

Elżbieta HAUSTEIN*, Lucyna GRABARCZYK*

Wpływ współspalania biomasy z węglem kamiennym na wybrane właściwości fizyczno-chemiczne popiołu lotnego

STRESZCZENIE. Polska, jako członek Unii Europejskiej zobowiązała się, że do 2020 roku 20% energii krajowej będzie pochodziło ze źródeł odnawialnych. Ze względu na coraz szersze stosowanie jednoczesnego spalania paliw kopalnych i biomasy, obserwuje się wzrost zainteresowania popiołami lotnymi powstającymi w tym procesie. Praktyczne wykorzystanie nowego odpadu przemysłu energetycznego, jakim jest popiół lotny pochodzący ze spalania innych paliw niż węgiel wymaga oceny jego właściwości użytkowych. Przedmiotem badań były popioły z elektrociepłowni przemysłowej, powstające ze spalania węgla kamiennego bez i z udziałem biomasy. Zbadano skład chemiczny, morfologię, zawartość metali ciężkich i wybrane właściwości fizyczne popiołów.

Alkaliczny odczyn obu analizowanych rodzajów popiołów ($\text{pH} = 11\text{--}12$) determinowany jest znaczną ilością wapnia, magnezu i sodu. Pod względem składu chemicznego, głównymi składnikami popiołu powstałego ze spalania węgla kamiennego, bez i z udziałem biomasy, w formie tlenkowej w obu przypadkach jest krzem, glin i wapń. Stanowią one ponad 80% ich masy. Analizę dystrybucji składu ziarnowego popiołu przeprowadzono za pomocą analizatora laserowego. Wielkość cząstek popiołu lotnego powstałego ze spalania węgla bez udziału biomasy waha się od 0,0 do 38 mm (79,55%). Dla popiołu powstałego z udziałem biomasy największą zawartość uzyskano dla ziaren odpowiadających średnicy 125–250 mm (26,40%). Zawartość metali ciężkich znajdujących się w masie popiołowej (Zn, Cu, Pb, Cd, Cr i Ni) nie przekracza wartości dopuszczalnych dla gleb uprawnych. W badanych popiołach nie odnotowano wysokich zawartości strat prażenia. Ich udział wynosi odpowiednio: 2,6% (dla

* Mgr inż. – Katedra Konstrukcji Betonowych i Technologii Betonu, Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska, Gdańsk, e-mail: elzbieta.haustein@wilis.pg.gda.pl

popiołu bez udziału biomasy) oraz 7,3% (dla popiołu z udziałem biomasy). Na podstawie uzyskanych wyników badań fizyczno-chemicznych, oba rodzaje popiołów mogą stanowić atrakcyjny materiał chętnie wykorzystywany w materiałach budowlanych.

SŁOWA KLUCZOWE: popiół lotny, współspalanie biomasy i węgla, skład chemiczny, metale ciężkie

Wprowadzenie

Od kilku lat istotne znaczenie dla zaspokojenia potrzeb energetycznych, przy jednoczesnym spełnianiu zaostrzających się norm ochrony środowiska, odgrywa współspalanie biomasy z paliwami konwencjonalnymi. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 14 sierpnia 2008 r. (Dz. U. nr 156, poz. 969) definiuje biomasę jako „stałe lub ciekłe substancje pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, które ulegają biodegradacji, pochodzące z produktów, odpadów i pozostałości z produkcji rolnej oraz leśnej, a także z przemysłu przetwarzającego ich produkty, a także części pozostałych odpadów, które ulegają biodegradacji”. W Polsce, według sugestii Celińskiej (2009), prognozowane zapotrzebowanie na biomasę przez energetykę zawodową, powinno wynieść 8,3 mln ton suchej masy w 2020 roku oraz 10,6 mln ton suchej masy w 2030 roku.

Współspalanie biomasy z węglem powoduje zmianę klasyfikacji ubocznych produktów spalania (UPS). Zgodnie z ustawą z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach (Dz. U. nr 62, poz. 628) wraz z załącznikiem do rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. nr 112, poz. 1206) popioły energetyczne powstające ze spalania węgla zalicza się do grupy 10 podgrupy 01 i określa kodem – 10 01 02. W przypadku popiołów powstałych na drodze współspalania biomasy z węglem, ich klasyfikacje rozszerzono o kody: 10 01 16 – popioły lotne ze współspalania zawierające substancje niebezpieczne oraz 10 01 17 – popioły lotne ze współspalania inne niż wymienione w 10 01 16.

W Polsce współspalanie biomasy z paliwem stałym jest realizowane na skalę przemysłową praktycznie we wszystkich elektrowniach i elektrociepłowniach (Stelmach, Wasielewski 2008). Proces ten obejmuje różne konfiguracje paliwowe (różne gatunki paliw podstawowych oraz biomasy) i technologiczne (kotły rusztowe, pyłowe i fluidalne). Z badań Pyssa (2005), Ściążko i in. (2006), Niedziółka, Zuchniarz (2006), Pronobis (2006) wynika, że paliwem najczęściej współspalanym z węglem jest biomasa drzewna (trociny, zrębki, pył), biogaz oraz odpady z produkcji zwierzęcej i roślinnej (wytłoki z rzepaku, wytłoki z produkcji kawy zbożowej i mączka zwierzęca itp.). Jak podają autorzy, biomasa w zależności od rodzaju, charakteryzuje się przede wszystkim stosunkowo dużą wilgotnością (35–50%) oraz niską wartością opałową (6–20 MJ/kg) w stosunku do parametrów paliw klasycznych. Zarówno biomasa, jak i węgiel posiadają zbliżony skład chemiczny. Z analizy literatury (Kalebasa 2006; Khan i in. 2009; Poskrobko i in. 2009) wynika, że różnice dotyczą ilościowego składu poszczególnych parametrów. Ściążko (2006) zwraca uwagę, że w porównaniu z węglem, biomasa charakteryzuje się dużo wyższą ilością tlenków metali alka-

licznych (zwłaszcza potasu), wapnia i fosforu. Zawiera znacznie niższe zawartości siarki, azotu i popiołu. W przypadku gęstości, jego wartość dla węgla kamiennego i brunatnego wynosi odpowiednio: 1200–1350 kg/m³ oraz 920–965 kg/m³. Dla biomasy, jak podaje Sekret (2008), parametr ten kształtuje się na poziomie od 400 kg/m³ do 900 kg/m³. W tabeli 1 – na podstawie danych zebranych przez Lebeckiego (2010) – przedstawiono przykładowy skład popiołów z wybranych rodzajów biomasy w porównaniu ze składem popiołów powstałych ze spalania paliw stałych.

