w celu identyfikacji substancji, które przechodzą do niej podczas moczenia biomasy. Uzyskane tą drogą informacje pomogą wybrać odpowiedni sposób neutralizacji wody po operacji moczenia lub wskazać kierunek jej dalszego wykorzystania.

## 1. Zakres i metodyka badań

Obiektem badań była słoma dojrzewającej pszenicy ozimej skoszzonej w końcowym stadium dojrzewania. Pozbawiona kłosów pszenica została pocięta na sieczkę o długości około 1 cm i poddana procesowi wielokrotnego moczenia wodą demineralizowaną i suszenia. Zabieg moczenia prowadzono tak, aby jeden gram suchej sieczki zanurzony był zawsze w ściśle określonej ilości wody, tj. 8,3 cm<sup>3</sup>. Woda posiadała temperaturę 20°C, a czas każdego cyklu moczenia wynosił 1 godzinę. Po upływie tego czasu zawartość naczynia przenoszono na gęste sito, oddzielano wodę od sieczki i kierowano ją do analizy. Natomiast mokrą sieczkę suszono w suszarce w temperaturze 50°C, tak długo aż osiągnęła ona zawartość wilgoci, która umożliwiała przygotowanie z niej próbki do badań analitycznych. Po wydzieleniu z próbki ogólnej części biomasy potrzebnej na przygotowanie próbki analitycznej, resztę próbki zwracano ponownie do moczenia, które prowadzono z odpowiednio mniejszą ilością świeżej wody demineralizowanej. Proces moczenia i suszenia sieczki powtarzano czterokrotnie.

Podczas tak prowadzonego eksperymentu wykonano następujące analizy. W zakresie badania wody, dla próbek wody płuczanej pobranej po kolejnych cyklach moczenia oznaczano:

- ◆ wskaźnik pH według PN-90/C-4540.01,
- ◆ wskaźnik ChZT (metodą dichromianową),
- ◆ zawartość jonów chlorkowych,
- ◆ zawartość jonów azotanowych.

Wszystkie oznaczenia (oprócz pomiaru pH) wykonano za pomocą spektrofotometru DR 2000, wykorzystując procedury analityczne opracowane przez HACH Company (HACH 1992).

W trakcie badań biomasy wykonano analizę techniczną próbki wyjściowej biomasy (niemoczzonej sieczki) oraz próbek otrzymanych po kolejnych etapach jej moczenia. Podczas analizy technicznej przeprowadzono następujące oznaczenia:

- ◆ zawartości wilgoci według EN 14774:2009,
- ◆ zawartości części lotnych według EN 15148:2009,
- ◆ zawartości popiołu według EN 14775:2009 (stosowano temperaturę spopielania 815°C),
- ◆ ciepła spalania według EN 14918:2009.

Równocześnie próbki biomasy zostały poddane analizie elementarnej w celu oznaczenia zawartości: węgla, wodoru, siarki całkowitej i chloru. Pomiary zawartości węgla, wodoru i siarki całkowitej w próbkach biomasy przeprowadzono metodą wysokotemperaturowego spalania (temperatura 1350°C) w atmosferze tlenu. Do pomiaru wykorzystano analizator ELTRA CHS 580. Zawartość chloru w badanych próbkach oceniano metodą spalania w bombie kalorymetrycznej przy udziale mieszaniny Eschki, jako substancji wiążącej chlor w postaci chlorków. Ilość chlorków powstałych podczas spalania oznaczano spektrofotometrycznie według procedury HACH Company (HACH 1992) na podstawie pomiaru intensywności barwy roztworu otrzymanego w wyniku reakcji zawartych w wodzie jonów chlorkowych z rodankiem rtęci. W reakcji tej zostają uwolnione jony tiocyjanianowe, które reagując z jonami żelaza tworzyły

barwny kompleks. Intensywność barwy powstałego kompleksu zależna była od stężenia chlorków w badanym roztworze.

W trakcie badań przeprowadzono również analizę składu chemicznego popiołu uzyskanego podczas spalania próbek surowej i moczonej biomasy w piecu muflowym w temperaturze 815°C. Analizę składu chemicznego popiołu wykonano w Spektrometrze Emisyjnym z Plazmą Wzbudzoną Indukcyjnie OPTIMA 7300 DV firmy Perkin Elmer. Oznaczenie polegało na pomiarze ilości energii wydzielanej w czasie powrotu do stanu podstawowego atomów i jonów wzbudzonych w plazmie argonowej. Do badań spektrofotometrycznych kierowane były próbki popiołu poddane uprzednio mineralizacji w mineralizatorze mikrofalowym w stężonym (65%) kwasie azotowym specjalnej czystości w temperaturze 230°C pod ciśnieniem 3,0 MPa.

## 2. Wyniki badań i ich analiza

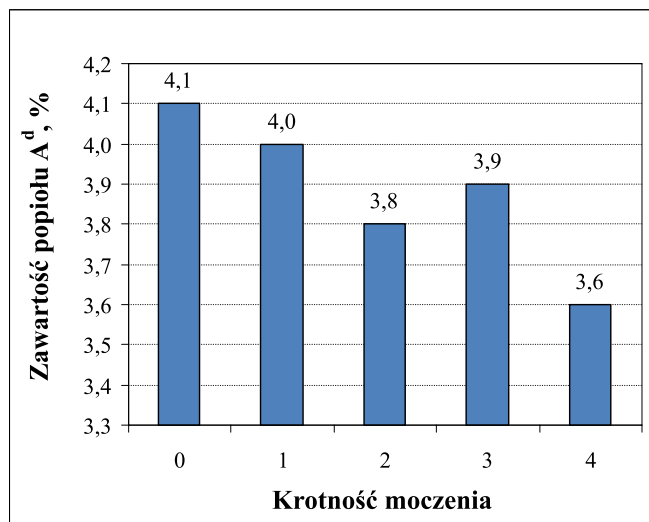
W tabeli 1 zostały zebrane wyniki analizy technicznej i elementarnej próbek surowej i preparowanej w wodzie słomy pszenicy.

