



ALICJA ULIASZ-BOCHEŃCZYK*, ALEKSANDRA PAWLUK**, MICHAŁ PYZALSKI**

Charakterystyka popiołów ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych

Wprowadzenie

Biomasa jest jednym z najważniejszych źródeł pozyskiwania energii odnawialnej w energetyce. Na całym świecie prowadzone są badania, mające na celu efektywne i ekonomicznie opłacalne zwiększenie wykorzystania biomasy do produkcji energii (Vassilev i in. 2010, 2013c). Spalanie biomasy, tak jak paliw konwencjonalnych, powoduje powstawanie stałych ubocznych produktów. Szacuje się, że około 480 milionów ton popiołu ze spalania i współspalania biomasy może zostać wygenerowane na całym świecie co roku, przy założeniu, że ilość spalanej biomasy wnosi 7 miliardów ton/rok (Vassilev i in. 2010, 2012, 2013c). Wpływ na wykorzystanie odpadów ze spalania i współspalania biomasy mają ich właściwości fizykochemiczne, które z kolei zależą przede wszystkim od rodzaju biomasy oraz technologii spalania. Wszystkie te czynniki sprawiają, że odpady powstałe po spalaniu biomasy posiadają bardzo różnorodne i zmienne właściwości. Znaczną część tych odpadów stanowią popioły lotne, których zmienne składy chemiczne i fazowe czynią je trudnymi do zagospodarowania (Rajamma i in. 2009).

Zgodnie z hierarchią metod postępowania z odpadami, jeżeli nie da się zapobiec ich powstaniu, należy je poddać recyklingowi albo innemu rodzajowi odzysku. Popioły ze spalania biomasy (10 01 03) oraz współspalania biomasy (10 01 17) są wykorzystywane gospodarczo. Problem stanowią popioły fluidalne ze spalania biomasy zaliczane do odpadów 10 01 82, które nie są poddawane odzyskowi (Emitor 2014; Uliasz-Bocheńczyk i in. 2015a).

* Dr hab. inż., ** Mgr inż., AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków; e-mail: aub@agh.edu.pl

Kierunkami wykorzystania, które są rozpatrywane przede wszystkim przy wyborze technologii odzysku, to te stosowane dla popiołów ze spalania węgla (10 01 02) i współspalania biomasy w kotłach konwencjonalnych (10 01 17) lub popiołów fluidalnych ze spalania węgla kamiennego (10 01 82). Odpady te są wykorzystywane przede wszystkim w produkcji materiałów budowlanych, drogownictwie i górnictwie (Emitor 2014; Uliasz-Bocheńczyk i in. 2015a).

Jednak wybór kierunku wykorzystania musi być poprzedzony badaniami podstawowych właściwości popiołów dla sprecyzowania kierunku analizy wybranych rozwiązań, a w przyszłości podjęcia starań o zmianę statusu z odpadu na produkt uboczny, tak jak w przypadku najważniejszych odpadów energetycznych: gipsu z procesu odsiarczania, popiołów lotnych oraz żużli ze spalania węgla kamiennego.

W artykule przedstawiono wyniki I etapu programu badań popiołów ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych. Przeanalizowano podstawowe właściwości, takie jak: składy chemiczne, fazowe, granulometryczne i wymywalność zanieczyszczeń.

1. Metodyka badań

W ramach analizy popiołów ze spalania i współspalania biomasy wykonano następujące badania:

- ◆ składu chemicznego tlenkowego oraz pierwiastkowego z wykorzystaniem spektrometru rentgenowskiego MobiLab X5000,
- ◆ składu granulometrycznego za pomocą laserowego miernika cząstek Analysette 22 MicroTec firmy Fritsch,
- ◆ składów fazowych kompleksową analizą termiczną DTA (termiczna analiza różnicowa), TG (termograwimetryczna) z wykorzystaniem aparatu firmy Netzsch Jupiter 449F3 oraz rentgenograficzną metodą proszkową Debye'a-Sherrera-Hulla za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego Philips z zastosowaniem lampy miedziowej (promieniowanie $Cu_{K\alpha}$),
- ◆ wymywalności zanieczyszczeń oraz pH zgodnie z normą PN-G-11011 *Materiały do podszadzki zestalanej i doszczelniania zrobów*. Oznaczenia w odciekach przeprowadzono techniką ICP AES i techniką plazmowej spektrometrii masowej (ICPMS).

2. Składy chemiczne popiołów ze spalania i współspalania biomasy

Do badań wykorzystano jeden popiół ze współspalania biomasy z węglem kamiennym (10 01 17) w kotle pyłowym (PWB) oraz trzy popioły ze spalania biomasy (tab. 1 i 2):

- ◆ w kotle fluidalnym z cyrkulacyjnym złożem fluidalnym (PB_1),
- ◆ w kotle fluidalnym z naturalną cyrkulacją (PB_2),
- ◆ w kotle fluidalnym ze złożem bąbelkowym (PB_3).

Paliwo stosowane w kotłach, z których pochodzą popioły PB_2 i PB_3 to biomasa leśna. Popioły PWB i PB_1 to produkty uboczne spalania biomasy leśnej (80%) i odpadów z rolnictwa (20%).