Istotnym zagadnieniem dla energetyki jest kwestia określenia wpływu współspalania biomasy z węglem na jakość odpadów paleniskowych (Grammelis i in. 2006). Względy ochrony środowiska wymogły zmiany i dostosowanie prawa polskiego do uregulowań unijnych, również w aspekcie ich zagospodarowania. Popioły z elektrowni węglowych stanowią cenny produkt, chętnie wykorzystywany m.in. do produkcji cementu i betonu (Rajamma i in. 2009; Kosior-Kazberuk, Gawlicki 2010). W Polsce, ograniczenie dla popiołów lotnych uzyskiwanych drogą współspalania z materiałem roślinnym wprowadza norma PN-EN 450-1:2009. Materiałami dopuszczonymi do współspalania z węglem, pozwalającymi zachować możliwość wykorzystania popiołu lotnego jako dodatku do betonu są: wióry drzewne, słoma, lupiny i inne włókna roślinne, drewno i biomasa z upraw, odpady zwierzęce, osady ze ścieków komunalnych, odpady papiernicze i makulatura, koks porafinacyjny oraz bezpopiołowe paliwa płynne i gazowe. Norma ogranicza wielkość udziału popiołu ze współspalania w betonie do 10%, przy czym maksymalny udział odpadów w masie spalanego paliwa nie powinien przekraczać 20%. Zwraca również uwagę na wymagania, jakie powinien spełniać popiół pod względem właściwości fizyczno-chemicznych. Współspalanie biomasy z węglem często prowadzi do wzrostu ich zawartości ponad wartości dopuszczalne, określone przez cytowaną normę. Powoduje to straty nie tylko finansowe, ale i środowiskowe, wymuszając konieczność ich składowania. Aby zminimalizować ewentualne straty, rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 21 marca 2006 r. w sprawie odzysku lub unieszkodliwiania odpadów poza instalacjami i urządzeniami (Dz. U. nr 49, poz. 356) dopuszcza powstałe popioły, które nie spełniają wymagań, m.in. do rekultywacji składowisk odpadów, budowy wałów, nasypów kolejowych i drogowych oraz stwarza możliwości ich rolniczego wykorzystania.

1. Materiał i metody badań

W badaniach wykorzystano popioły lotne pochodzące z kotłów: nr 5 (bez udziału biomasy) oraz nr 7 (z udziałem biomasy) zainstalowanych w Elektrociepłowni Wybrzeże S.A., w woj. pomorskim. Badane popioły pochodziły z bloków energetycznych o łącznej mocy 232,6 MW, zasilanych paliwem (węgiel kamienny oraz węgiel kamienny + biomasa < 10%). Temperatura w komorze paleniskowej, w zależności od obciążenia kotłów, kształtowała się na poziomie od 1800 do 1935°C. Na podstawie danych uzyskanych od wytwórcy, rodzajem wykorzystywanej biomasy były wyłoki z oliwek o następujących

TABELA 1. Skład chemiczny i właściwości paliwowe wybranych biomas na tle tradycyjnych paliw (Lebecki 2010)

TABLE 1. The chemical composition and properties of fuel selected the biomass to traditional fuels (Lebecki 2010)

Rodzaj parametru	Rodzaj biomasy				Rodzaj paliwa	
	słoma pszeniczna	wierzba	makulatura (papier)	topola hybrydowa	węgiel kamienny	węgiel brunatny
Analiza paliwa, % suchej masy						
Węgiel (C)	17,71	16,07	7,42	12,49	77,00	43,44
Części lotne	75,27	82,22	84,25	84,81	18,49	42,95
Popiół	7,02	1,71	8,33	2,70	4,51	13,69
Analiza elementarna, % suchej masy						
Węgiel	44,92	49,90	47,99	50,18	87,52	60,97
Wodór	5,46	5,90	6,63	6,06	4,26	4,07
Tlen	41,77	41,80	36,84	40,43	1,55	18,50
Azot	0,44	0,61	0,14	0,60	1,25	1,02
Siarka	0,16	0,07	0,07	0,02	0,75	1,81
Chlor	0,23	< 0,01	< 0,01	0,01	0,16	0,04
Analiza popiołu, % suchej masy						
SiO ₂	55,32	2,35	28,10	5,90	37,24	20,93
Al ₂ O ₃	1,88	1,41	52,26	0,84	23,73	13,78
Fe ₂ O ₃	0,73	0,73	0,81	1,40	16,83	12,08
CaO	6,14	41,20	7,49	49,92	7,53	16,13
MgO	1,06	2,47	2,36	18,40	2,36	4,40
Na ₂ O	1,71	0,94	0,53	0,13	0,81	6,41
K ₂ O	25,60	15,00	0,16	9,64	1,81	0,22
SO ₃	4,40	1,83	1,70	2,04	6,67	24,77
P ₂ O ₅	1,26	7,40	0,20	1,34	0,10	< 0,01
TiO ₂	0,08	0,05	4,29	0,30	1,12	0,41
Wartość opałowa [MJ/kg]	17,94	19,59	20,78	19,02	35,01	23,35

parametrach: ciepło spalania (Q) – 14 947 kJ/kg, popiół (A) – 10%, siarka (S) – 0,10% oraz wilgotność – 14,4%. W okresie pobierania próbek (marzec 2010) spalano węgiel pochodzący z polskich kopalń o następujących parametrach: wartość opałowa (Q) – 24 298 kJ/kg, zawartość popiołu (A) – 17,1%, zawartość siarki (S) – 0,67%, części lotne (V) – 25,68% oraz węgiel pierwiastkowy (C) – 64,2%. W ciągu 2010 r. na terenie elektrociepłowni powstało około 116 tys. ton popiołu lotnego oraz 21,5 tys. ton żużla. Zagospodarowaniu poddano około 100 tys. ton popiołu lotnego, który wykorzystano do produkcji kruszywa lekkiego Pollytag.