Z danych zamieszczonych w tabeli 1 i na rysunku 1 wynika, że w trakcie moczenia słomy zmniejsza się w niej zawartość popiołu, która w próbkach suchej biomasy przed moczeniem wynosiła 4,1%, a w suchej biomacie po czwartym moczeniu 3,6%. Oznacza to, że z biomasy podczas wielokrotnego moczenia wypłukiwana była substancja mineralna.

TABELA 1. Wyniki analizy technicznej i analizy elementarnej próbek biomasy ze słomy pszenicy

TABLE 1. Proximate and ultimate analysis of the examined straw samples

Badany parametr	Rodzaj próbki słomy				
	surowa	po pierwszym moczeniu i suszeniu	po drugim moczeniu i suszeniu	po trzecim moczeniu i suszeniu	po czwartym moczeniu i suszeniu
Wilgoć analityczna $W^a$ [%]	7,6	8,2	6,3	7,5	6,1
Zawartość popiołu $A^d$ [%]	4,1	4,0	3,8	3,9	3,6
Zawartość części lotnych $V^d$ [%]	76,76	77,03	78,70	78,84	80,07
Ciepło spalania $Q_s^d$ [MJ/kg]	19,092	19,023	18,712	18,520	18,549
Zawartość węgla $C^d$ [%]	45,9	46,6	47,0	47,2	47,2
Zawartość wodoru $H^d$ [%]	7,06	6,50	6,44	6,27	6,43
Zawartość siarki całkowitej $S_t^d$ [%]	0,091	0,082	0,070	0,064	0,051
Zawartość chloru $Cl^d$ [%]	0,287	0,249	0,218	0,188	0,159



Rys. 1. Zmiana zawartości popiołu w próbkach biomasy ze słomy pszenicy podczas moczenia w wodzie

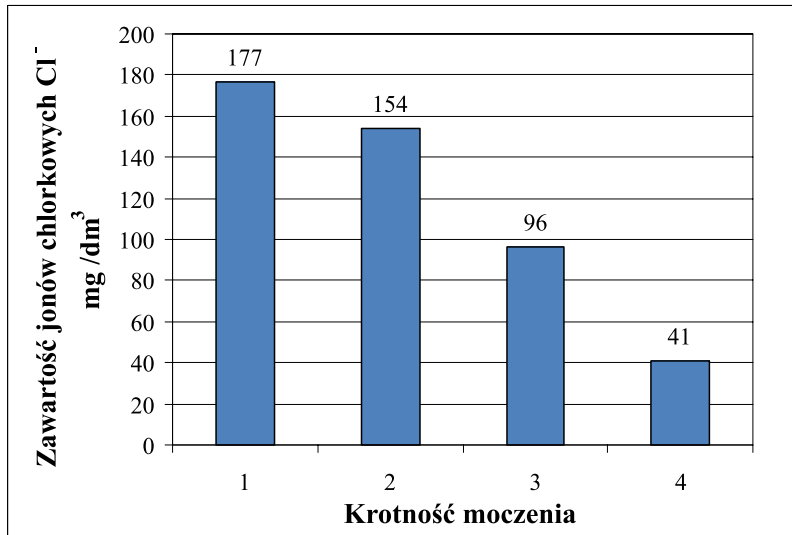
Fig. 1. Changes in ash content in the straw during water washing

Zjawisko wypłukiwania z próbek biomasy składników substancji mineralnej rozpuszczalnych w wodzie (chlorków i azotanów) potwierdziły wyniki badań wody oddzielanej od biomasy po kolejnych etapach moczenia, które przedstawiono w tabeli 2. Rezultaty oznaczeń wykonanych w trakcie analizy wody pokazały również, że oprócz soli mineralnych z biomasy mogły być wymywane substancje organiczne. Na obecność tych substancji w wodzie wskazują wyniki pomiaru wskaźnika ChZT. Badania wykazały również, że intensywność przechodzenia do wody zarówno składników mineralnych, a także substancji organicznych wyraźnie malała w trakcie kolejnych etapów moczenia słomy. Prezentują to wyniki analiz wszystkich próbek wody pobranych podczas preparacji biomasy przedstawione na rysunkach 2 i 3.

TABELA 2. Wyniki analizy wody po operacji moczenia słomy

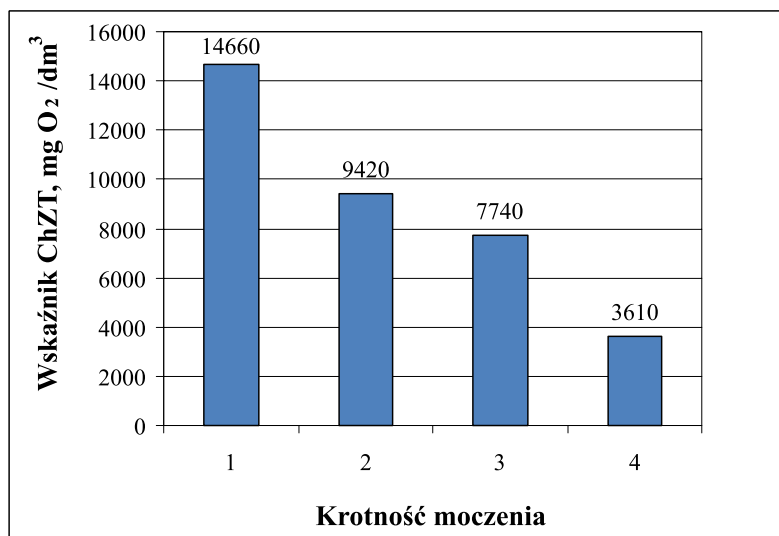
TABLE 2. Water analysis after straw washing