Skład chemiczny popiołów ze spalania i współspalania biomasy zależy przede wszystkim od rodzaju spalanej biomasy (Vassilev i in. 2010, 2013a, 2013b). Popioły te mogą zawierać podstawowe składniki w ilościach od 0,00 do kilkudziesięciu procent (Xing i in. 2016; García i in. 2015).

Analizowane popioły charakteryzowały się bardzo różnymi składami chemicznymi w zakresie ilościowym (tab. 1). W popiołach ze współspalania biomasy PWB przeważał w składzie SiO₂. Popioły ze spalania biomasy zawierały w swoim składzie wysoką zawartość CaO i CaO_w, SO₃, oraz K₂O, co jest charakterystyczne dla tego typu odpadów (Zapotoczna-Sytek i in. 2013; Jaworek i in. 2013), tak jak niższa zawartość SiO₂ i Al₂O₃ (Małolepszy i Tkaczewska 2006; Zapotoczna-Sytek i in. 2013; Kalembkiewicz i Chmielarz 2012).

Popioły ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych PB_2 i PB_3 charakteryzują się wyższą zawartością K₂O, MgO, Na₂O, P₂O₅, CaO i SO₃ oraz niższą SiO₂ w porównaniu do popiołów fluidalnych z węgla (Koukourzas i in. 2009; Girón i in. 2013; Uliasz-Bocheńczyk i in. 2015b). Najbardziej znaczące różnice widać w niższej zawartości K₂O, SO₃, CaO, chloru, wielkości strat prażenia oraz wyższej: Al₂O₃, Fe₂O₃ oraz SiO₂ (tab. 1 i 2) w popiołach fluidalnych ze spalania węgla.

Tabela 1. Skład chemiczny (tlenkowy) badanych popiołów ze spalania i współspalania biomasy [%]

Table 1. The chemical (oxide) composition of the tested ashes resulting from the combustion and co-combustion of biomass [%]

Składnik	Rodzaj popiołu			
	PWB	PB_1	PB_2	PB_3
SiO ₂	52,8	32,4	28,9	34,1
Al ₂ O ₃	22,8	6,21	2,17	4,56
Fe ₂ O ₃	6,25	2,53	1,84	2,90
CaO	5,17	8,62	23,05	21,13
CaO _w	0,1	2,1	4,6	2,5
MgO	2,85	3,42	6,82	5,64
Cl	0,00	0,45	1,82	1,19
SO ₃	0,4	3,1	7,1	10,0
Na ₂ O	1,2	0,5	0,4	0,6
K ₂ O	3,1	3,7	18,1	13,7
Straty prażenia	4,6	4,3	4,5	6,7

Tabela 2. Skład chemiczny (pierwiastkowy) badanych popiołów ze spalania biomasy [%]

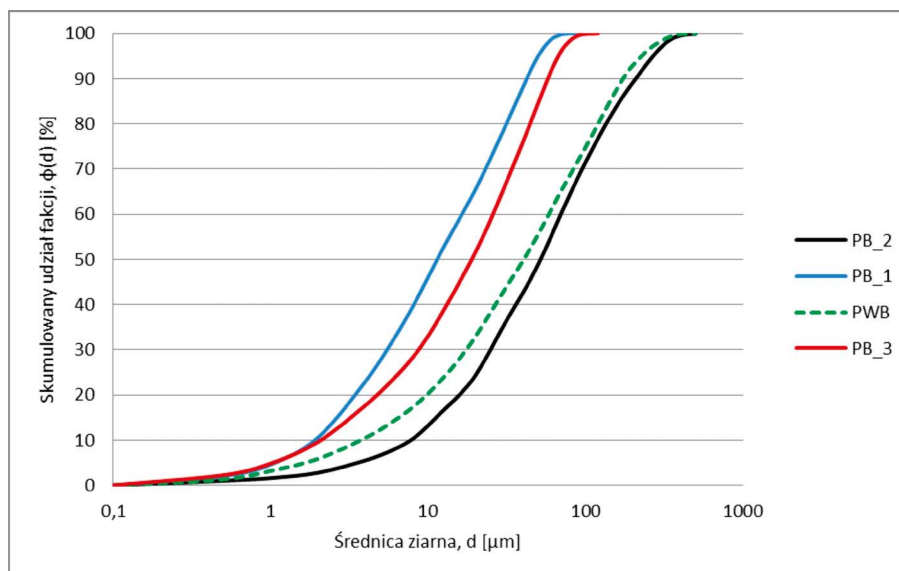
Table 2. The chemical (elemental) composition of the tested ashes resulting from the combustion of biomass [%]

Składnik [ppm]	Rodzaj popiołu			
	PWB	PB_1	PB_2	PB_3
P	0,14	0,56	0,52	0,63
Ti	0,37	0,18	0,25	0,16
V	0,05	–	–	0,05
Cr	0,04	0,02	0,02	0,03
Mn	0,08	0,76	0,23	0,56
Co	0,03	–	–	–
Ni	0,02	0,01	–	0,01
Cu	0,01	0,01	0,02	0,02
Zn	0,01	0,04	0,04	0,13
Zr	0,02	0,02	0,01	0,012
Pb	0,007	0,004	0,004	0,06
Bi	0,003	0,002	0,003	–