Skład chemiczny oraz morfologię ziaren popiołu w mikroobszarach głównych składników mineralnych oznaczono za pomocą mikroskopu skaningowego firmy Philips XL30 ESEM (SEM), wyposażonego w system analizy składu chemicznego opartego na dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego – EDS. Przeprowadzona analiza pozwoliła na ustalenie cech morfologicznych obu rodzajów popiołu. Analizę wybranych pierwiastków śladowych (Zn, Cu, Ni, Pb, Cr, Cd, Mn), starty prażenia oraz odczyn (pH) w badanych popiołach wykonano zgodnie z Polskimi Normami (Zestaw Norm Polskich 1999). Stężenie wybranych pierwiastków śladowych oznaczano za pomocą spektrofotometru absorpcji atomowej (typu Vario 6, firmy Analytik Jena AG). Weryfikację uzyskanych wyników, oparto na analizie certyfikowanych materiałów odniesienia (Reference Material LGC6139 River Clay Sediment, Laboratory of the Government Chemist, UK), charakteryzujących się znaną wartością analizowanych pierwiastków. Uzyskane wyniki kształtowały się na poziomie zbliżonym do poziomu podanego przez producenta atestowanego materiału.

Analizę dystrybucji składu ziarnowego popiołu przeprowadzono za pomocą analizatora Mastersizer 2000 firmy *Malvern Instruments*, z przystawką dyspergującą Hydro 2000 MU, wykorzystując w tym celu metodę dyfrakcji laserowej. Pomiar prowadzono w zakresie średnic ekwiwalentnych cząstek od 0,02 do 2000 μm . W charakterze cieczy dyspergującej użyto wody podwójnie destylowanej. W celu uniknięcia zbijania się cząstek popiołu w aglomeraty, w trakcie trwania badań próby podawano mieszanemu mieszałem magnetycznym z prędkością 1500 obr./min, co – zgodnie z instrukcją obsługi granulometru laserowego – miało zapewnić ujednorodnienie występowania cząstek w całej objętości próbki. Wyniki pomiarów zaprezentowano w postaci graficznej, pozwalającej ocenić rozkład uziarnienia popiołu, powstałego ze spalania węgla kamiennego bez i z udziałem biomasy. Uzyskane wyniki umożliwiły wyznaczenie procentowego udziału poszczególnych frakcji w stosunku do całkowitej masy popiołu.

2. Wyniki i dyskusja

Na rysunku 1a i 1b przedstawiono ogólny widok badanych popiołów. Popiół powstały ze spalania węgla kamiennego (fot. 1a) ma postać mialkiego pyłu mineralnego o barwie jasnobrązowej. Barwa popiołu powstałego ze spalania węgla kamiennego z udziałem biomasy (fot. 1b) jest ciemnoszara.

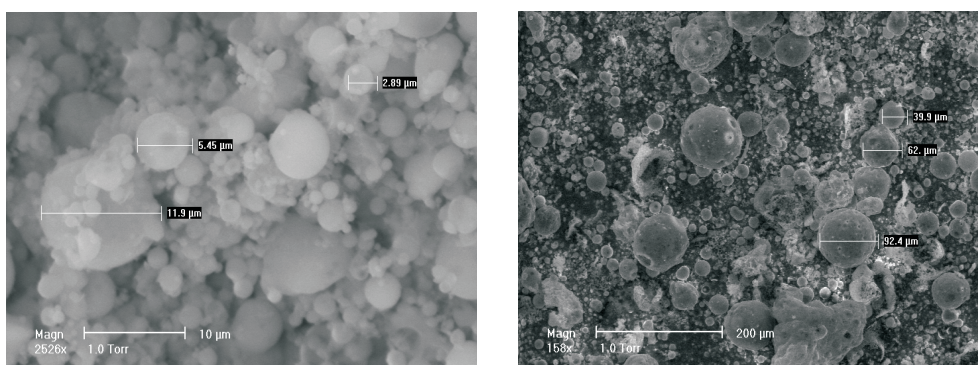


Rys. 1. Widok ogólny popiołu powstałego ze spalania węgla kamiennego
a) bez biomasy b) z udziałem biomasy

Fig. 1. A general view of the fly ashes derived from the combustion of coal
a) without any participation of the biomass b) with the participation of the biomass

Na rysunku (2a i 2b) oraz w tabeli 2 przedstawiono ogólny obraz morfologii badanych próbek popiołu, w połączeniu z punktową analizą rentgenograficzną w wyznaczonych mikroobszarach. Analiza rentgenograficzna ziarn popiołów uzyskanych na drodze spalania węgla kamiennego, bez i z udziałem biomasy wykazała, że powierzchnia ich ścianek zbudowana jest głównie z pierwiastków takich jak krzem i glin oraz w mniejszych ilościach wapń, żelazo, potas, magnez oraz sód. Różnice dotyczą ich ilości.

