

mgr inż. Agata Modrzycka¹⁾dr inż. Anna Zawada²⁾dr hab. Małgorzata Ulewicz, prof. PCz^{1)*}

Wstępna charakterystyka popiołów lotnych ze spalania biomasy w aspekcie ich zastosowania w materiałach budowlanych

Preliminary characteristics of fly ash from the combustion of biomass in the aspect of their application in a building materials

DOI: 10.15199/33.2015.05.32

(Oryginalny artykuł naukowy)

Streszczenie. W artykule zaprezentowano wstępne wyniki badań właściwości fizykochemicznych popiołów pochodzących ze spalania biomasy drzewnej z dodatkiem słomy lub łupin orzecha kokosowego w kotle fluidalnym. Przedstawiono skład chemiczny, gęstość nasypową, rozkład frakcyjny, topografię i heterogeniczność powierzchni popiołów, rozkład poszczególnych pierwiastków w odpadzie oraz wyniki analizy termogravimetrycznej.

Słowa kluczowe: popioły lotne, biomasa, materiały budowlane.

Abstract. The preliminary results of the physicochemical properties of the fly ash from the combustion of woody biomass with the addition of straw or palm kern shell in a fluidized bed were estimated. The chemical composition, bulk density, fractional distribution, and heterogeneity of the surface topography as well as the distribution of the individual elements in the waste and thermo-gravimetric analyses were shown.

Keywords: fly ash, biomass, building materials.

Na świecie w ostatnich latach w elektrowniach i elektrociepłowniach obserwuje się systematyczny wzrost udziału spalania biomasy, zarówno z węglem kamiennym, jak i brunatnym. Od niedawna działają także pierwsze instalacje spalające samą biomasę. Popioły powstające w procesie współspalania biomasy mają inne właściwości fizykochemiczne i cechy morfologiczne niż tradycyjne popioły powstające podczas spalania samego węgla kamiennego czy brunatnego [1 ÷ 3]. Jeszcze większe różnice fizykochemiczne, jak wynika z nielicznych doniesień literaturowych [4], wykazują popioły lotne powstające podczas spalania samej biomasy. W odróżnieniu od popiołów powstających podczas współspalania biomasy [5], nie mają one obecnie żadnego praktycznego zastosowania.

Celem badań zaprezentowanych w artykule było dokonanie charakterystyki popiołów lotnych powstających podczas spalania biomasy w piecach fluidalnych oraz wstępna ocena możliwości ich wykorzystania do produkcji materiałów budowlanych.

Metodyka badań

W badaniach wykorzystano popioły lotne powstające w kotle z cyrkulacyjnym złożem fluidalnym opalonym wyłącznie biomasą oznaczone jako: P1 i P2. Popiół P1 uzyskano ze spalania biomasy zawierającej 79% odpadów pochodzenia drzewnego i 21% słomy, a popiół P2 ze spalania biomasy zawierającej 80% odpadów pochodzenia drzewnego i 20% łupin orzecha kokosowego. Badania topografii i heterogeniczności powierzchni popiołów wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), wyposażonego w spektrometr rentgenowski (EDX) Quantax 200 z detektorem XFlash 4010. Skład chemiczny popiołów lotnych oznaczono metodą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej (XRF; spektrometr ARL Advant'XP). Natomiast analizę sitową popiołów lotnych przeprowadzono przy użyciu zestawu sit o wymiarach oczek 0,2 – 0,02 mm. Masa badanych próbek wynosiła 100 g, a czas przesiewu 10 min. Gęstość nasypową oraz gęstość nasypową z usadem popiołów oznaczono zgodnie z normami PN-EN-23923-1 oraz PN-EN-23923-2. Zmiany zachodzące w próbce popiołów lotnych w funkcji temperatury, w zakresie: 30 – 950 °C prowadzono w atmosferze azotu (aparatus: SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA), utrzymując szybkość przyro-

stu temp. 10 °C/min oraz szybkość przepływu gazu – 100 cm³/min. Masa próbek wynosiła 10 mg. Do pomiaru zastosowano ceramiczny tygielek, a próbkę odniesienia stanowił pusty tygiel.