Badany parametr	Rodzaj próbki wody			
	pierwsze moczenie	drugie moczenie	trzecie moczenie	czwarte moczenie
pH	5,15	6,15	6,43	6,35
Wskaźnik ChZT [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	14 660	9 420	7 740	3 610
Zawartość chlorków [mg Cl <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup> ]	177	154	96	41
Zawartość azotanów [mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup> ]	16	9	9	1



Rys. 2. Zawartość jonów chlorkowych w próbkach wody po operacji moczenia słomy

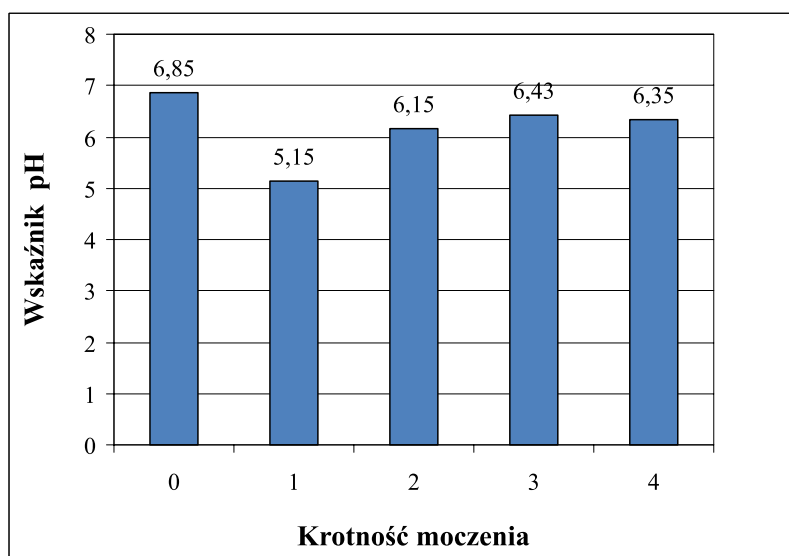
Fig. 2. Content of chlorine ions in the water samples during straw washing



Rys. 3. Wyniki pomiaru wskaźnika ChZT próbek wody po operacji moczenia słomy

Fig. 3. Chemical oxygen demand (COD) in the water samples during straw washing

W trakcie moczenia rozdrobnionej słomy pszenicy w wodzie demineralizowanej ( $\text{pH} = 6,85$ ; przewodność właściwa  $24 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) zmieniał się na kwaśny odczyn wody pozostałej po kolejnych cyklach moczenia. Najbardziej kwaśny charakter miała woda oddzielona od biomasy w trakcie pierwszego moczenia ( $\text{pH} = 5,15$ ). W kolejnych etapach moczenia wskaźnik ten stopniowo wzrastał i zbliżał się do wartości, którymi charakteryzowała się woda demineralizowana używana do preparacji próbek (rys. 4).



Rys. 4. Wyniki pomiaru wskaźnika pH próbek wody po operacji moczenia słomy

Fig. 4. pH of the water samples during straw washing

Operacja wielokrotnego moczenia wywarła istotny wpływ na skład chemiczny popiołu otrzymanego z preparowanej wodą słomy. Świadczą o tym wyniki badania jego składu zamieszczone w tabeli 3.

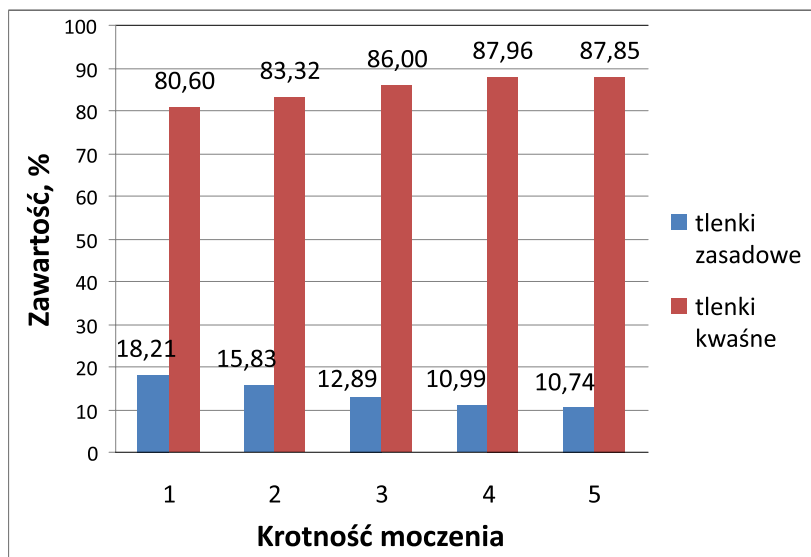
Z danych tych wynika, że w trakcie wielokrotnego moczenia i suszenia słomy w popiele z niej otrzymanym (temperatura spopielania  $815^{\circ}\text{C}$ ) wyraźnie zmniejszała się zawartość tlenków o charakterze zasadowym, natomiast wzrastała sumaryczna zawartość tlenków kwaśnych (rys. 5). Spadek koncentracji tlenków zasadowych ogółem był głównie związany ze zmniejszeniem procentowego udziału tlenków alkalicznych potasu i sodu w popiele (rys. 6). Źródłem tych tlenków są przede wszystkim rozpuszczalne w wodzie sole, które pszenica pobiera w trakcie wegetacji z podłoża. Natomiast wzrost udziału w popiele tlenków kwaśnych był związany z większą zawartością nierozpuszczalnego w wodzie ditlenku krzemu. Jego koncentracja w próbkach popiołu ze słomy surowej (niemoczonej) wynosiła 65%, zaś w próbkach popiołu ze słomy moczonej i suszonej czterokrotnie wzrastała do 80%. Po czterokrotnym moczeniu w popiele słomy zmalała dwukrotnie koncentracja takich tlenków jak  $\text{SO}_3$  i  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Sugeruje to, że z substancji