Widoczną wadą morfologiczną jest deformacja analizowanych cząstek popiołu powstałych na drodze współspalania węgla z biomasa (rys. 2b). Zaobserwowana obecność niespalonej biomasy, w połączeniu z usunięciem ze strefy wysokiej temperatury i gwałtownym schłodzeniem w strumieniu powietrza, dodatkowo obniża proces kształtowania struktur ziarn popiołu, w stosunku do ziarn popiołu powstałego ze spalania paliwa stałego



Rys. 2. SEM. Obraz mikroskopowy struktury ziaren popiołu powstałego ze spalania węgla kamiennego
a) bez udziału biomasy b) z udziałem biomasy

Fig. 2. SEM. The microscopic images of the grain structure of fly ashes from the combustion of coal
a) without any participation of the biomass b) with the participation of the biomass

TABELA 2. Skład chemiczny powierzchni ścianek popiołu powstałego ze spalania węgla kamiennego bez i z udziałem biomasy, w zależności od wymiaru ziaren [% masy]

TABLE 2. The chemical composition (major elements) of the wall surface of fly ashes derived from the combustion of coal: without and with participation of the biomass, depending on the dimension of size distribution by electron microprobe analyses [wt.%]

Rodzaj tlenku	Popiół lotny					
	Rodzaj paliwa: węgiel kamienny			Rodzaj paliwa: węgiel kamienny z biomasą		
	Wymiar ziarna [μm]					
	2,89	5,45	11,9	39,9	62,0	92,4
	Zawartość [% masy] ¹					
Na ₂ O	1,16	1,40	1,19	1,28	1,20	1,11
MgO	1,44	1,60	1,43	2,32	2,39	2,45
Al ₂ O ₃	18,53	15,44	12,75	19,99	18,72	17,00
SiO ₂	58,37	69,30	72,92	54,40	57,06	58,18
P ₂ O ₅	0,85	0,69	0,58	p.p.w.	p.p.w.	p.p.w.
SO ₃	p.p.w.	p.p.w.	p.p.w.	2,51	1,29	1,29
K ₂ O	5,66	3,23	3,64	3,49	4,33	4,00
CaO	7,21	5,01	4,44	5,50	7,49	9,03
TiO ₂	3,43	0,78	1,21	1,31	1,12	1,32
Fe ₂ O ₃	3,33	2,56	1,84	9,20	6,38	5,63
Suma	99,98	100,01	100,00	100,00	99,98	100,01

¹ Zawartość określona w przeliczeniu na masę analizowanej mikroprobki.
p.p.w. – poniżej progu wykrycia, przy wykorzystaniu metody rentgenograficznej.

bez jej udziału (rys. 2a). Popiół powstały ze spalania węgla z biomasą, składa się z ciemnych okruchów oraz zlepieńców o nieregularnym kształcie i budowie. W przypadku popiołu powstałego ze spalania wyłącznie paliwa stałego widoczne są jasne, owalne ziarna bez widocznych deformacji analizowanych cząstek. W obu przypadkach (rys. 2a i 2b), widoczne ziarna tworzą luźną strukturę przy jednoczesnym upakowaniu cząstek.

W świetle interpretacji tlenkowej, skład chemiczny popiołu z węgla kamiennego wynosi średnio: SiO₂ – 66,86%, Al₂O₃ – 15,57%, CaO – 5,55%, K₂O – 4,18%, Fe₂O₃ – 2,58%, MgO – 1,49%, Na₂O – 1,25%, TiO₂ – 1,81% oraz P₂O₅ – 0,71%. Dla popiołu z węgla współspalanego z biomasą, ich średni udział wynosi: SiO₂ – 56,55%, Al₂O₃ – 18,57%, CaO – 7,34%, Fe₂O₃ – 7,07%, K₂O – 3,94%, MgO – 2,39%, SO₃ – 1,70%, TiO₂ – 1,25% oraz Na₂O – 1,19%. Suma trzech głównych tlenków (SiO₂ + Al₂O₃ + CaO) dla popiołu z węgla kamiennego wynosi 87,98% i jest wyższa o 6,27% w stosunku do popiołu z węgla

współspalanego z biomasą (82,46%). Nie stwierdzono obecności jonów chlorkowych w obu rodzajach badanych popiołów. Uzyskane wyniki wskazują, że badane popioły powstałe ze spalania węgla kamiennego bez i z udziałem biomasy, zaliczyć można według klasyfikacji przyjętej dla polskich popiołów lotnych (BN-79/6722-09) do klasy odpadów krzemianowych (k).

Odnotowano wzrost zawartości niektórych tlenków dla popiołu powstałego ze współspalania węgla z biomasą w stosunku do popiołu powstałego bez udziału biomasy. Największą średnią procentową zmianę (o 63,51%) zaobserwowano w przypadku Fe_2O_3 . W następnej kolejności wzrost odnotowano dla tlenków głównie metali alkalicznych: MgO (o 37,66%), CaO (o 24,39%) oraz Al_2O_3 (o 16,16%). Z kolei spadek zawartości odnotowano dla tlenków: TiO_2 (o 30,94%), SiO_2 (o 15,42%) oraz dla K_2O (o 5,74%) i Na_2O (o 4,8%). Dodatkowo popiół z węgla współspalanego z biomasą uległ wzbogaceniu o SO_3 na poziomie 1,70% w stosunku do popiołu z węgla kamiennego. Nie zaobserwowano obecności P_2O_5 w próbce popiołu uzyskanej ze współspalania węgla z biomasą. Biorąc pod uwagę rozmiar średnic ziarn popiołu, stosunek ilościowy dwóch tlenków ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) w obu przypadkach ulega zwiększeniu wraz ze wzrostem ich średnic. W przypadku popiołu z węgla kamiennego średnia wartość wynosi 4,294. Dla popiołu z węgla spalanego z biomasą stosunek wymienionych tlenków wynosi 3,045 i jest niższy o 29,09%. Wraz ze wzrostem wymiarów ziaren składowych popiołu (bez i z udziałem biomasy) wzrosła ilość SiO_2 , a zmalała zawartość Al_2O_3 oraz Fe_2O_3 . Dodatkowo dla popiołu z węgla z dodatkiem biomasy, wraz ze wzrostem średnic ziarn popiołu, odnotowano wzrost zawartości CaO oraz jednoczesny spadek zawartości Na_2O . Dla popiołu z węgla kamiennego spadek zawartości tlenków ze wzrostem wymiarów ziaren składowych zaobserwowano dla tlenków: P_2O_5 oraz CaO . Uzyskane wartości stężeń analizowanych pierwiastków są funkcją temperatury oraz transformacji chemicznych zachodzących podczas spalania samego węgla kamiennego oraz mieszanki paliwo klasycznej – biomasa.

