

mgr Adam GIERASIMCZUK

Komenda Wojewódzka PSP w Białymstoku

Wydział Kontrolno – Rozpoznawczy

NIEBEZPIECZEŃSTWO SAMOZAPŁONU TOWARZYSZĄCE SKŁADOWANIU BIOMASY PRZEZNACZONEJ DO CELÓW ENERGETYCZNYCH

Streszczenie

Paliwa stosowane w energetyce często wymagają składowania. Wielokrotnie towarzyszy temu ryzyko wystąpienia pożaru. Jego przyczyną może być samozapłon. Szczególne zagrożenie dotyczy luźnej biomasy.

Summary

Fuels applied in energetics often require storing. Repeatedly a risk of the fire appearance is accompanying it. His cause can be a self-ignition. The particular hazard concerns in thin biomass.

Wszystkie stosowane w energetyce paliwa są substancjami mniej lub bardziej palnymi. Magazynowane w silosach, hałdach lub zasobnikach mogą ulegać samozapaleniu. Zjawisko to możliwe jest również podczas przemiału. Na samozapłon jako całość składa się wiele procesów fizycznych, chemicznych i biologicznych. Ich występowanie i przebieg są bardzo zróżnicowane, w zależności od rodzaju paliwa. Spalanie biomasy jest jednym z najczęściej stosowanych sposobów pozyskiwania energii ze źródeł odnawialnych. Cechą tego paliwa jest duża podatność na samozapłon podczas składowania.

Węgiel stosuje się w energetyce najczęściej i w największych ilościach. Dotyczy go więc również problem samozapalenia podczas magazynowania w hałdzie. Następuje wówczas wietrzenie paliwa. Przy dobrym dostępie tlenu możliwe jest wystąpienie stanu żarzenia, który może przejść w pożar. Oprócz łatwości dostępu tlenu, ryzyko samozapłonu zwiększa duży udział frakcji rozdrobnionego węgla oraz wysoka zawartość części lotnych,

wilgoci, pirytu i egzynitu. Drobne frakcje i lotne części paliwa węglowego są najbardziej podatne na utlenianie. Wilgoć powoduje chemiczną aktywację węgla, tym samym zwiększa zdolność pochłaniania tlenu i utleniania się. Wysoka zawartość wody opóźnia samozapłon. Ponadto, w reakcji z tlenem i wodą, następuje utlenianie pirytu i egzynitu. Jest to reakcja przebiegająca z dodatnim efektem cieplnym. Duże znaczenie może mieć również wielkość składowiska. Największe zagrożenie dotyczy dużych hałd [1].

Analiza procesu samozapalenia pozwala na wyróżnienie dwóch głównych okresów. Pierwszy z nich, inkubacyjny zachodzi przy nieznacznie podwyższonej temperaturze. Przy samonagrzewaniu, jest to drugi okres, następuje wzrost temperatury do 60-80°C. Dalszy wzrost temperatury powoduje parowanie substancji nad hałdą, emisję CO i węglowodorów aromatycznych. Do podstawowych objawów samozapłonu zalicza się silny wzrost temperatury nad hałdą i unoszenie się mlecznego dymu. Dobry dostęp powietrza powoduje rozwój pożaru [1].

Ryzyko wystąpienia samozapłonu w składowiskach węgla ogranicza się poprzez okresowe opróżnianie składowiska, zmniejszanie kąta nachylenia hałdy, używanie sztucznych kurtyn, pokrycie hałdy warstwą materiału utrudniającego dostęp powietrza, zagęszczanie złoża, a także monitoring procesu samonagrzewania się w złożu. Większość spośród wymienionych procesów ma za zadanie ograniczyć dostęp tlenu do wnętrza hałdy. Zmniejszenie kąta nachylenia zbocza stosuje się w celu zmniejszenia jej penetracji przez wiatr. Sztuczne kurtyny, jak wały ziemne, pasy zadrzewień, stosuje się w celu osłonięcia hałdy przed wiatrem. Zagęszczanie ma na celu zmniejszenie porowatości węgla. Monitoring polega na kontroli temperatury, udziału gazowych półproduktów reagowania, takich jak CO, CO₂, CH₄, H₂ [1].

Jak wspomniano powyżej, cechą biomasy jest duża podatność na samozapłon podczas składowania. W porównaniu z węglem, właściwości biomasy są zupełnie inne. Inne są również procesy zachodzące w złożu. Główną przyczyną wzrostu temperatury są tutaj procesy mikrobiologiczne.

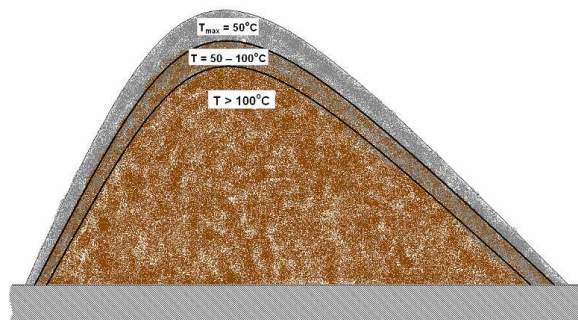
Składowiska biomasy mają różną konstrukcję, która uzależniona jest od formy i rodzaju biomasy. Luźna biomasa zawiera znaczne ilości wody. Jest mało wrażliwa na zawilgocenie, stąd też skoszona trzcina lub roślinność trawiasta, kłody, papierówka, luźne trociny i zrębki, składowane są na wydzielonych fragmentach placów węglowych lub nowo projektowanych składowiskach. Składuje się je bez zadaszania. Wiaty, zadaszania, czy też zamknięte silosy konieczne są natomiast przy składowaniu brykietów i peletów. Kontakt z wilgocią powoduje pogorszenie właściwości energetycznych paliwa, kruszenie i rozpadanie

się ich [2]. Suche paliwa formowane są w znacznie mniejszym stopniu narażone na samozapłon.