Charakterystyczna dla popiołów lotnych ze spalania i współspalania biomasy jest obecność w ich składzie znacznych ilości wapnia, potasu, fosforu i magnezu (tab. 2). Wyniki te potwierdzają analizy opublikowane przez innych autorów (Vassilev i in. 2013b; Girón i in. 2013; Vassilev i in. 2010; 2014; Zapotoczna-Sytek i in. 2013). Popioły te mogą zawierać więcej składników, takich jak: Ag, Au, B, Be, Ca, Cd, Cl, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Rb, Se, Zn w porównaniu do popiołów ze spalania węgla (Vassilev i in. 2010; 2014). Wysoka zawartość siarki i chloru w badanych popiołach PB_1, PB_2 i PB_3 (tab. 1 i 2) jest charakterystyczna dla odpadów powstałych po spalaniu biomasy drzewnej (Jaworek i in. 2013). Na wysoką zawartość siarki i wapnia ma również wpływ rodzaj zastosowanego kotła.

3. Skład granulometryczny

Badane popioły fluidalne charakteryzowały się podobnym składem granulometrycznym (rys. 1). Najdrobniejszym uziarnieniem charakteryzowały się popioły PB_1, a najgrubszym popiół PB_2.



Rys. 1. Skład granulometryczny badanych popiołów

Fig. 1. Granulometric composition of the tested ashes

4. Składy fazowe

Składy fazowe popiołów lotnych ze spalania biomasy różnią się w zależności od paliwa (Jaworek i in. 2013) oraz stosowanych kotłów.

Składy fazowe popiołów lotnych ze współspalania różnego rodzaju biomasy w kotłach fluidalnych zostały dokładnie przeanalizowane w wielu publikacjach (m.in. Vassilev i in. 2010, 2012, 2013a, 2013b, 2013c, 2014; Zapotoczna-Sytek i in. 2013).

W przypadku analizowanych popiołów na skład fazowy oprócz paliwa ma również wpływ stosowany rodzaj kotłów fluidalnych, w których proces spalania jest zintegrowany z odsiarczaniem.

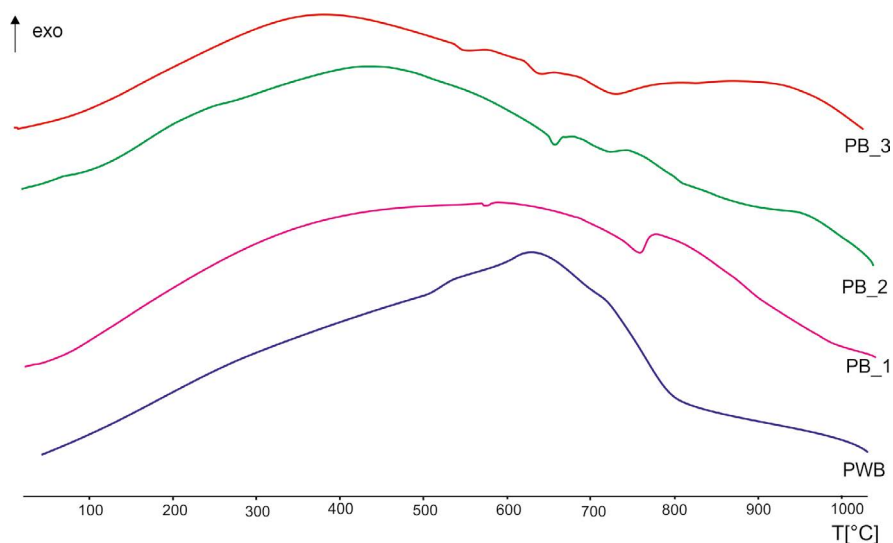
W popiołach fluidalnych ze spalania węgla występują przede wszystkim (Gawlicki i in. 2009):

- ◆ popiół ze spalanego paliwa wraz z niespalonym węglem,
- ◆ produkty odsiarczania,
- ◆ produkt dekarbonatyzacji sorbentu.

W składzie fazowym popiołów fluidalnych ze spalania węgla występują semimorficzne produkty dehydratacji i dehydroksylacji minerałów ilastych, fazy krystaliczne (anhydryt CaSO_4 i kalcyt CaCO_3), niezwiązany, aktywny tlenek wapnia CaO oraz β -kwarc SiO_2 (Zapotoczna-Sytek i in. 2013).

W popiołach ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych stwierdzono obecność faz, takich jak: kwarc, anhydryt, hematyt, kalcyt, CaO, peryklaz oraz fazę amorficzną (Koukouzas i in. 2009).

W badanych popiołach fluidalnych (rys. 2) widoczna jest obecność składników charakterystycznych dla produktów spalania z kotłów fluidalnych.