Ogólną zawartość wybranych metali ciężkich przedstawiono w tabeli 3. Zawartość mikroelementów w popiołach uzyskanych na drodze współspalania węgla kamiennego bez i z udziałem biomasy układa się w takim samym szeregu malejących wartości: $\text{Cr} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Pb}$. Przeprowadzona analiza wykazała, że zawartość wybranych mikroelementów ulega obniżeniu dla popiołu powstałego na drodze spalania węgla kamiennego z biomasą. Dotyczy to wszystkich oznaczanych metali (Cu , Ni , Pb , Zn , Cr i Cd). Największą zmianę zawartości stwierdzono w przypadku miedzi (o 38,2%), w drugiej kolejności ołowiu (o 35,7%) oraz cynku (o 32,9%). Popioły powstałe ze spalania węgla kamiennego bez i z udziałem biomasy charakteryzują się większym nagromadzeniem chromu, w drugiej kolejności miedzi oraz cynku, w porównaniu do ich średniej dopuszczalnej zawartości w glebach zanieczyszczonych (grupa A, tabela 3).

Na ogólną zawartość pierwiastków w biomasie mają wpływ uwarunkowania genetyczne, które w pewnym stopniu modyfikowane są warunkami środowiskowymi, takimi jak: właściwości gleby (intensywność nawożenia), odczyn i zasobność gleby w materię organiczną oraz gatunek rośliny. Uzyskane wyniki zawartości metali ciężkich w badanych popiołach, stanowią istotną informację o ich chemizmie i potencjalnym wpływie na środowisko, w przypadku ich składowania. Biorąc pod uwagę rozporządzenie Ministra Śro-

TABELA 3. Ogólna zawartość wybranych metali ciężkich w popiołach powstałych ze spalania węgla kamiennego bez i z udziałem biomasy [mg/kg s. m.]

TABLE 3. The general content of selected heavy metals in fly ashes from the combustion of coal: without and with the participation of the biomass [mg/kg. s. m.]

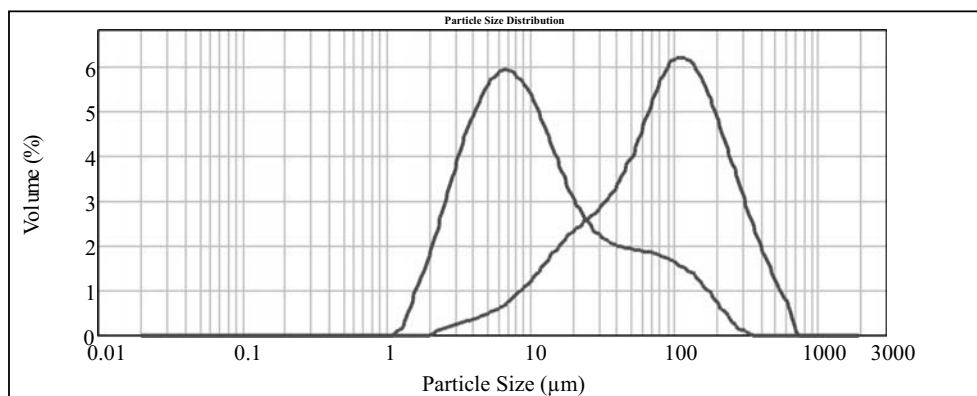
Rodzaj metalu	Popiół lotny [mg/kg s.m.]		Dopuszczalne wartości metali ciężkich w gruntach lub ziemi (mg/kg s. m.) wg Dz. U. Nr 165, poz.1359	
	rodzaj paliwa: węgiel kamienny	rodzaj paliwa: węgiel kamienny z biomasą	Grupa A	Grupa C
Miedź (Cu)	70,87	43,83	30	200–300
Nikiel (Ni)	34,15	24,42	35	300–500
Ołów (Pb)	0,572	0,368	50	600–1000
Cynk (Zn)	55,03	36,89	100	1000–3000
Chrom (Cr)	115,74	89,92	50	500–800
Kadm (Cd)	0,737	0,594	1	6–20

dowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz. U. nr 165, poz. 1359), która dopuszcza określone ilości pierwiastków śladowych na terenach przemysłowych (grupa C) można stwierdzić, że koncentracja metali ciężkich w badanych popiołach jest poniżej dopuszczalnych stężeń przewidzianych w tym rozporządzeniu. W przypadku wykorzystania popiołów jako składnika do nawożenia roślin i poprawy właściwości glebowych, maksymalną zawartość arsenu, kadmu, ołowiu i rtęci precyzuje rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 21 grudnia 2009 r. w sprawie wykonywania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz. U. nr 224, poz. 1804). Oba rodzaje odpadu mineralnego powstałego ze spalania węgla kamiennego, bez i z udziałem biomasy, powołując się na cytowane rozporządzenie spełniają wymagania pod względem zastosowania nawozowego.