TABELA 3. Skład chemiczny popiołu otrzymanego z próbek słomy przed i po moczeniu w wodzie [%]

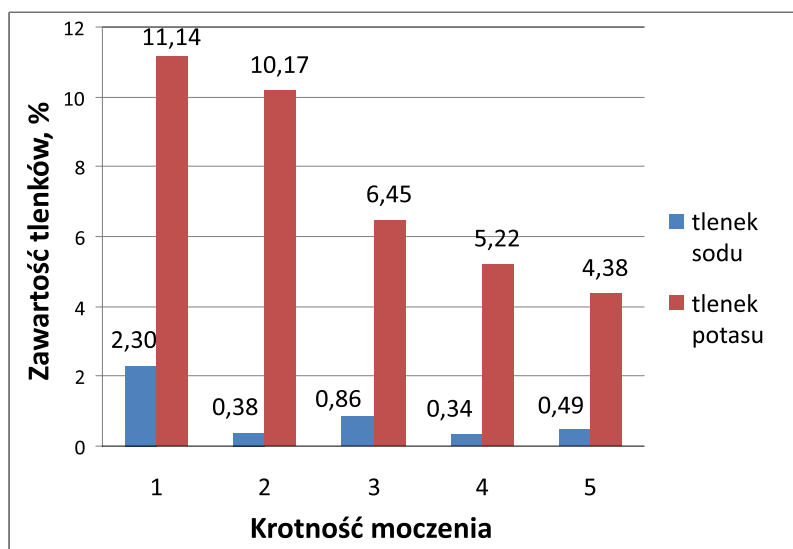
TABLE 3. Chemical composition of ash in samples of raw and washed straw [%]

Rodzaj tlenku	Przed moczeniem	Po pierwszym moczeniu i suszeniu	Po drugim moczeniu i suszeniu	Po trzecim moczeniu i suszeniu	Po czwartym moczeniu i suszeniu
Tlenki zasadowe					
Li <sub>2</sub> O	0,0541	0,0082	0,0271	0,0117	0,0208
Na <sub>2</sub> O	2,2960	0,3827	0,8646	0,3429	0,4929
K <sub>2</sub> O	11,1380	10,1716	6,4478	5,2245	4,3830
CaO	3,0499	2,9045	3,3035	3,1050	3,4494
MgO	1,3371	1,4501	1,3748	1,4182	1,4107
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3388	0,9135	0,8765	0,8854	0,9797
Suma	18,2139	15,8306	12,8943	10,9877	10,7365
Tlenki kwasowe					
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0100	0,0173	0,0158	0,0256	0,0207
SO <sub>3</sub>	4,8275	3,0062	2,7685	2,3649	2,3072
SiO <sub>2</sub>	65,0000	71,0000	75,5000	79,5000	80,0000
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10,7642	9,2982	7,7108	6,0732	5,5270
Suma	80,6017	83,3217	85,9951	87,9637	87,8549
Tlenki amfoteryczne					
ZnO	0,0206	0,0184	0,0716	0,0714	0,1207
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1190	0,1389	0,3214	0,1379	0,2237
Mn <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0638	0,0891	0,1014	0,1051	0,1104
Suma	0,2034	0,2464	0,4944	0,3144	0,4548
Tlenki i niebezpieczne					
UO <sub>3</sub>	0,0000	0,0000	0,0017	0,0000	0,0000
TiO <sub>2</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0008	0,0005	0,0037	0,0020	0,0003
PbO	0,0015	0,0005	0,0043	0,0028	0,0069
CrO <sub>3</sub>	0,0080	0,0112	0,0158	0,0281	0,0248
CdO	0,0006	0,0003	0,0004	0,0004	0,0005
Suma	0,0109	0,0125	0,0259	0,0333	0,0325
Tlenki pozostałe	1,0043	0,5888	0,5903	0,7009	0,9213



Rys. 5. Zmiana sumarycznej zawartości tlenków zasadowych i kwaśnych w popiele słomy w wyniku jej moczenia w wodzie