Rys. 2. Krzywe DTA badanych popiołów ze spalania i współspalania biomasy

Fig. 2. DTA curves of the tested ashes resulting from the combustion and co-combustion of biomass

W próbkach stwierdzono obecność kalcytu, na co wskazują efekty endotermiczne z maksimum w temperaturach:

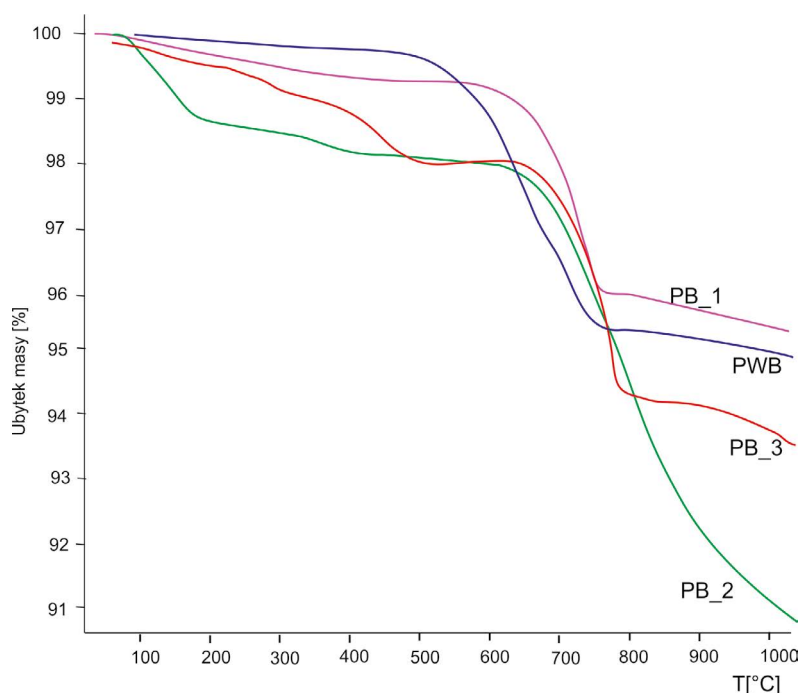
- ◆ PB_1 – 780°C,
- ◆ PB_2 i PB_3 – 750°C.

Efekty endotermiczne widoczne na krzywych DTA popiołów PB_2 i PB_3 z maksimum w temperaturze 650°C wskazują najprawdopodobniej na obecność K_2CO_3 (Ubbriaco i Calabrese in. 2000; Ubbriaco i in. 2008). Obecność węglanu potasu związana jest z wysoką zawartością potasu w popiołach ze spalania biomasy (tab. 1 i 2).

Na krzywych DTA popiołów PB_1 i PB_3 pojawiają się niewielkie efekty endotermiczne związane najprawdopodobniej z przemianą polimorficzną SiO_2 , o maksimum w temperaturze 555 i 571°C.

Krzywe DTA popiołu PWB różnią się znacząco od pozostałych, co wskazuje na obecność stabilnej fazy amorficznej, co potwierdza badania zespołu Zapotoczna-Sytek i inni (2013).

Analiza krzywych TG pokazuje, że we wszystkich badanych próbkach popiołów ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych widoczna jest redukcja masy w zakresie temperatur: do 200°C – utrata wilgoci oraz wody chemicznie związanej, 550–700°C – związana z rozkładem węglanów oraz powyżej 700°C wskazująca na rozkład CaCO_3 (rys. 3), potwierdzając tym samym wyniki uzyskane przez innych autorów (Febrero i in. 2013; Girón i in. 2013; García i in. 2015; Fernández i in. 2016).



Rys. 3. Krzywe TG badanych popiołów ze spalania i współspalania biomasy

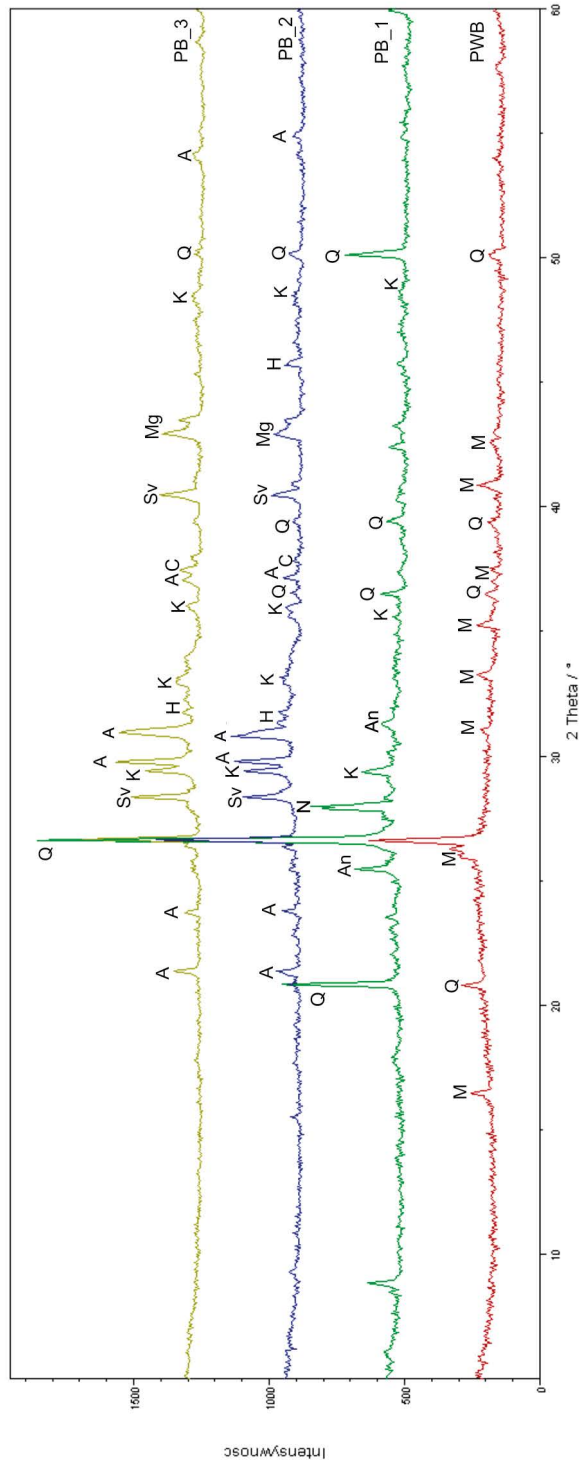
Fig. 3. TG curves of the tested ashes resulting from the combustion and co-combustion of biomass