Odczyn badanych popiołów jest alkaliczny. Dla popiołu z węgla kamiennego wartość ta wynosi 12,03. W przypadku popiołu z węgla współspalanego z biomasą, wartość odczynu wynosi 11,83 i jest niższa tylko o 1,7%. Uzyskane wartości wynikają z obecności rozpuszczalnych związków mineralnych o charakterze zasadowym (wapnia, magnezu, sodu i potasu) w obu analizowanych próbkach popiołu. Alkaliczny odczyn może być czynnikiem decydującym o ich zastosowaniu do higienizacji osadów ściekowych. W przypadku zastosowania nawozowego, zaobserwowany odczyn może skutkować znaczną redukcją przyswajalnych dla roślin ilości metali ciężkich. Jak sugerują Ciesielczuk i in. (2011) alkalizacja gleb po zastosowaniu popiołu może wpływać na zmniejszenie mobilności metali (w tym obniżenie aktywności glinu wymiennego), szczególnie w glebach podatnych na zakwaszenie.

Na rysunku 3 przedstawiono objętościowy rozkład wielkości cząstek obecnych w popiołach powstałych na drodze spalania węgla kamiennego, bez i z udziałem biomasy.

Wyznaczano procentowy udział poszczególnych frakcji w stosunku do całkowitych objętości obu próbek popiołu. Określono parametry charakterystyczne rozkładu poprzez wyznaczenie średnic popiołu: $d_{0,1}$, $d_{0,5}$ oraz $d_{0,9}$ odpowiadających 10, % 50 % i 90% objętości zbioru cząstek.



Rys. 3. Graficzny rozkład wielkości cząstek zawartych w popiołach powstałych ze spalania węgla kamiennego bez i z udziałem biomasy

Fig. 3. The particle size distribution of the ashes derived from the combustion of coal: without and with the participation of the biomass

Największą zawartość (79,55%) stwierdzono dla popiołu z węgla kamiennego odpowiadającej średnicy ziaren w przedziale od 0,0 do 0,038 mm. Dla popiołu z węgla spalanego z biomasa, uzyskana wartość odpowiadająca przedziałowi powyższych średnic ziarn wynosi 23,73%. Dla ziaren maksymalnych (od 0,500 do 0,710 mm), ich zawartość w całej objętości zbioru cząstek kształtuje się na niskim poziomie i wynosi: 0,56% (dla popiołu z węgla kamiennego) oraz 1,24% (dla popiołu z węgla kamiennego z udziałem biomasy). W przypadku popiołu powstałego przy współudziale spalania węgla z biomasa, największy udział objętościowy (26,40%) stwierdzono dla średnicy ziaren mieszczących się w przedziale od 0,125 do 0,250 mm.

Stosując podziały przyjęte w gruntoznawstwie (zgodnie z PN-EN ISO 14688-1) popiół powstały ze spalania węgla kamiennego można przyrównać do drobnoziarnistych piasków pylastych. W przypadku popiołu powstałego na drodze współspalania węgla z biomasa widoczna przewaga ziarn o frakcjach ziarnowych, w przedziale od 0,125 do 0,250 mm, sugeruje – według cytowanej normy – piasek drobny.

Udział procentowy pylastych frakcji ziarnowych (<0,125 mm) badanych próbek popiołu wynosi odpowiednio: 94,90% dla popiołu powstałego ze spalania paliwa stałego oraz 60,51% w przypadku popiołu powstałego przy współudziale spalania węgla z biomasa, objętości ogólnej. W przypadku cząstek o rozmiarach od 0,125 do 0,500 mm stanowią one 4,54% (dla popiołu z węgla) oraz 38,23% (dla popiołu z węgla z biomasa) objętości frakcji generalnej. Zaś dla frakcji ziarn popiołu >0,500 mm, ich udział wynosi odpowiednio: 0,56% dla popiołu powstałego ze spalania węgla kamiennego oraz 1,26% dla popiołu powstałego

ze współspalania węgla z biomasą. Zaobserwowana zmienność uziarnienia obu próbek popiołu jest wynikiem odmiennych parametrów technologicznych spalania.

Dla średnic $d_{0,1}$ określających wielkość, dla której 10% objętości próbki złożona jest z frakcji mniejszych od 0,1 μm , a 90% z cząstek większych, średnia uzyskana wartość statystyczna dla popiołu z węgla kamiennego oraz dla popiołu z węgla współspalanego z biomasą wynosi odpowiednio: 3,121 μm oraz 13,420 μm . Mediana ($d_{0,5}$) kształtuje się na poziomie: 10,287 μm (popiół bez udziału biomasy) oraz 105,558 μm (popiół z udziałem biomasy). W przypadku $d_{0,9}$, określającego wielkość ziaren, dla której 90% objętości badanej próbki złożona jest z mniejszych od 0,9 μm cząstek, a 10% z większych, średnia wartość cząstek popiołu powstałego ze spalania węgla kamiennego wynosi 81,567 μm . Dla popiołu powstałego z węgla z udziałem biomasy uzyskana wartość kształtuje się na poziomie 283,074 μm .

Popiół powstały z węgla kamiennego charakteryzuje się niższą stratą prażenia w stosunku do popiołu z węgla współspalanego z biomasą. Średnia jego wartość wynosi 2,6% i jest niższa o 64,4% w stosunku do popiołu powstałego ze spalania paliwa z udziałem biomasy (7,3%). Najczęściej wymienianym powodem wysokiej pozostałości organicznej w popiołach uzyskanych drogą współspalania paliwa stałego z biomasą, jest: brak dostępu tlenu dolnych warstw spalanej mieszanki paliwo stałe–biomasa, zróżnicowany stopień rozdrobnienia biomasy, brak optymalizacji pracy palników i kotła, zbyt krótki czas przebywania cząstek w komorze paleniskowej oraz zbyt duży współudział biomasy w stosunku do węgla (Wójcik i in. 2009). Biorąc po uwagę normę PN-EN 450-1:2009, odnośnie zawartości start prażenia, jakie powinien spełniać popiół powstały na drodze spalania paliw klasycznych bez i z udziałem paliw alternatywnych, uzyskane zawartości obu gatunków popiołu spełniają wymagania. Popiół powstały ze spalania węgla kamiennego oraz popiół powstały z węgla współspalanego z biomasą, według cytowanej normy spełnia odpowiednio kategorię A ($\leq 5,0\%$ wag.) oraz kategorię C (4,0–9,0% wag.). Według Giergicznego, Giergicznego (2010), Kosior-Kazberuk, Gawlickiego (2010) oraz Poon i in. (2000) wykorzystywanie odpadów paleniskowych, charakteryzujących się ponadnormatywną zawartością strat prażenia, w materiałach budowlanych obniża aktywność pucolanową, niekorzystnie wpływa na właściwości reologiczne zapraw i świeżych mieszanek betonowych oraz obniża trwałość i mrozoodporność materiałów budowlanych, wykonanych z ich udziałem.