Ryc. 1. Hałda luźnej biomasy przeznaczonej do energetycznego wykorzystania [2].

W obrębie dużej hałdy składowanej biomasy można wyróżnić 3 warstwy (Ryc. 2). Głównym czynnikiem różnicującym jest ich temperatura. Temperatura zewnętrznej warstwy związana jest z silnym oddziaływaniem czynników atmosferycznych. Charakterystyczne są tutaj duże wahania temperatury, w największym stopniu jest ona zależna od temperatury powietrza i nasłonecznienia. Ze względu na brak czynników utrudniających parowanie, proces przebiega samorzutnie. Głębsza warstwa jest cienka. Jej cechą charakterystyczną jest duża gęstość objętościowa, biomasa jest w tym miejscu wyróżnia się zbitą konsystencją. Warstwa ta stanowi izolację pomiędzy atmosferą a wnętrzem hałdy. Najgłębiej zalegające cząstki biomasy tworzą trzecią warstwę, która wyróżnia się najwyższą temperaturą i największą objętością [3].



Ryc. 2. Warstwowość hałdy składowanej biomasy.

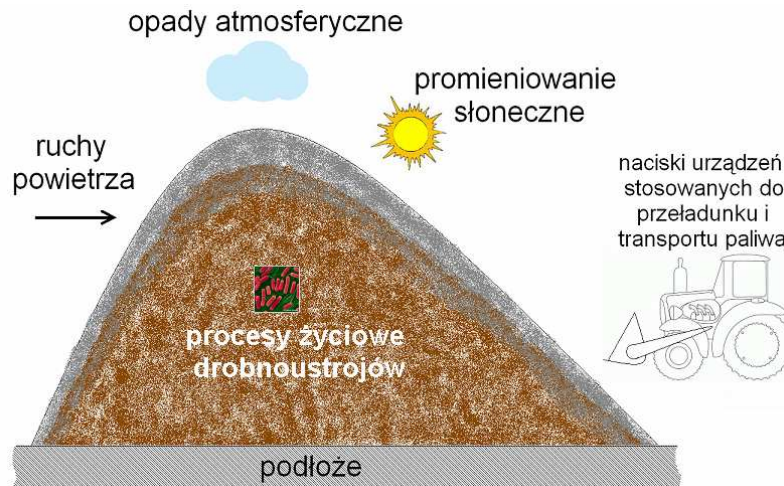
(źródło: opracowanie własne)

Właściwości składowanej w hałdzie biomasy uzależnione są od wielu czynników. Stosy o dużej objętości narażone są na długotrwałe wpływy atmosferyczne, takie jak zmiany temperatury, zmiany wilgotności powietrza. Jak wspomniano wyżej, najsilniejsze oddziaływanie czynników atmosferycznych dotyczy zewnętrznej, powierzchniowej warstwy. Jej cechą są duże zmiany wilgotności i temperatury. Zachodzi tutaj również duża wymiana cząsteczek z atmosferą. Na hałdę oddziałują zarówno siły wewnętrzne, jak i zewnętrzne. Gęstość materiału w tej części jest dość mała. Na pewnej głębokości obserwuje wzrost gęstości objętościowej biomasy. Stan ten spowodowany jest naciskiem wyżej zalegającej mokrej biomasy. Towarzyszą temu też naciski spychacza lub innych maszyn stosowanych do transportu i przeładunku paliwa. Możliwe są również naciski od spodu [3].



Ryc. 3. Transport i przeładunek biomasy [2].

Właściwości biomasy uzależnione są również od zachodzących w głębi hałdy procesów mikrobiologicznych. Intensywna działalność drobnoustrojów objawia się brunatnieniem biomasy, rozwojem pleśni i innych grzybów, bakterii, a także wzrostem temperatury wewnątrz hałdy. Wszystko to wpływa na pogorszenie jakości biomasy, zmniejsza jej wartości energetyczne. Cząstki biomasy przechodzą odkształcenia. Następuje skręcanie ich, naprężanie. Występują też siły powierzchniowe i objętościowe, siły wewnętrzne pochodzące od naprężeń żywych komórek. Wszystko to powoduje wystąpienie naprężeń powodujących zwiększenie ciśnienia zawartej w nich cieczy [3].



Ryc. 4. Czynniki mające wpływ na właściwości biomasy składowanej w hałdzie.

(źródło: opracowanie własne)

Aktywność drobnoustrojów jest ściśle związana z wilgotnością biomasy. Wilgotność hałdzie jest nierównomierna. Zależna jest ona od wilgotności i temperatury powietrza atmosferycznego, ruchów powietrza, sąsiedztwa cieków wodnych, wilgotności dostarczanej biomasy. Nierównomierna temperatura warstw sprawia, że następuje przemieszczanie się wilgoci w postaci pary wodnej, z miejsc cieplejszych do chłodniejszych. Nagromadzenie się wilgoci w zimniejszych miejscach może spowodować gnicie biomasy lub kiełkowanie ewentualnych nasion. Natężenie procesów biologicznych powoduje wydzielanie dużych ilości ciepła i pary wodnej, co skutkuje podwyższeniem wilgotności i wzrostem temperatury w poszczególnych warstwach [3]. Ugniatanie, warstwowe układanie biomasy może spowodować wystąpienie warunków beztlenowych. Zewnętrzne warstwy są wystarczająco szczelne, że uniemożliwiają dotarcie światła i tlenu w głąb hałdy.