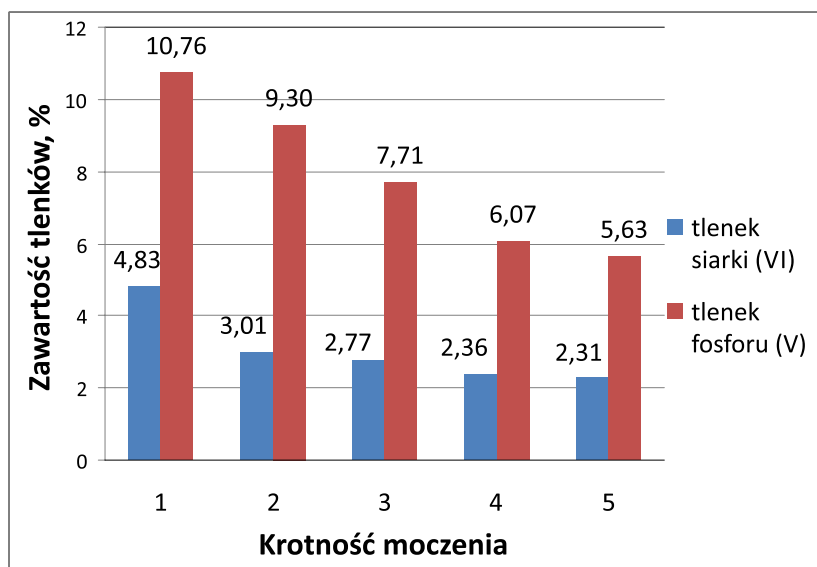
Fig. 5. Changes in the total alkaline and acidic oxides content in the straw ash during water washing



Rys. 6. Zmiana zawartości tlenków sodu i potasu w popiele słomy w wyniku jej moczenia w wodzie

Fig. 6. Changes in the content of sodium and potassium oxides in the straw ash during water washing

mineralnej słomy została wyeliminowana znaczna ilość rozpuszczalnych w wodzie substancji zawierających siarkę i fosfor (rys. 7). Potwierdzają to między innymi wyniki oznaczeń zawartości siarki całkowitej wykonane dla próbek słomy preparowanej wodą, które zaprezentowano na rysunku 8.

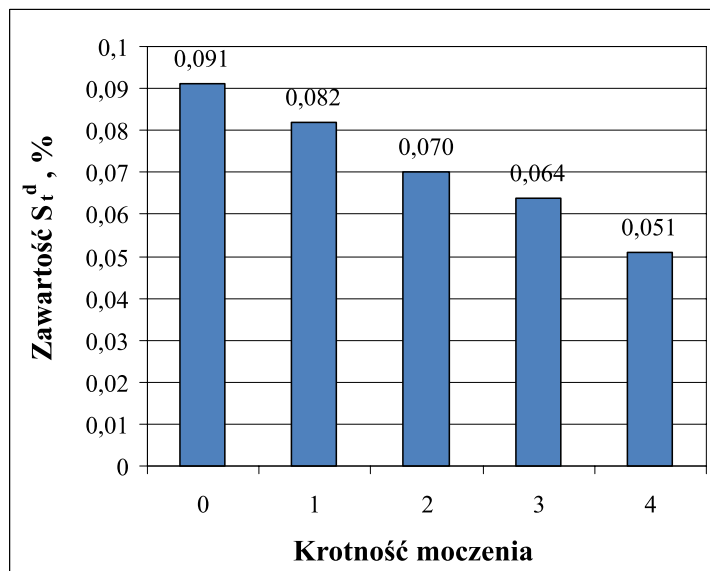


Rys. 7. Zmiana zawartości tlenków siarki i fosforu w popiele słomy w wyniku jej moczenia w wodzie

Fig. 7. Changes in content of the sulfur and phosphorus oxides in the straw ash during water washing

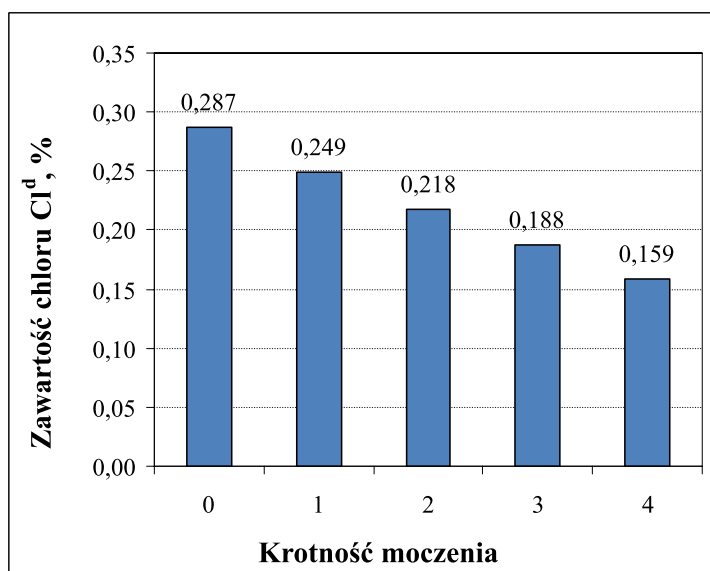
Czterokrotne moczenie i suszenie słomy spowodowało wzrost w popiele zawartości tlenków wykazanych w tabeli 2 jako niebezpieczne. Ich sumaryczna koncentracja nie przekraczała jednak 0,05% i sugeruje, że substancje te w trakcie moczenia nie przechodziły do wody, lecz pozostawały w biomase stałej.