W próbce PWB widoczny jest jedynie efekt związany z utratą wilgoci.

Badania składu fazowego potwierdziły wyniki uzyskane kompleksową analizą termiczną DTA/TG.

Analiza składu fazowego wykonana metodą rentgenograficzną wykazała we wszystkich badanych próbkach obecność kwarcu. W próbkach: PB_1, PB_2 i PB_3 stwierdzono obecność kalcytu, charakterystycznego składnika popiołów fluidalnych (Zapotoczna-Sytek i in. 2013), co potwierdza wyniki analiz DTA/TG (rys. 2 i 3).

Próbki popiołów PB_2 i PB_3 charakteryzują się podobnym składem fazowym. Występują w nich oprócz kalcytu również: sylwin (KCl), kwarc, halit (NaCl), Fe_2O_3 , K_2SO_4 , CaO i MgO.



Rys. 4. Dyfraktogramy badanych popiołów ze spalania i współspalania biomasy
 A – K₂SO₄; Q- SiO₂; Sv – KCl; K- CaCO₃; H – Fe₂O₃; C- CaO; Mg –MgO; An – CaSO₄; N- anortyt; M- mullit

Fig. 4. Diffractograms of the tested ashes resulting from the combustion and co-combustion of biomass

Próbka PB_1 zawiera w swoim składzie: kwarc, anhydryt, kalcyt i anortyt.

Obecność siarczanu potasu oraz chlorku potasu związana jest z wysoką zawartością tego pierwiastka w popiołach ze spalania biomasy (tab. 1 i 2).

Próbka PWB, co potwierdza wyniki DTA/TG, różni się znacząco od pozostałych składem, w którym widoczna jest obecność jedynie SiO₂ oraz mullitu, który nie został zidentyfikowany w żadnej z pozostałych próbek, a jest składnikiem popiołu ze spalania węgla w kotłach pyłowych (Gawlicki i in. 2009).

5. Wymywalność zanieczyszczeń i pH

Popioły lotne ze spalania z biomasy charakteryzują się znaczącą wymywalnością: wapnia, magnezu, potasu, sodu, siarczanów i chlorków (Berra i in. 2011; Uliasz-Bocheńczyk i in. 2015b; Vassilev 2013a, 2013b); potwierdzają to również wyniki uzyskane dla analizowanych popiołów (tab. 3). Na wysoką wymywalność siarczanów z popiołów: PB_1, PB_2, PB_3 oprócz biomasy ma również wpływ rodzaj kotła, w którym proces spalania jest zintegrowany z odsiarczaniem.

Porównując wyniki wymywalności popiołów fluidalnych ze spalania biomasy z oznaczeniami dla popiołów z węgla kamiennego (Uliasz-Bocheńczyk i in. 2015a) można zauważyć wyższą wymywalność: Na (32,62 mg/dm³), K (28,21 mg/dm³), Cu (0,0011 mg/dm³), Pb (0,0029 mg/dm³), niższą: Hg (0,0015 mg/dm³), Cd (0,00057 mg/dm³), Cr (0,017 mg/dm³) As (0,0055 mg/dm³) Cl (109,2 mg/dm³) oraz porównywalną SO₄ (670,80). Popioły ze spalania węgla charakteryzowały się porównywalnym, ale niższym pH (11,92).

W przypadku popiołów ze współspalania biomasy widoczna jest niższa zawartość w odciekach siarczanów i chlorków, jonów potasu i sodu (PB_2 i PB_3), miedzi, rtęci oraz ołowiu.

Wartość pH popiołów PWB, PB_1 oraz PB_2 mieści się w najwyższych wartościach dopuszczonych przez Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (RMŚ 2014).

Największy problem ze spełnieniem wymagań Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (RMŚ 2014), będzie w przypadku wszystkich popiołów ze spalania i współspalania biomasy w zakresie wymywalności siarczanów oraz wartości pH.