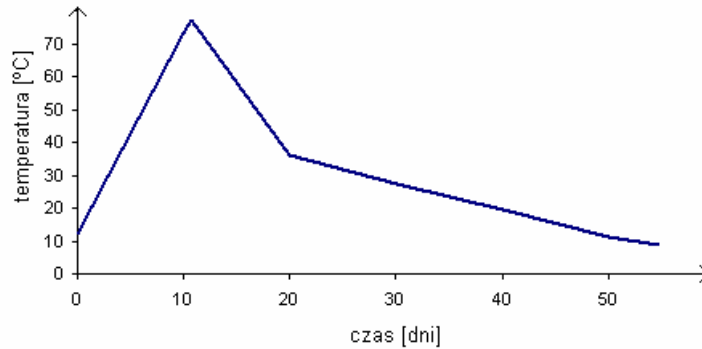
Mikrobiologiczna koncepcja samozapłonu biomasy

Węgiel, tlen, wodór i azot są głównymi pierwiastkami wchodzącymi w skład biomasy. Wchodzą w skład związków organicznych, takich jak celuloza, hemiceluloza, lignina, skrobia węglowodany proste, substancje białkowe, substancje lipidowe. Biomasa zawiera również składniki mineralne, które po spaleniu dają popiół. Zarówno związki organiczne, jak i nieorganiczne są niezbędne dla rozwoju jakichkolwiek organizmów żywych. Ze względu na dostępność pożywienia, hałda biomasy stanowi bardzo dobre środowisko dla rozwoju drobnoustrojów. Rozkład materiału roślinnego z ich udziałem powoduje wydzielanie ciepła [3]:

biomasa + mikroorganizmy + O₂ (powietrze) → H₂O + CO₂ + energia (ciepło).

Od strony biochemicznej, wytwarzanie ciepła przez organizmy żywe polega na hydrolizie ATP. Jest to proces egzoergiczny. Otrzymywanie ATP następuje w wyniku rozkładu związków organicznych [4]. Mikrobiologiczne procesy rozkładu wyzwalają duże ilości energii. Organizmom żywym potrzebna jest jedynie jej część, która zostaje skumulowana w postaci wysokoenergetycznych wiązań ATP. Substancja ta wykorzystywana jest następnie w endoergicznych procesach syntezy i wzrostu. Szacuje się, że mikroorganizmy oddychające tlenowo, podobnie jak pozyskujące energię w procesach fermentacyjnych, uwalniają od 1/4 do 1/3 otrzymywanej energii. Większe ilości, 90 – 70% pierwotnej energii, uwalniają bakterie chemolitotroficzne. Energia rozpraszana jest w postaci ciepła. Na ogół są to dość małe ilości energii. Nie wpływają one w istotnym stopniu na wzrost temperatury środowiska. Jeżeli jednak intensywny rozwój drobnoustrojów zachodzi w środowisku izolowanym, możliwy jest lokalny, czasem nawet znaczny wzrost temperatury (Ryc. 5) [5].

Pierwsze etapy rozwoju zagrzewania się zgromadzonego w pryzmie materiału aktywnego biologiczne, jak na przykład biomasa roślinna, czy odchody zwierząt (Ryc. 5), polegają na rozwoju drobnoustrojów mezofilnych. W miarę podnoszenia się temperatury, warunki cieplne stają się nieodpowiednie dla ich rozwoju i ich miejsce zajmują organizmy termofilne. Wzrost temperatury nie może być większy od maksymalnej temperatury własnego wzrostu. Temperaturę podwyższają dodatkowo przemiany chemiczne środowiska, m.in. procesy egzotermiczne. Bujny wzrost mikroorganizmów powoduje powstawanie związków organicznych o nienasyconych wiązaniach w łańcuchu i pierścieniach węglowych. Są to produkty mikrobiologicznego rozkładu zgromadzonych w hałdzie związków organicznych. Łatwo ulegają one utlenieniu. Procesy takie mogą zachodzić spontanicznie, bez udziału drobnoustrojów. Reakcje te są przyczyną wzrostu temperatury powyżej maksymalnej temperatury wzrostu drobnoustrojów. Wzrost może być duży, że powoduje samozapalenie się pryzmy. Samozapłon jest więc wynikiem długotrwałego procesu, którego pierwsze i najważniejsze etapy są wywołane przez rozwój mikroorganizmów, w szczególności bakterii. Jednym z podstawowych czynników warunkujących intensywny ich rozwój jest dostateczna wilgotność biomasy. Ryzyko wystąpienia samozapłonu zwiększa izolacja termiczna wnętrza hałdy, która jest charakterystyczna dla dużych, zbitych pryzm [5].



Ryc. 5. Przybliżony przebieg zmian temperatury w pryzmie końskiego obornika.