Analiza wyników badań biomasy ze słomy przed i po moczeniu oraz wody z poszczególnych etapów moczenia dostarczyła kolejnych informacji, istotnych z punktu widzenia jakości biomasy jako paliwa. W tabeli 1 i na rysunku 9 przedstawiono rezultaty pomiaru zawartości chloru w próbkach moczonej słomy, który w biomase roślinnej występuje głównie w postaci rozpuszczalnych w wodzie chlorków KCl i NaCl (Khan i in. 2009; Król i in. 2010). Z zamieszczonych danych wynika, że w efekcie czterokrotnego moczenia i suszenia w biomase nastąpiła prawie 45-procentowa redukcja zawartości tego pierwiastka, który przechodził do wody w postaci jonów chlorkowych  $\text{Cl}^-$ . Zawartość jonów chlorkowych w wodzie oddzielonej od słomy po kolejnych cyklach moczenia przedstawia tabela 2 i rysunek 2. Porównując zawartości chloru w biomase i jonów chlorkowych przechodzących do wody płuczającej można zauważyć wysoką korelację wyników tych oznaczeń, prezentuje to rysunek 10. Z danych tych wynika również, że operacja suszenia po kolejnych cyklach moczenia biomasy była źródłem wtórnej akumulacji



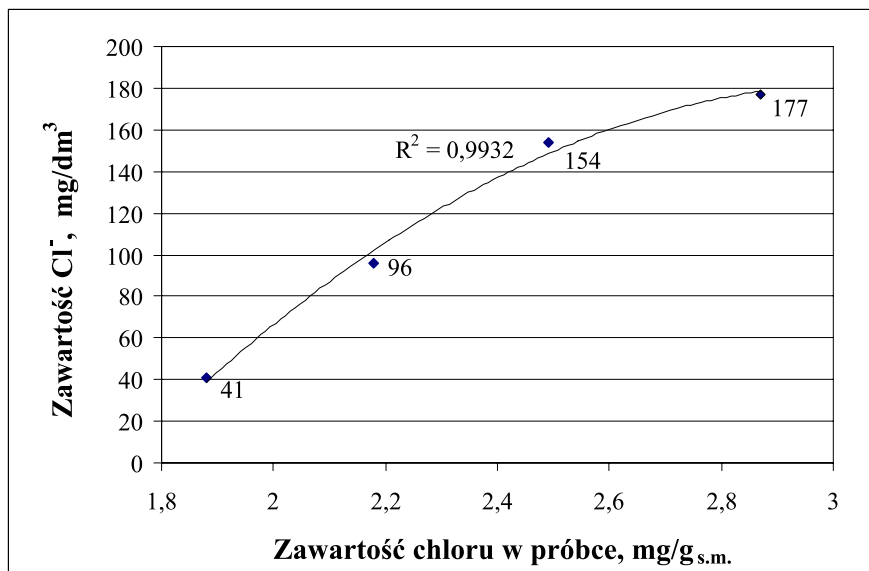
Rys. 8. Zmiana zawartości siarki całkowitej w słomie w wyniku jej moczenia w wodzie

Fig. 8. Changes in the sulfur content in the straw during water washing



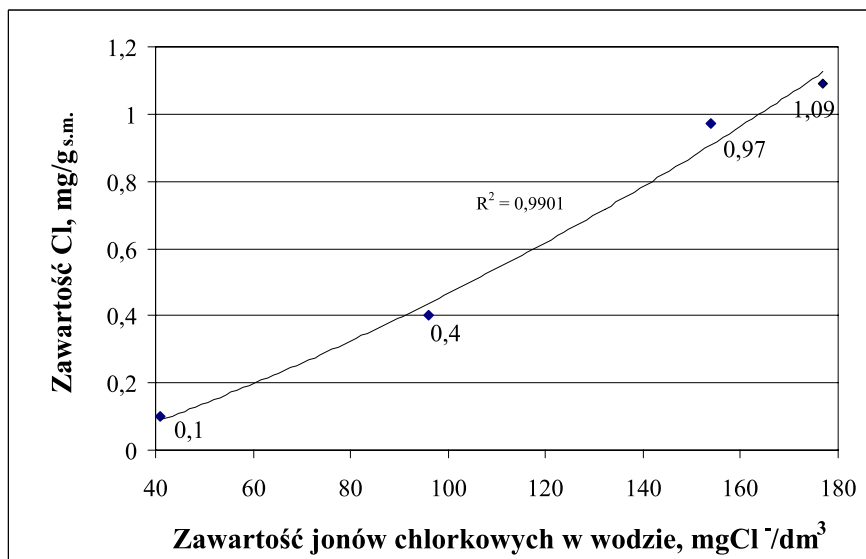
Rys. 9. Zmiana zawartości chloru w słomie w wyniku jej moczenia w wodzie

Fig. 9. Changes in the chlorine content in the straw during water washing



Rys. 10. Zależność koncentracji jonów chlorkowych w wodzie od zawartości chloru w mocznej słomie

Fig. 10. Relationship between the concentration of chlorine ions in the water and the chlorine content in the washed straw



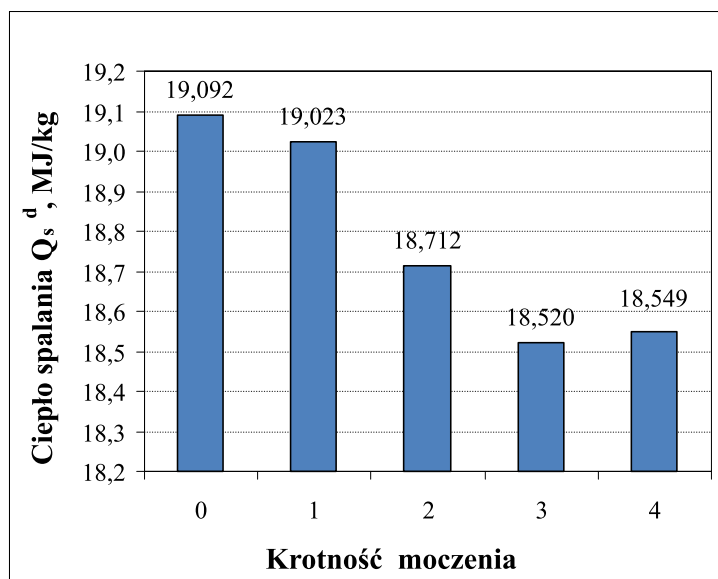
Rys. 11. Wpływ stężenia jonów chlorkowych w wodzie na ilość zdeponowanego chloru w próbce słomy podczas suszenia

Fig. 11. Influence of the concentration of chlorine ions in the water on the amount of chlorine deposited in the straw during its drying

chloru w biomasy. Wypłukane uprzednio chlorki zawracane były z powrotem do biomasy po odparowaniu resztek zawartej w niej wody. Ilość zawróconego w ten sposób chloru była skorelowana z zawartością jonów chlorkowych w wodzie (rys. 11).