Podsumowanie

Poważnym problemem związanym z realizacją współspalania biomasy z paliwami stałymi w kotłach energetycznych jest powstawanie odpadów mineralnych o odmiennych właściwościach fizyczno-chemicznych, w stosunku do popiołów pochodzących ze spalania wyłącznie paliw stałych. Powstałe popioły lotne powinny nie tylko spełniać wymagania zapewniające możliwość ich gospodarczego wykorzystania, ale także nie powinny

zwiększać negatywnego oddziaływania na środowisko naturalne, w przypadku ich składowania.

Odmierna charakterystyka fizyczno-chemiczna popiołów z różnych gatunków biomas w porównaniu do popiołów z węgla ma wpływ na finalną kompozycję popiołu ze współspalania paliw i może być zróżnicowana w zależności od ich udziałów w mieszance paliwowej.

Badane popioły powstałe na drodze spalania węgla kamiennego, bez i z udziałem biomasy, charakteryzuje alkaliczny odczyn ($\text{pH} \geq 12$) oraz stosunkowo niska pozostałość strat prażenia (2,6% oraz 7,3%). Z przeprowadzonych analiz wynika, że popiół uzyskany ze współspalania węgla z biomasą może być gospodarczo wykorzystany na podobnych warunkach jak popiół uzyskiwany ze spalania węgla kamiennego bez dodatków. W obu przypadkach badane popioły, pod względem składu chemicznego oraz wybranych cech fizycznych, spełniają wymagania normy PN-EN 450-1:2009. Stwierdzono jedynie niewielki wpływ udziału biomasy w mieszance paliwowej na skład chemiczny popiołu w stosunku do popiołu uzyskanego ze spalania węgla kamiennego. Wynika to z faktu przestrzegania wymagań ograniczających współspalanie paliw alternatywnych z paliwa stałymi, w nawiązaniu do cytowanej normy.

Oba rodzaje popiołów nie zawierają nadmiernej ilości szkodliwych związków i mogą być również wykorzystywane jako nawóz mineralny, przy zachowaniu odpowiednich procedur. Średni procentowy udział SiO_2 i Al_2O_3 (tlenków kwaśnych) w popiele powstałym ze spalania węgla kamiennego w porównaniu z popiołem z udziałem biomasy, wynosi odpowiednio: 82,4% oraz 75,1%. Ich wysoka zawartość oraz nieobecność jonów chlorokowych w obu przypadkach, ogranicza niekorzystny wpływ osadzania się osadów, powstających w trakcie spalania na powierzchniach grzewczych kotłów. Zanotowana zróżnicowana zawartość metali ciężkich, w tym ich stężenie, nie ogranicza wykorzystania gospodarczego. W przypadku składowania popiołów lotnych, metale ciężkie wchodzące w ich skład występują w wielu formach i fazach, różniąc się mobilnością, biodostępnością i toksycznością. Zaobserwowany odczyn alkaliczny badanych popiołów nie pociąga za sobą zagrożenia zanieczyszczenia środowiska naturalnego metalami ciężkimi. Uzyskane wyniki stanowią podstawę do dalszych badań. Autorzy, omawiane popioły (bez i z udziałem biomasy) zamierzają wykorzystać w cementach, badając m.in. ich wpływ na wybrane właściwości fizyczno-mechaniczne betonów z ich udziałem.

Ze względu na wykorzystywanie różnych odmian biomas w energetyce elektrycznej i cieplnej, dotychczasowe działania powinny zmierzać do podjęcia licznych działań (w tym badań) umożliwiających szersze przybliżenie właściwości odpadów energetycznych powstałych z udziałem biomasy, ze wskazaniem potencjalnych zagrożeń, które mogą wynikać z ich niewłaściwego wykorzystania gospodarczego.

Literatura

BN-79/6722-09 – Popioły lotne i żużle z kotłów opalanych węglem kamiennym i brunatnym. Podział, nazwy i określenia.