(źródło: [5])

W warunkach beztlenowych, liczne bakterie oraz niektóre grzyby są zdolne do utleniania substancji odżywczych w procesie zwanym fermentacją. Substrat oddechowy zostaje rozbity i przekształcony, a następnie jeden z produktów ulega utlenieniu, drugi redukcji. Przekształceniu cząsteczki substratu towarzyszy wytworzenie produktów bardziej utlenionych i bardziej zredukowanych:



Podobnie jak w przypadku oddychania tlenowego, następuje wytworzenie ATP. Jak wspomniano wyżej, procesy fermentacyjne dostarczają bardziej utlenionych i bardziej zredukowanych w porównaniu z pierwotnym substratem związków organicznych. Najczęściej są to kwasy organiczne, gazy, CO_2 , H_2 . Obserwuje się w związku z tym silne modyfikacje środowiska. Polegają one na zużywaniu dużych ilości substratu i powstawaniu wielkich ilości końcowych produktów, głównie związków organicznych. Mogą posłużyć one jako źródło węgla i energii dla innych drobnoustrojów [5].

Procesy biologiczne towarzyszące składowaniu luźnej biomasy są podobne do zachodzących na składowiskach odpadów. W obu środowiskach występują warunki sprzyjające rozkładowi biologicznemu, na który składają spontanicznie zachodzące przemiany fizyczne, chemiczne i biologiczne. Ich produktem jest gaz. Tlenek węgla (IV) i metan są głównymi jego składnikami (Tab. 1). Gaz nie jest toksyczny, jest natomiast palny [6]. Zazwyczaj zawiera znaczne ilości pary wodnej. Jego temperatura jest zwykle nieco większa w porównaniu z powietrzem atmosferycznym [7].

Składniki i ich udział w gazie tworzącym się na składowiskach odpadów [6].

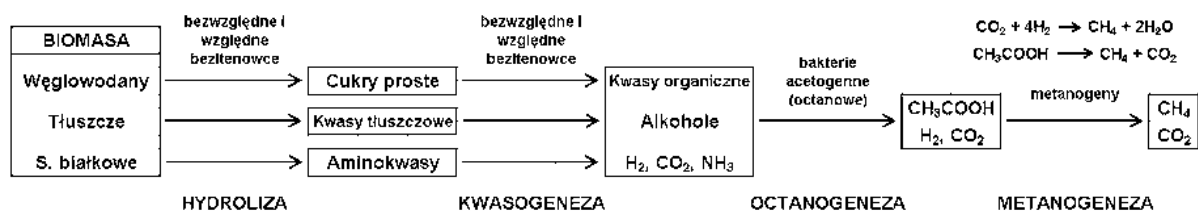
Lp.	składniki gazu	udział składników w jednorodnej mieszaninie [%]
1	metan CH ₄	55-75
2	tlenek węgla (IV) CO ₂	25-45
3	azot N ₂	0-0,3
4	wodór H ₂	1-5
5	siarkowodór H ₂ S	0-3
6	tlen O ₂	0,1-0,5

W porównaniu z powietrzem, tworzący się gaz wyróżnia się większą gęstością. Z tego względu, gromadzi się on w pobliżu powierzchni ziemi i w różnych zagłębieniach terenu. Z punktu widzenia bezpieczeństwa pożarowego, najbardziej niebezpiecznym składnikiem jest metan, który może stanowić do 75% ogólnego składu. Stężenie w granicach 5-15% w mieszaninie z powietrzem powoduje powstanie atmosfery wybuchowej. Nawet dość małe wybuchy mogą doprowadzić do powstania trudnych do ugaszenia pożarów [6].

Palność gazu uzależniona jest w głównej mierze od proporcji tlenu węgla (IV) i metanu. Od tego z kolei zależy gęstość gazu oraz szybkość emisji i rozpraszania. Na podstawie tych wielkości określa się zdolności gromadzenia się mieszaniny palnej. Swobodne uchodzenie metanu do otwartej atmosfery sprawia, że ryzyko wybuchu jest niewielkie. Pojawia się ono wówczas, gdy gaz nie może ulatniać się do atmosfery. Istnieje również możliwość przedostania się gazu do wnętrza budynków. Może być to przyczyną utrzymywania się tam przez dłuższy czas wybuchowych stężeń. Podstawowymi drogami wnikania gazu są pęknięcia, szczeliny w podłodze lub ścianach, a także otwory na rury i przewody [6].

Generowany w głębi hałdy gaz często wydostaje się na jej powierzchnię, gdzie ulega rozproszeniu w atmosferze. Jego wydobywanie się nie jest jednolite. W zwartej hałdzie uwalnianie gazu następuje poprzez różnego rodzaju szczeliny, które stanowią stawiające najmniejszy opór trasy migracji. Proces wydobywania się gazu jest ciągły. Często prowadzi do wytworzenia atmosfery wybuchowej [6].

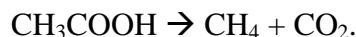
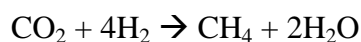
Metan jest produktem beztlenowego katabolizmu substratów organicznych. Rozpoczyna się on od wielocukrów (celuloza, skrobia), białek oraz lipidów (Ryc. 6) [8]. Wśród nich mogą występować nawet substancje trudno ulegające biodegradacji [9]. Początkowo są one rozkładane do kwasu octowego, tlenku węgla (IV) i wodoru cząsteczkowego [8]. Rozkład następuje pod wpływem enzymów hydrolitycznych, które wydzielane są przez drobnoustroje saprofityczne. Następnie, pod wpływem bakterii acetogennych dochodzi do przetworzenia produktów hydrolizy do postaci kwasów organicznych, alkoholi i ketonów [9]. Produkty pierwotnej i wtórnej degradacji wykorzystują drobnoustroje produkujące metan [8].