Wyniki analizy wody z poszczególnych etapów moczenia słomy sugerują, że w trakcie procesu z biomasy wymywane były również substancje organiczne. Prawdopodobnie były to fotosymilaty transportowane do różnych organów rośliny (tzw. akceptorów fotosymilatów) (Starck 2008). Wskazują na to wysokie wartości wskaźników ChZT, którymi charakteryzowała się woda oddzielona od słomy po moczeniu i zmiany w składzie elementarnym biomasy. Zmiany te dotyczyły szczególnie zawartości węgla  $C^d$ , którego koncentracja w suchych próbkach biomasy po czwartym moczeniu wzrosła o około 1% w stosunku do biomasy przed moczeniem oraz wodoru  $H^d$  – spadek zawartości o około 0,6%.

Konsekwencją zmian w zawartości popiołu w słomie podanej procesowi moczenia oraz jej składu elementarnego było obniżenie ciepła spalania, które zmierzono w trakcie tych badań i przedstawiono na rysunku 12. Próbki słomy kierowanej do moczenia posiadały w stanie suchym ciepło spalania wyższe o około 500 kJ/kg niż próbki słomy czterokrotnie moczonej i suszonej.



Rys. 12. Zmiana kaloryczności słomy w wyniku jej moczenia w wodzie

Fig. 12. Changes in the calorific value of the straw during water washing

## Podsumowanie

Opisane w pracy badania, które zainspirowane zostały naturalnymi zjawiskami jakie zachodzą w trakcie sezonowania słomy na polu po zbiorze plonu, dostarczyły wielu istotnych informacji dotyczących zmian ocenianych właściwości fizykochemicznych słomy podczas jej moczenia w wodzie. Informacje te mogą być wykorzystane jako wytyczne do prawidłowej organizacji operacji przygotowania słomy przed jej ostatecznym energetycznym zagospodarowaniem.

Rezultaty badań potwierdziły, że proces wielokrotnego moczenia i suszenia słomy z dojrzewającej pszenicy podnosił jej walory energetyczne. Podczas tego procesu ze słomy została usunięta część substancji mineralnej, a wraz z nią znaczna ilość chlorków oraz związków zawierających siarkę i fosfor. W wyniku ich wyplukania zmienił się wyraźnie skład chemiczny popiołu ze słomy. W popiele zaobserwowano około 64% redukcję zawartości tlenków alkalicznych ( $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{O}$ ) i prawie 50-procentową redukcję pięciotlenku fosforu  $\text{P}_2\text{O}_5$ . W ten sposób z biomasy wyeliminowano również około 45% zawartości chloru oraz 44% zawartości siarki całkowitej. Obniżenie zawartości tych zanieczyszczeń w połączeniu z redukcją zawartości popiołu niewątpliwie korzystnie wpłynęła na ekologiczną wartość potencjalnego paliwa.

Charakterystyczną cechą popiołu ze świeżej, niemoczonej słomy była wysoka zawartość tlenków alkalicznych  $\text{K}_2\text{O}$  i  $\text{Na}_2\text{O}$ , która przekraczała 13%. W wyniku czterokrotnego moczenia wodą sumaryczna zawartość tych tlenków w popiele została zredukowana do poziomu poniżej 5%. Wyeliminowanie znacznej ilości tlenków alkalicznych z popiołu zmieniło proporcje pomiędzy zawartością tlenków zasadowych i kwaśnych, co powinno korzystnie wpłynąć na temperaturę jego topliwości. W rezultacie popiół z preparowanej wodą słomy powinien wykazywać mniejszą skłonność do odkładania się na powierzchniach kotła lub reaktora zgazowania niż popiół ze słomy surowej. Należy jednak zaznaczyć, że w przypadku wykorzystania słomy do zgazowania, surowiec będzie tracił podczas moczenia substancje (np. potas), które katalizują reakcje zgazowania.

Konsekwencją oddziaływania wody na substancję mineralną i organiczną była zmiana składu chemicznego biomasy pozyskanej z dojrzewających pędów pszenicy. W rezultacie czterokrotnego moczenia zaobserwowano stosunkowo niewielki, niespełna 3-procentowy, spadek wartości ciepła spalania tak preparowanej słomy.

Analizując efekty procesu wielokrotnego moczenia połączonego z wielokrotnym suszeniem, łatwo zauważyć, że proces ten, którego głównym celem ma być redukcja związków zawierających chlor i alkalia, powinien być odpowiednio zorganizowany. Wyniki badań sugerują, że powinno się unikać termicznej obróbki biomasy po kolejnych etapach moczenia, gdyż w trakcie suszenia do biomasy zawracana jest znaczna część uprzednio wymytych substancji. Oddzielanie biomasy od wody płuczącej powinno odbywać się na zasadzie mechanicznego jej odwadniania.

Praca została wykonana w ramach pracy statutowej AGH 11.11.210.213.