Tabela 3. Wymywalność zanieczyszczeń oraz pH

Table 3. Leaching of pollutants and pH

Rodzaj zanieczyszczenia [mg/dm ³]/pH	Rodzaj popiołu				Dopuszczalne maksymalne wartości według rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. (RMŚ 2014)
	PWB	PB_1	PB_2	PB_3	
Chlorki	150,3	445,6	1 449,0	658,3	1 000
Siarczany	790,5	1 436,9	5 745,8	4 779,7	500
K	223,0	604,0	9 446,0	3 161,0	–
Na	26,0	25,0	83,0	67,0	–
As	0,012210	–	0,002196	–	0,2
Cd	0,000451	0,000336	0,000057	0,000073	0,4
Cu	0,044160	0,447000	0,164200	0,201300	0,5
Cr	0,001548	0,001158	0,001634	0,001420	0,5 (Cr (VI))
Hg	0,001000	0,000141	0,000374	0,000040	0,06
Pb	0,002758	0,009927	0,004876	0,340000	0,50
pH	11,96	12,25	12,79	12,46	6,5–12,5

Podsumowanie i wnioski

Wykorzystanie biomasy jako odnawialnego źródła energii generuje obecnie i będzie generować w przyszłości uboczne produkty spalania, różniące się właściwościami od tych pozyskanych z węgla. Szczególnie może się zwiększyć ilość odpadów z kotłów fluidalnych, które są zalecane przez *Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants* do spalania biomasy (EU... 2013).

Popioły te są odpadem szczególnie trudnym do scharakteryzowania ze względu na zmienność paliwa oraz wpływ procesu spalania. W celu uniknięcia ostatecznego rozwiązania dla odpadów – unieszkodliwiania – trzeba poznać i scharakteryzować popioły ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych.

Przedstawione wyniki badań pokazują, że popioły ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych różnią się w zakresie ilościowym składu chemicznego, składu fazowego oraz wymywalności od popiołów fluidalnych ze spalania węgla oraz współspalania biomasy w kotłach konwencjonalnych.

Analizowane popioły charakteryzują się wyższą zawartością: K₂O, MgO, Na₂O, P₂O₅, CaO i SO₃ oraz niższą SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ w porównaniu do popiołów fluidalnych ze spa-

lania węgla (Koukouzias i in. 2009; Girón i in. 2013; Uliasz-Bocheńczyk i in. 2015b) oraz współspalania biomasy w kotłach konwencjonalnych.

W składzie fazowym badanych popiołów ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych występują: kwarc, anhydryt, kalcyt i anortyt, sylwin (KCl), halit (NaCl), Fe_2O_3 , K_2SO_4 , CaO, MgO, co potwierdza wyniki uzyskane przez Koukouzias i innych 2009.

Specyficzne właściwości popiołów fluidalnych, ze szczególnym uwzględnieniem wymywalności zanieczyszczeń, takich jak chlorki, siarczany, potas mogą powodować, że popioły te w odróżnieniu od popiołów ze spalania węgla będą przede wszystkim unieszkodliwiane, a nie poddawane odzyskowi.

Analiza tych wstępnych wyników badań zaprezentowanych w artykule wskazuje, że wykorzystanie popiołów ze spalania biomasy w tradycyjnych kierunkach będzie trudne, ale nie można ich wykluczyć na obecnym etapie.

Każdy odpad należy traktować jako potencjalny surowiec i takie również powinno być podejście do popiołów ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych. Z tego względu prowadzone są dalsze badania tych odpadów w aspekcie możliwości ich wykorzystania.

Badania DTA/TG składu chemicznego, tlenkowego wykonano w laboratoriach Wydziału Ceramiki i Inżynierii Materiałowej AGH.

Artykuł opracowano w ramach badań statutowych AGH nr 11.11.100.482.

LITERATURA

- Berra i in. 2011 – Berra, M., De Casa, G., Dell’Orso, M., Galeotti, L., Mangialardi, T., Paolini, E.A. i Piga, L. 2011. Reuse of Woody Biomass Fly Ash in Cement-Based Materials: Leaching Tests [In:] H. Insam and B.A. Knapp (eds.). *Recycling of Biomass Ashes*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, s. 133–146.
- Emitor 2014 Emisja Zanieczyszczeń Środowiska w Elektrowniach i Elektrociepłowniach Zawodowych. Agencja Rynku Energii, Warszawa.
- EU 2013 – *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Large Combustion Plants*. Joint Research Centre. Institute for Prospective Technological Studies Sustainable Production and Consumption Unit. European IPPC Bureau (of the Commission’s Joint Research Centre. Draft 1.
- Febrero, L. i in. 2013 – Febrero, L., Granada, E., Pérez, C., Patiño, D. i Arce, E., 2014. Characterisation and comparison of biomass ashes with different thermal histories using TG-DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 118, s. 669–680.
- Fernández i in. 2016 – Fernández, J., González, F., Pesquera, C., Neves, Jr., A., Mendes, Viana, M., Dweck, J., 2016. Qualitative and quantitative characterization of a coal power plant waste by TG/DSC/MS, XRF and XRD. *of Thermal Analysis and Calorimetry* 125, s. 703–710.
- García, R. i in. 2015 – García, R., Pizarro, C., Álvarez, A., Lavín A.G. i Bueno J.L., 2015. Study of biomass combustion wastes. *Fuel* 148, s. 152–159.
- Gawlicki, M. i in. 2009 – Gawlicki, M., Galos, K. i Szluga, J., 2009. *Mineralne surowce odpadowe z elektrowni, elektrociepłowni i ciepłowni*. [W:] Surowce mineralne Polski. Praca zbiorowa pod red. R. Ney, Wyd. IGSMiE PAN, Kraków, 261 s.
- Girón, R.P. i in. 2013 – Girón, R.P., Ruiz, B., Fuente, E., Gil, R.R. i Suárez-Ruiz, I. 2013. Properties of fly ash from forest biomass combustion. *Fuel* 114, s. 71–77.