Ryc. 6. Schemat przebiegu fermentacji metanowej.

(źródło: opracowanie własne)

Właściwa metanogeneza jest końcowym etapem beztlenowej mineralizacji substancji organicznej. Dotyczy bezpośrednio przemiany kwasów, głównie CH_3COOH , do metanu (CH_4) i H_2O [9]:



Procesy składające się na fermentację metanową biomasy powodują również wydzielanie energii w postaci ciepła [3]:



Z procesami beztlenowego rozkładu związane są często procesy życiowe bakterii rodzaju *Clostridium*. Zaliczane są one do najczęściej występujących i najbardziej

rozpowszechnionych w przyrodzie drobnoustrojów beztlenowych. Występują w glebie, kurzu, w osadach dennych zbiorników wodnych, przewodzie pokarmowym człowieka i wielu zwierząt. Naturalnym środowiskiem bytowania większości bakterii rodzaju *Clostridium* jest gleba [10]. Stanowią jedną z najważniejszych grup beztlenowych mikroorganizmów autochtonicznych [11]. Ich liczebność może sięgać 10^5 komórek w 1 g gleby. Wykazują dużą tolerancję na odczyn środowiska, można natrafić na nie w glebach zakwaszonych o pH 4,5, a także w glebach alkalicznych. Optymalnym jest jednak środowisko o odczynie neutralnym. Dobrze rozwijają się w glebach słabo przewietrzanych i podmokłych. Występują także w glebach przewiewnych, zajmując mikronisze o ograniczonym dostępie tlenu. Znane są gatunki ściśle beztlenowe, jak również tolerujące tlen. Optymalna temperatura wzrostu dla większości gatunków zawiera się w zakresie 30 - 40°C. Jest to zakres charakterystyczny dla drobnoustrojów mezofilnych. Wśród bakterii rodzaju *Clostridium* występują również termofile, o optymalnej temperaturze wzrostu w granicach 60 – 75°C [10]. Mimo dużej na ogół tolerancji na warunki środowiskowe, są dość wrażliwe na zmiany wilgotności gleby [11]. W razie wystąpienia szczególnie niekorzystnych warunków mogą wytwarzać przetrwalniki. Powstające endospory są najczęściej owalne lub kuliste. Ich średnica bywa przeważnie większa od średnicy komórki. Komórki wegetatywne mają kształt walcowaty, długości w granicach 0,5-5 μm i szerokości 0,3-2 μm . Spotyka się też formy wydłużone i nitkowate. Komórki mogą występować pojedynczo, w parach lub większych koloniach (krótkie łańcuszki). Kształt komórek bywa zmienny, uzależniony w dużej mierze od czynników środowiskowych. Możliwe jest poruszanie się komórek. W środowisku naturalnym biorą czynny udział w mineralizacji i przetwarzaniu martwej materii organicznej, wykorzystując sacharydy takie jak skrobia, celuloza i pentozy. Bakterie te znajdują odpowiednie warunki dla wzrostu w przechowywanym w warunkach beztlenowych materiale roślinnym, jak na przykład kiszonki lub składowana w dużej hałdzie biomasa [10].

Cechą bakterii rodzaju *Clostridium* jest intensywny metabolizm fermentacyjny. Substratami dla tych bakterii może być wiele związków organicznych występujących w środowiskach naturalnych. Mogą to być monosacharydy (np. glukoza), disacharydy i polisacharydy (skrobia, glikogen, hemiceluloza, celuloza, pektyny). Z powodu dużej masy cząsteczkowej, polisacharydy muszą być zdegradowane do monosacharydów. Możliwe jest to dzięki zewnątrzkomórkowym enzymom hydrolitycznym. Enzymy takie wydzielają bakterie rodzaju *Clostridium*. Źródłem węgla i energii dla niektórych z nich mogą być również aminokwasy białka, kwas mrówkowy, puryny, pirymidyny i kwasy nukleinowe. W zależności od uzdolnień fermentacyjnych, czyli kolejności wykorzystywania określonych

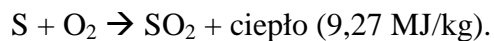
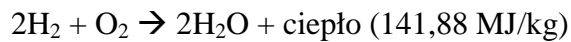
substratów, wśród bakterii rodzaju *Clostridium* wyróżnia się sacharolityczne i proteolityczne. Pierwsze z nich fermentują głównie monosacharydy i polisacharydy. Proteolityczne w pierwszej kolejności wykorzystują natomiast białka lub aminokwasy [10]. Ogólnie, bakterie *Clostridium sp.* uważa się za celulolityczne [11]. Głównymi produktami procesów fermentacyjnych przeprowadzanych przez większość bakterii rodzaju *Clostridium* są kwasy organiczne (octowy, masłowy, mlekowy, mrówkowy), alkohole (etanol, butanol) oraz produkty gazowe (CO_2 , H_2 , NH_3). Proporcje ilościowe produktów fermentacji zależą od gatunku bakterii, wykorzystywanego substratu, a także warunków hodowli. Pierwsze etapy fermentacji polegają na wytwarzaniu kwasów, głównie masłowego i octowego. Wraz z obniżaniem się pH środowiska, następuje hamowanie syntezy kwasów i gromadzenie się substancji o odczynie neutralnym, jak na przykład aceton i butanol [10]. Bakterie rodzaju *Clostridium* należą do podstawowych drobnoustrojów biorących udział w hydrolizie i kwasogenezie (Ryc. 6). *Clostridium aceticum* zaliczany jest do podstawowych mikroorganizmów uczestniczących w octanogenezie [12].