## Literatura

- DAVIDSSON i in. 2002 – DAVIDSSON, K.O., KORESGREN, J.G., PETTERSSON, J.B.C. i JAGLID, U. 2002. The effects of fuel washing techniques on alkali release from biomass. *Fuel* 81(2), s. 137–142.
- DR/2000. 1992. *Spectrophotometer Handbook, Procedures Manual*. Printed in USA.
- DZIK, T. i ROZWADOWSKI, A. 2012. Metodyka doboru składników kompozytowych paliw stałych dla celów zgazowania. *Polityka energetyczna – Energy Policy Journal* 15(3), s. 169–180.
- FIJALKOWSKA, D. i STYSZKO, L. 2011. Ciepło spalania biomasy wierzbowej. *Rocznik Ochrona Środowiska* 13, s. 875–890.
- GOLIŃSKI i in. 2014 – GOLIŃSKI, P., DASZKIEWICZ, J., GOLIŃSKA, B. i CZERWIŃSKI, M. 2014. Nowe rozwiązania technologiczne – lepsze wykorzystanie biomasy łąkowej. *Czysta energia* 9, s. 38–41.
- HOLBROOK, N.M. i ZWIENIECKI, M.A. 2005. *Vascular transport in plants*. Elsevier Academic Press, 592 s.
- JENKINS i in. 1996 – JENKINS, B.M., BAKKER, R.R. i WEI, J.B. 1996. On the properties of washed straw. *Biomass and Bioenergy* 10(4), s. 177–200.
- KHAN i in. 2009 – KHAN, A.A., de JONG, W., JANSSENS, P.J. i SPLIETHOFF, H. 2009 Biomass combustion in fluidized bed boilers, Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology* 90(1), s. 21–50.
- KOCH, K.E. 1996. Carbohydrate-modulated gene expression in plants. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 47, s. 509–540.
- KRÓL i in. 2010 – KRÓL, D., ŁACH, J. i POSKROBKO, S. 2010. O niektórych problemach związanych z wykorzystaniem biomasy nieleśnej w energetyce. *Energetyka* 1, s. 53–62.
- MIROWSKI, T. i SURMA, T. 2008. Paliwa biomasowe w sektorze wytwarzania energii elektrycznej i ciepła w Polsce. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 24, z. 3/3, s. 211–221.
- RYBAK, W. 2006. *Spalanie i współspalanie biopaliw stałych*. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 411 s.
- SKRĘTA, M. 2012. Obrót zieloną biomasą leśną. *Czysta Energia* 7–8, s. 30–32.
- SOWIŃSKI, P. 1999. Transport of photoassimilates in plants under unfavourable environmental conditions. *Acta Phys. Plant* 21, s. 75–85.
- STARCK, Z. 2003. *Transport i dystrybucja substancji pokarmowych w roślinach*. Warszawa: Wydawnictwo SGGW, 356 s.
- STARCK, Z., 2008. Funkcja tkanek przewodzących: zaopatrzenie w substancje pokarmowe i udział w koordynacji procesów w roślinach. *Kosmos Problemy Nauk Biologicznych* 57(1–2), s. 67–83.
- ŚCIAŻKO i in. red. 2007 – ŚCIAŻKO, M., ZUWAŁA, J. i PRONOBIS, M. 2007. *Współspalanie biomasy i paliw alternatywnych w energetyce*. Zabrze–Gliwice: Wydawnictwo Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla i Politechniki Śląskiej, 363 s.
- ULIASZ-BOCHEŃCZYK i in. 2015 – ULIASZ-BOCHEŃCZYK, A., PAWLUK, A. i SIERKA, J. 2015. Wymywalność zanieczyszczeń z popiołów lotnych ze spalania biomasy. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 31(3), s. 145–156.
- WANDRASZ, J.W. i WANDRASZ, A. 2006. *Paliwa formowane, biopaliwa i paliwa z odpadów w procesach termicznych*. Warszawa: Wydawnictwo Seidel-Przywecki, 466 s.



Andrzej ROZWADOWSKI, Tadeusz DZIOK

## Changes in the chemical composition of ash and the enhancement of energy properties of cereal straw as a result of its multiple water washing

### Abstract

In the paper, the laboratory results of the process of multiple straw water washing are presented. The analyzed straw was obtained from winter wheat mowed at the final stage of vegetation. The proximate and ultimate analysis was conducted for raw straw as well as for washed straw and the chemical composition of ash was determined. The chemical analysis of water from straw washing was also performed. The conducted studies allowed for the assessment of the influence of the processes of multiple washing and drying of straw on the physicochemical properties determining its use as feedstock in the combustion and gasification processes.

Studies have shown that the undesirable components of mineral matter could be removed in the multiple water washing and drying of straw processes. These components are taken by plants from the ground during vegetation. As a result of multiple straw water washing, significant amounts of chlorine ions and sulfur and phosphorus compounds were leached. Simultaneously, a decrease in the content of alkali metals was noticed in the ash of the washed straw. This suggests that water-soluble sodium and potassium chlorides were leached. The reduction of the content of water-soluble salts contributed to the decrease in the ash content.

Organic compounds were also leached during the multiple straw water washing process. This was indicated by high values of the chemical oxygen demand (COD) in the water after straw washing. They most probably were the products of the photosynthesis process which were leached from the wheat tissues. Their removal from the straw had an impact on the ultimate analysis. A decrease in the content of hydrogen and total sulfur as well as an increase in carbon content was noticed during the straw washing process. Changes in elemental composition were the reason for a slight decrease in the calorific value of the washed straw.

KEYWORDS: biomass, mineral matter, ash, chlorine, alkali, washing