- CELIŃSKA A., 2009 – Charakterystyka różnych gatunków upraw energetycznych w aspekcie ich wykorzystania w energetyce zawodowej. *Polityka Energetyczna* t. 12, z. 2/1, 59–72.
- CIESIELCZUK T., KUSZA G., NEMŚ A., 2011 – Nawożenie popiołami z termicznego przekształcania biomasy źródłem pierwiastków śladowych dla gleb. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* nr 49, s. 219–227.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE.
- GRAMMELIS P., SKODRAS G., KAKARAS E., 2006 – Effects of biomass co-firing with coal on ash properties. Part I: Characterisation and PSD. *Fuel*, 85, s. 2310–2315.
- GIERGICZNY E., GIERGICZNY Z., 2010 – Wpływ zmiennej jakości popiołów lotnych na właściwości kompozytów cementowo-popiołowych. *Cement, Wapno, Beton*, 3, s. 157–163.
- KALEBASA D., 2006 – Ilość i skład chemiczny popiołu z biomasy roślin energetycznych. *Acta Agrophysica* 7(4), s. 909–914.
- KHAN A.A., de JONG W., JANSSENS P.J., SPLIETHOFF H., 2009 – Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology*, 90(1), s. 21–50.
- KOSIOR-KAZBERUK M., GAWLICKI M., 2010 – Trwałość betonów zawierających popioły lotne ze spalania biomasy drzewnej i węgla kamiennego. *Materiały Ceramiczne*, 62(2), s. 156–160.
- LEBECKI K., 2010 – Właściwości palne stosowanych w energetyce pyłów pochodzących z biomasy. *Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach*, 1(6), s. 71–79.
- MUNIR S., 2010 – A review on biomass-coal co-combustion: current state of knowledge. *Proc. Pakistan Acad. Sci.*, 47(4), s. 265–287
- NIEDZIÓŁKA I., ZUCHNIARZ A., 2006 – Analiza energetyczna wybranych rodzajów biomasy pochodzenia roślinnego. *MOTROL*, 8A, s. 232–237.
- PN-EN 450-1:2009. Popiół lotny do betonu. Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności
- PN-EN ISO 14688-1. Badania geotechniczne – oznaczanie i klasyfikowanie gruntów. Część 1: Oznaczanie i opis.
- POON C.S., LAM L., WONG Y.L., 2000 – A study on high strength concrete prepared with large volumes of low calcium fly ash. *Cement & Concrete Research*, 20, s. 447–455.
- POSKROBKÓ S., ŁACH J., KRÓL D., 2009 – Badanie podstawowych właściwości paliwowych wybranych odpadów przemysłowych i paliw formowanych z odpadów. *Energetyka* 9, s. 631–638.
- PRONOBIS M., 2006 – The influence of biomass co-combustion on boiler fouling and efficiency. *Fuel*, 85, s. 474–480.
- PYSSA J., 2005 – Prawne i ekologiczne aspekty współspalania biomasy z węglem. *Polityka Energetyczna* t. 8, z. 2, 95–105.
- RAJAMMA R., BALL R.J., TARELHO L.A.C., ALLEN G.C., LABRINCHA J.A., FERREIRA V.M., 2009 – Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. *Journal of Hazardous Materials* 172, s. 1049–1060.
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 14 sierpnia 2008 r. w sprawie szczegółowego zakresu obowiązków uzyskania i przedstawienia do umorzenia świadectw pochodzenia, uiszczenia opłaty zastępczej, zakupu energii elektrycznej i ciepła wytworzonych w odnawialnych źródłach energii oraz obowiązku potwierdzania danych dotyczących ilości energii elektrycznej wytworzonej w odnawialnym źródle energii (Dz. U. Nr 156, poz. 969).

- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. Nr 112, poz. 1206).
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 21 marca 2002 r. w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów (Dz. U. Nr 37, poz. 339).
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 21 marca 2006 r. w sprawie odzysku lub unieszkodliwiania odpadów poza instalacjami i urządzeniami (Dz. U. Nr 49, poz. 356).
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standartów jakości gleby oraz standartów jakości ziemi (Dz. U. Nr 165, poz. 1359).
- Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 21 grudnia 2009 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie wykonywania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz. U. Nr 224, poz. 1804).
- ŚCIAŻKO M., ZUWŁA J., PRONOBIS M., 2006 – Zalety i wady współspalania biomasy w kotłach energetycznych na tle doświadczeń eksploatacyjnych pierwszego roku współspalania biomasy na skalę przemysłową. *Energetyka i Ekologia*, 3, s. 207–220.
- SEKRET R., 2008 – Emisja substancji szkodliwych w procesie fluidalnego spalania mieszanki biomasy i węgla brunatnego. *Europejski Fundusz Społeczny, Częstochowa*, ss. 35.
- STELMACH S., WASIELEWSKI R., 2008 – Uboczne produkty współspalania biomasy z węglem w świetle wymagań normowych PN-EN 450-1. *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów*, 42(2), s. 54–63.
- Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach (Dz. U. Nr 62, poz. 628).
- WÓJCIK W., POPIEL P., ŁAWICKI T., 2009 – Analiza wzrostu zawartości części palnych w popiele i żużlu przy współspalaniu biomasy z pyłem węglowym. *III Ogólnopolski Kongres Inżynierii Środowiska. Komitet Inżynierii Środowiska PAN*, s. 273–278.
- Zestaw Norm Polskich. Tom 1–2, Warszawa, Wydawnictwo Alfa-Wero, 1999.

Elżbieta HAUSTEIN, Lucyna GRABARCZYK

The biomass and coal co-incineration impacts on the selected properties of fly ashes

Abstract

The co-combustion of coal and biomass is becoming recommended in Poland regulations concerning the application of renewable sources of energy. The increasing co-combustion of fossil fuels and biomass influences on the growth of interest on fly ashes derived in this process. The practical utilization of new by-product of the power industry – the fly ash from the combustion of other fuels than coal – demands the assessment of its applicable properties. The tests were carried out for ashes originated from combustion in two variants: free of the biomass and with the participation of the biomass. The chemical composition, morphology, heavy metals and other physical properties of the ashes.



The reaction of the analyzed fly ashes free of the biomass and with the participation of the biomass (pH = 11–12) is caused by the significant amount of calcium, magnesium and sodium. The fly ashes free of the biomass and with the participation of the biomass contain more than 80% of three main chemical compounds: silicon, aluminum and calcium oxides. The size of fly ash molecule biomass free varies between 0,0 and 38 mm (79,55%). Laser particle size analyzer was used to determine grain size distribution. The size varies of the fly ashes molecule with the participation of the biomass varies between 125 to 250 mm (26,40%). None of the examined materials has not exceeded the allowable contents established for: Zn, Cu, Pb, C, Cr and Ni in the arable soils. The paper presents the research aimed to define the content and characteristics of unburned organic matter and mineral matter in both fly ashes. They materials are potentially attractive for application in building industry.

KEY WORDS: fly ash, co-combustion of biomass and coal, chemical composition, heavy metals