Bakterie metanowe (metanogeny) są bezwzględnie beztlenowcami, kontakt z powietrzem powoduje obumieranie ich [9]. Jak wspomniano wcześniej, stanowią ostatnie ogniwo beztlenowego łańcucha troficznego [8]. Ich wzrost jest powolny. Wykazują dużą różnorodność kształtów (pałeczki różnej długości, ziarniki, dwoinki, nitki). Metanogeny są przeważnie nieruchliwe. Ich komórki są duże, zaliczane są do największych znanych bakterii. Mogą żyć w środowiskach o temperaturze od 0 do 100°C . W zależności od preferencji grup gatunków, optymalne warunki rozwoju obserwuje się w zakresach od 25 do 45°C lub od 50 do 85°C . Typowe metanogeny są drobnoustrojami chemolitotroficznymi, dla których źródło węgla stanowi CO_2 , azotu NH_4^+ , siarki natomiast H_2S . Charakteryzują się dużą specyficnością wykorzystywanego substratu. Jak sama nazwa wskazuje, głównym produktem fermentacji metan (CH_4), a także H_2 i CO_2 . Wzrost temperatury środowiska spowodowany aktywnością mikroorganizmów może zainicjować zapłon mieszaniny tych substancji [9]. Najczęściej spotykane bakterie metanogenne to *Methanobacterium* (pałeczka), *Methanococcus* (ziarniak), *Methanosarcina* (pakietowiec), *Methanospirillum* (kształt spiralny) [8].

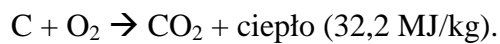
Przebieg samozapłonu biomasy

Procesy życiowe drobnoustrojów, choć mają ogromne znaczenie, nie są jedyną przyczyną wzrostu temperatury w głębi hałdy biomasy. Uwalnianie energii w postaci ciepła często jest skutkiem różnorodnych przemian fizycznych i chemicznych, które towarzyszą katabolicznym procesom biologicznym.

Jako przykład mogą posłużyć tutaj egzotermiczne procesy utleniania pierwiastków wchodzących w skład biomasy. W środowisku o podwyższonej temperaturze, procesy życiowe niektórych mikroorganizmów mogą przyczyniać się do uwalniania pierwiastków podatnych na utlenianie, takich jak wodór lub siarka. Następują cykliczne reakcje wiązania ich. Są to procesy egzotermiczne [3]:



Utlenianiu może ulegać też węgiel wchodzący w skład związków organicznych. Proces ten jest możliwy przy odpowiednich warunkach początkowych reakcji (m.in. dostatecznie dużej porcji energii aktywacji) [3]:



Przykładem fizycznego procesu powodującego przyrost temperatury może być tarcie. Występuje ono podczas przemieszczania się cząstek biomasy (np. zrębków) względem siebie [3]. Ruch ten może być spowodowany wieloma czynnikami oddziałującymi na hałdę. Do najistotniejszych należy zaliczyć siły grawitacji. Poruszanie się cząstek może być związane również z ruchami powietrza (Ryc. 4).

Wnętrze hałdy jest bardzo dobrze odizolowane od atmosfery. Wymiana ciepła pomiędzy biomasą a powietrzem atmosferycznym zachodzi zatem w niewielkim zakresie. Jeżeli wnętrze hałdy zostanie potraktowane jako stały układ, w myśl równania Clapeyrona (równania stanu gazu doskonałego), przy stałej objętości, zmianom ulega temperatura i ciśnienie:

$pV = nRT$, gdzie:

p – ciśnienie

V – objętość, $V = \text{constans}$

n – liczba moli substancji, $n = \text{constans}$

R – uniwersalna stała gazowa, $R = \text{constans}$

T – temperatura.

Według powyższego równania, jeżeli parametry V, n oraz R są stałe, skutkiem wzrostu ciśnienia jest wzrost temperatury.

Jeżeli, zgodnie z Drugą Zasadą Termodynamiki, wewnątrz hałdy zostanie potraktowane jako stały układ, przy stałej objętości, możliwe są jedynie zmiany temperatury i ciśnienia. W porównaniu z węglem, biomasa charakteryzuje się dużą zawartością części lotnych. Wynika stąd jej wysoka podatność na zmiany ciśnienia. Często zdarza się, że jego wzrost jest wynikiem silnego nacisku, na który może składać się nacisk mokrych i ciężkich jednocześnie górnych warstw hałdy, a także ugniatanie jej spychaczem lub podobnym urządzeniem stosowanym do przeładunku paliwa. Komórki roślinne, przestrzenie międzykomórkowe, przestrzenie pomiędzy cząstkami biomasy zawierają mniejsze lub większe ilości wody. Wzrost ciśnienia wewnątrz hałdy powoduje podwyższenie temperatury wody zawartej w materiale roślinnym. Następuje też wymiana energii cieplnej pomiędzy parą wodną a stałymi składnikami cząstek biomasy. Ponadto, typowym zjawiskiem jest cyrkulacja pary wodnej i podgrzanych gazów z obszarów cieplejszych do obszarów chłodniejszych. Wnętrze hałdy jest bardzo dobrze odizolowane od otoczenia, dlatego też do otoczenia odprowadzane są jedynie niewielkie ilości energii. Słaba wymiana ciepła sprawia, że temperatura może osiągać bardzo wysokie wartości [3].