- Jaworek, A. i in. 2013 – Jaworek, A., Czech, T., Sobczyk, A. i Krupa, A., 2013. Properties of biomass vs. coal fly ashes deposited in electrostatic precipitator. *Journal of Electrostatics* 71, s. 165–175.
- Kalembkiewicz, J. i Chmielarz, U., 2012. Ashes from co-combustion of coal and biomass: New industrial wastes. *Resources, Conservation and Recycling* 69, s. 109–121.
- Koukoulas, N., Wardb, C.R., Papanikolaou, D., Li, Z. i Ketikidis, C. 2009 – Quantitative evaluation of minerals in fly ashes of biomass, coal and biomass–coal mixture derived from circulating fluidised bed combustion technology. *Journal of Hazardous Materials* 169, s. 100–107.
- Małolepszy, J. i Tkaczewska, E. 2006. Wpływ popiołów lotnych ze współspalania węgla kamiennego i biomasy na proces hydratacji i właściwości cementu. [W:] *Materiały Konferencji Dni Betonu*. Wisła, s. 591–601.
- Rajamma, R. i in. 2009 – Rajamma, R., Ball, R., Tarelho, L., Allen, G., Labrincha, J. i Ferreira, V. 2009. Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. *Journal of Hazardous Materials* 172, s. 1049–1060.
- RMS 2014 – Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2014, poz. 1800).
- Ubraccio i in. 2008 – Ubraccio, P., Traini, A. i Manigrassi, D. 2008. Characterization of FDR fly ash and brick lime mixtures. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 92, s. 301–305.
- Ubraccio, P. i Calabrese, D. 2000. Hydration behaviour of mixtures of cement and fly ash with high sulphate and chloride content. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 61, s. 615–623.
- Uliasz-Bocheńczyk i in. 2015a – Uliasz-Bocheńczyk, A., Mazurkiewicz, M. i Mokrzycki, E. 2015. Fly ash from energy production – a waste, byproduct and raw material. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 31(4), s. 139–150.
- Uliasz-Bocheńczyk i in. 2015b – 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.
- Vassilev i in. 2014 – Vassilev, S.V., Vassileva, C.G. i Baxter, D. 2014. Trace element concentrations and associations in some biomass ashes. *Fuel* 129, s. 292–313.
- Vassilev i in. 2010 – Vassilev, S., Baxter, D., Andersen, L. i Vassileva, C., 2010. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* 89, s. 913–933.
- Vassilev i in. 2012 – Vassilev, S., Baxter, D., Andersen, L., Vassileva, C. i Morgan, T. 2012. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel* 94, s. 1–33.
- Vassilev i in. 2013a – Vassilev, S., Baxter, D., Andersen, L. i Vassileva, C. 2013. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel* 105, s. 40–76.
- Vassilev i in. 2013b – Vassilev, S., Baxter, D., Andersen, L. i Vassileva, C. 2013. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 2. Potential utilization, technological and ecological advantages and challenges. *Fuel* 105, s. 19–39.
- Vassilev i in. 2013c – Vassilev, S., Baxter, D. i Vassileva, C. 2013. An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part I. Phase-mineral transformations of organic and inorganic matter. *Fuel* 112, s. 391–449.
- Xing i in. 2016 – Xing, P., Mason, P.E., Chilton, S., Lloyd, S., Jones, J.M., Williams, A., Nimmo, W. i Pourkashanian, M. 2016. A comparative assessment of biomass ash preparation methods using X-ray fluorescence and wet chemical analysis. *Fuel* 182, s. 161–165.
- Zapotoczna-Sytek, i in. 2013 – Zapotoczna-Sytek, G., Łaskawiec, K., Gębarowski, P., Małolepszy i J. i Szymczak, J. 2013. *Popioły lotne nowej generacji do produkcji autoklawizowanego betonu komórkowego*. Opole: Wyd. Instytut Śląski Sp. z o.o., 115 s.

CHARAKTERYSTYKA POPIOŁÓW ZE SPALANIA BIOMASY W KOTŁACH FLUIDALNYCH

Słowa kluczowe

popioły lotne ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych, skład chemiczny,
wymywalność, skład fazowy

Streszczenie

Energetyka zawodowa w zakresie wytwarzania energii ze źródeł odnawialnych wykorzystuje przede wszystkim biomasę, która jest stosowana jako paliwo podstawowe lub w procesie współspalania z węglem. Tak jak w przypadku węgla również przy wykorzystaniu biomasy w energetyce zawodowej powstają uboczne produkty spalania, przede wszystkim w postaci popiołów lotnych. Produkty te różnią się znacząco od tych pozyskanych ze spalania węgla. O ich właściwościach decyduje przede wszystkim rodzaj spalanej biomasy i typ kotła. Ze względu na coraz większy nacisk związany z wykorzystaniem energii ze źródeł odnawialnych, wynikający z wymogów Polityki Energetycznej Polski oraz z przepisów UE, powstaje coraz więcej tego typu odpadów. Popioły ze współspalania biomasy są materiałem stosunkowo dobrze scharakteryzowanym, szczególnie z kotłów konwencjonalnych. Uboczne produkty spalania biomasy są odpadami, które ze względu na właściwości mają ograniczone możliwości wykorzystania gospodarczego. Szczególnie problematyczne są popioły ze spalania w kotłach fluidalnych. W artykule przedstawiono wyniki badań podstawowych właściwości trzech popiołów ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych oraz jednego – porównawczo – ze współspalania biomasy z węglem kamiennym w kotle pyłowym przy zastosowaniu tego samego rodzaju biopaliwa. Przeprowadzona analiza składu chemicznego wykazała wysoką zawartość CaO i CaO_w , SO_3 , oraz K_2O w porównaniu do popiołu ze współspalania biomasy oraz niższą SiO_2 oraz Al_2O_3 . Analiza pierwiastkowa wskazuje na wysoką zawartość P, S, Cl, K i Ca w popiołach ze spalania biomasy w porównaniu z popiołami ze współspalania oraz niższą chromu i kobaltu. Wszystkie badane popioły charakteryzują się porównywalnym składem granulometrycznym. Szczególną uwagę zwrócono na wymywalność zanieczyszczeń, która jest jednym z najważniejszych czynników decydujących o wykorzystaniu odpadów w technologiach górniczych, w których znajdują przede wszystkim zastosowanie odpady 10 01 82. Wartość pH odcieków analizowanych popiołów jest najniższa dla popiołów ze współspalania biomasy. Odcieki wszystkich badanych popiołów charakteryzowały się wartością pH wynoszącą około 12. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono wysoką wymywalność chlorków i potasu, co jest charakterystyczne dla odpadów ze spalania biomasy, oraz siarczanów – ze względu na rodzaj kotłów. W składach fazowych stwierdzono przede wszystkim węglany wapnia i potasu, kwarc, K_2SO_4 , halit, sylwin, CaO i MgO.

CHARACTERISTICS OF ASH FROM THE COMBUSTION OF BIOMASS IN FLUIDIZED BED BOILERS

Keywords

biomass fly ash from fluidized bed boilers, chemical composition,
leachability, phase composition

Abstract

When it comes to the production of energy from renewable sources, biomass is the main fuel, burned directly or co-fired with coal, used in the professional power industry. As in the case of coal, the use of biomass in the professional power industry is accompanied by the generation of by-products of the combustion process, primarily in the form of fly ash. These wastes significantly differ from those resulting from coal combustion. Their properties depend primarily on the burned biomass and boiler type. Due to the growing pressure on the use of energy from renewable sources resulting from the Energy Policy of Poland and the requirements imposed by the EU, more and more by-products are produced. Ashes from the co-firing of biomass are relatively well studied, especially when it comes to those resulting from the combustion in conventional boilers. The by-products of biomass combustion are of limited economic use due to their specific characteristics. The ashes resulting from the combustion in fluidized bed boilers are particularly problematic. The paper presents the research results on the basic properties of the three ashes generated from the combustion of biomass in fluidized bed boilers and one ash resulting from the co-firing of biomass with coal in pulverized coal boiler for the same biofuel type. The conducted analysis of the chemical composition has shown a high content of CaO and CaO_w , SO_3 , and K_2O and a low content of SiO_2 and Al_2O_3 compared to ash from co-combustion of biomass. The elemental analysis indicates a high content of: P, S, Cl, K, and Ca and lower content of chromium and cobalt in the ashes generated from burning of biomass when compared with the ashes produced as a result of co-combustion. All the tested ashes have similar granulometric composition. Particular attention was paid to the leachability of pollutants, which is one of the most important factors determining the use of waste in mining technologies, using mainly the mixtures of fly ash and solid waste from calcium-based flue gas desulphurization (10 01 82). The pH of leachates from the analyzed ashes is the lowest for the ashes resulting from the co-combustion of biomass. The pH value of leachates was approximately 12 for all of the tested samples. The results have shown a high leachability of potassium and chlorides, which is characteristic for by-products resulting from the combustion of biomass, and a high leachability of sulphates due to the type of used boilers. The phase composition is dominated by calcium and potassium carbonates, quartz, K_2SO_4 , halite, sylvite, CaO, MgO.