Wydzielanie ciepła w całej objętości hałdy nie jest równomierne. Na początku powstają tzw. rozproszone ogniska zapalne. Stopniowo, ich zasięg staje się coraz większy. Takie miejsca o podwyższonej temperaturze mogą tworzyć się w całej masie zgromadzonego materiału roślinnego. **Powierzchniowe ogniska zapalne** dotyczą zewnętrznych warstw hałdy. Występują na poziomie około 1/3 wysokości ogólnej. Są charakterystyczne dla jesiennego i wiosennego. Przyczyną ich powstawania jest skraplanie pary wodnej, które z kolei spowodowane jest dużą różnicą temperatur pomiędzy biomasą a otaczającym ją powietrzem. Pojawianie się ognisk zapalnych może być związane również z występowaniem silnych miejscowych zawilgoceń składowanego materiału, na przykład poprzez nasypywanie

niewielkiej ilości mokrej biomasy na suchą. W miejscu takim następuje silny rozwój drobnoustrojów. Tego typu punkty zapalne nazywane są **gniazdowymi**. Geneza **pionowo-warstwowych** ognisk związana jest z nierównomiernym nagrzewaniem lub ochładzaniem ścian zboczy hałdy. Często towarzyszy temu samosortowanie się biomasy, na przykład pod względem wielkości. Pył i lekkie zanieczyszczenia są bogate w drobnoustroje. Drobne frakcje gromadzą się przy ścianach hałdy, stanowiąc źródło wzrostu temperatury. Przyczyną takiego stanu może być również wysypywanie na zimne podłoże ciepłego drewna w okresie zimowym. Tworzące się wówczas miejscowe podwyższenia temperatury nazywane są dolnymi [3].

Warunkiem zapalenia się biomasy jest dostarczenie odpowiednio dużej porcji energii cieplnej. Jest to energia aktywacji niezbędna dla zainicjowania reakcji, jaką jest spalanie. Zapłon poprzedza stopniowe, coraz silniejsze nagrzewanie się składowanego materiału. Przyczyną wzrostu temperatury są wyżej opisane przemiany. Towarzyszą im zmiany właściwości biomasy. Obserwacje ich i okresowe pomiary temperatury mogą posłużyć jako wskaźniki niebezpieczeństwa wystąpienia pożaru. Na tej podstawie, w procesie samonagrzewania się biomasy można wyróżnić następujące etapy:

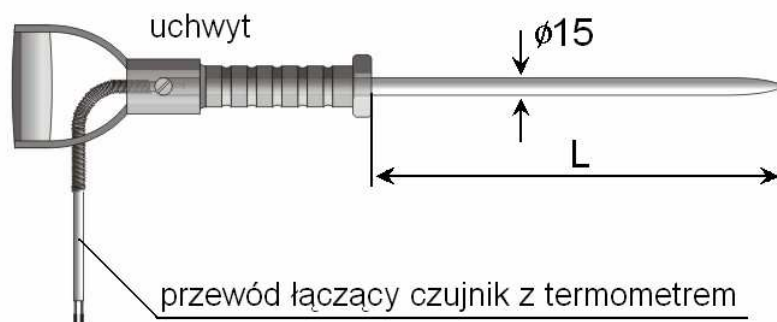
1. Nagrzewanie biomasy do temperatury 24 – 30°C, zmiany trudne do zaobserwowania metodami organoleptycznymi.
2. Wzrost temperatury do 34 - 38°C, tzw. „pocenie się” drewna, zmiany barwy, wyczuwalny zapach słodowy, szybki rozwój drobnoustrojów.
3. Wzrost temperatury powyżej 50°C, następuje zmiana barwy biomasy, wyczuwalny zapach stęchły, zapach zgniłych liści.
4. Szybki wzrost temperatury wewnątrz hałdy, jej wartość przekracza 110°C, następuje powolny termiczny rozkład składników.
5. Temperatura przyjmuje wartości w zakresie 210 – 350°C, następuje zapłon biomasy. Spalaniu biomasy towarzyszy piroliza substancji organicznych i nieorganicznych, wskutek czego następuje wydzielanie CO, H₂, CO₂, N₂ i acetonu [3].

Sposoby ograniczania ryzyka wystąpienia samozapłonu biomasy

Znanym od dawna, powszechnie stosowanym sposobem ograniczania ryzyka wystąpienia samozapłonu składowanej w hałdzie biomasy przeznaczonej na paszę dla zwierząt jest posypywanie jej chlorkiem sodu. Zasolenie środowiska powoduje pogorszenie warunków rozwoju drobnoustrojów. Wiąże się to ze znacznie słabszym wydzielaniem ciepła,

z czego wynika mniejsze ryzyko wystąpienia pożaru. Chlorek sodu poprawia również właściwości smakowe paszy. W przypadku składowania biomasy przeznaczonej do celów energetycznych, rozwiązanie to nie może być zastosowane. Wysoka zawartość chloru i metali alkalicznych w paliwie przyczynia się do szybkiej korozji kotłów energetycznych.

Ograniczenie ryzyka wystąpienia samozapłonu można osiągnąć poprzez składowanie luźnej biomasy w mniejszych hałdach. Ich wysokość nie powinna być większa od 4 m. Ograniczona powierzchnia placów składowych często wymusza układanie znacznie większych stosów. Należy wówczas unikać długotrwałego składowania biomasy na otwartym terenie. W ten sposób nie dopuszcza się do wydzielania niebezpiecznie dużych ilości ciepła. Wskazana jest również okresowa kontrola temperatury wewnątrz hałdy. Służą do tego celu specjalne urządzenia (Ryc. 7). Sposobem przeciwdziałania wystąpieniu pożaru jest również okresowe przekładanie pryzmy zwałowarko-ładowarką lub spychaczem [2]. Dostęp powietrza, a tym samym tlenu, utrudnia rozwój drobnoustrojów beztlenowych. Jak wcześniej wspomniano, odgrywają one kluczową rolę w samozapłonie materiału aktywnego biologicznie.



Ryc. 7. Penetracyjny czujnik temperatury TP-155. Przykład urządzenia stosowanego do kontroli temperatury [13].

Penetracyjny czujnik temperatury TP-155 (Ryc. 7) jest przykładem urządzenia, które może być wykorzystane do pomiaru temperatury materiałów sypkich na hałdach lub składowiskach, takich jak węgiel, trociny, torf, czy biomasa. Współpracuje ono z różnego typu termometrami elektronicznymi. Najważniejszą część urządzenia stanowi sonda temperatury (Ryc. 7, symbol L). Jej długość może sięgać nawet 2500 mm. Stosuje się też krótsze sondy – 1000, 1500 lub 2000 mm. Typowym elementem przetwarzającym jest opornik platynowy [13].

Mimo stosowania wielu zabiegów ograniczających ryzyko wystąpienia samozapłonu, możliwe jest powstanie pożaru. Aby jego skutki były jak najmniejsze, konieczna jest odpowiednia konstrukcja składowiska biomasy. Należy zadbać o ograniczenie go ścianami spełniającymi wymagania odnoszące się do oddzielenia przeciwpożarowego. Pożary takich składowisk są trudne do ugaszenia [2].

Wnioski końcowe

1. Ze względu na właściwości biomasa jest materiałem szczególnie podatnym na samozapłon. Kluczowe znaczenie dla jego rozwoju mają procesy biologiczne, w szczególności beztlenowe procesy kataboliczne.
2. Przebieg samozapłonu biomasy przeznaczonej do celów energetycznych jest zupełnie inny w porównaniu z dotychczas powszechnie stosowanymi paliwami. Dobre napowietrzenie złoża, a tym samym dostarczenie dużych ilości tlenu, jest skutecznym zabiegiem przeciwdziałającym rozwojowi pożaru. Inaczej jest w przypadku węgla.
3. Istnieją sposoby ograniczania ryzyka wystąpienia samozapłonu. Można osiągnąć to poprzez unikanie usypywania dużych hałd. Skutecznym, choć bardzo pracochłonnym rozwiązaniem jest okresowe przekładanie zgromadzonego materiału. Wskazana jest również kontrola temperatury w głębi złoża.

Literatura:

1. Kordylewski W. (red.): Spalanie i paliwa. Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2008, 478 s.,
2. Zuwała J.: Zagrożenia pożarowe towarzyszące współspalaniu biomasy. Ochrona przeciwpożarowa nr 3/2008, s. 20-24.
3. Suski S.: Właściwości drewna w hałdzie paliwa znajdującej się na wolnym powietrzu. Elektroenergetyka nr 7/2008, s. 536-539.
4. Stryer L.: Biochemia. Warszawa, PWN, 1997, 1134 s., ISBN 83-01-12044-4.
5. Kunicki-Goldfinger W.: Życie bakterii. Warszawa, PWN, 1998, 615 s., ISBN 83-01-12786-4.

6. Żuczek R.: Zagrożenia wybuchowe powodowane przez gaz wysypiskowy cz. 1., Ochrona przeciwpożarowa nr 1/2008, s. 16-18.
7. Żuczek R.: Zagrożenia wybuchowe powodowane przez gaz wysypiskowy cz. 2., Ochrona przeciwpożarowa nr 2/2008, s. 20-22.
8. Schlegel H. G.: Mikrobiologia ogólna, Warszawa, PWN 2000, 735 s.,
9. Kwaśna H.: Mikrobiologia dla studentów uczelni rolniczych. Poznań, Wydawnictwo Akademii Rolniczej im. Augusta Cieszkowskiego 2007, 296 s., ISBN 978-83-7160-444-7.
10. Libudzisz Z., Kowal K. (red.): Mikrobiologia techniczna T.2., Łódź, Politechnika Łódzka, 2000, 337 s.,
11. Libudzisz Z., Kowal K., Żakowska Z. (red.): Mikrobiologia techniczna T.1., Warszawa, PWN, 2007, 353 s.,
12. Libudzisz Z., Kowal K., Żakowska Z. (red.): Mikrobiologia techniczna T.2., Warszawa, PWN, 2008, 553 s.,
13. Mierniki temperatury w ofercie handlowej Przedsiębiorstwa Aparatury Kontrolno – Pomiarowej „Alfatech” [dostęp 6 lipca 2009]. Dostępne w World Wide Web: www.alfatech.com.pl.