Wyniki badań i ich dyskusja

Badane popioły lotne pochodzące ze spalania biomasy w piecu fluidalnym miały postać miękkiego pyłu mineralnego o barwie ciemnoszarej spowodowanej obecnością węgla pochodzącego z niecałkowitego spalania materii organicznej (P1) i jasnobrunatnej najprawdopodobniej z racji obecności znacznej ilości hematytu (P2). Popioły P1 i P2 charakteryzują się dużą zawartością krzemionki (SiO₂), a także znacznym udziałem CaO, Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃, P₂O₅ i tlenków alkalicznych (tabela 1), co daje pewne ich podobieństwo do składu chemicznego ceramicznych materiałów budowlanych. Uziarnienie obu odpadów mieści się w zakresie 25 – 100 μm (tabela 2). W przypadku popiołu P1 najwyższy udział stanowiła frakcja 50 – 56 μm (36,3%), natomiast popiołu P2 frakcja 56 – 63 μm (48,6%). Rozkład granulometryczny badanych popiołów ujawnił ich zróżnicowaną frakcyjność (rysunek 1). W przypadku popiołu P2, rozkład wielkości ziaren jest zbliżony do rozkładu normalnego, a popiołu P1 – w przedziale cząstek 63 – 25 μm, stanowi rozkład równo-

¹⁾ Politechnika Częstochowska, Wydział Budownictwa

²⁾ Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów

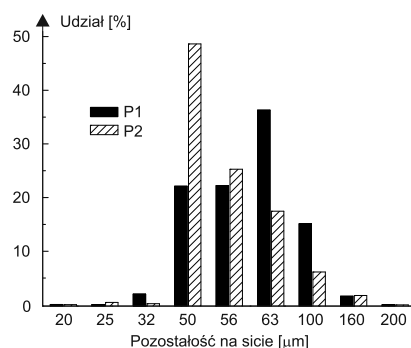
* Autor do korespondencji:
e-mail: ulewicz@onet.eu

Tabela 1. Skład chemiczny popiołów lotnych ze spalania biomasy [%]
 Table 1. The chemical composition of fly ash from the combustion of biomass [%]

Popiół	Skład chemiczny										
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	Inne
P1	60,05	10,02	2,31	1,53	0,88	8,47	0,35	2,00	7,78	2,31	0,65
P2	57,54	17,26	4,82	2,32	2,94	3,93	0,39	2,01	2,71	1,06	1,08

Tabela 2. Rozkład frakcyjny popiołów lotnych ze spalania biomasy
 Table 2. Fractional distribution of fly ash from the combustion of biomass

Rozmiar oczka sita [µm]	Pozostałości na sicie [%]	
	P1	P2
200	0,08	0,04
160	0,50	0,46
100	2,02	0,23
63	22,13	48,64
56	22,23	25,28
50	36,30	17,46
32	15,12	6,14
25	1,62	1,75
20	0,0	0,0



Rys. 1. Rozkład uziarnienia popiołów lotnych (P1 i P2) ze spalania biomasy
 Fig. 1. Particle size distribution of fly ash (P1 and P2) from biomass combustion

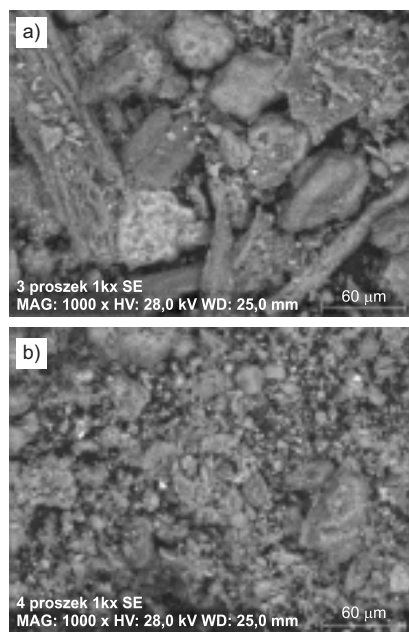
mierny. Zaobserwowane różnice w wielkości cząstek popiołów wpłynęły na uzyskane wyniki pomiaru gęstości nasypowej oraz gęstości nasypowej z usadem (tabela 3). Gęstość nasypowa bez usadu, jak i z usadem popiołu P1 jest mniejsza niż gęstość popiołu P2. Zróżnicowana wielkość ziaren popiołu P2 umożliwiła lepsze zagęszczenie materiału w naczyniu w porównaniu z popiołem P1, którego ziarna miały podobną wielkość. Fakt ten ma istotne znaczenie w przypadku projektowania matryc formierskich wyrobów, ponieważ od

Tabela 3. Gęstość nasypowa i gęstość nasypowa z usadem popiołów P1 i P2

Popiół lotny	Gęstość nasypowa [g/cm ³]	Gęstość nasypowa z usadem [g/cm ³]
P1	0,25	0,57
P2	0,43	0,67

gęstości nasypowej proszku zależy wysokość matrycy, w której będzie prasowany proszek oraz gęstość wyrobów uzyskanych po spieczeniu luźno zasypanego proszku.

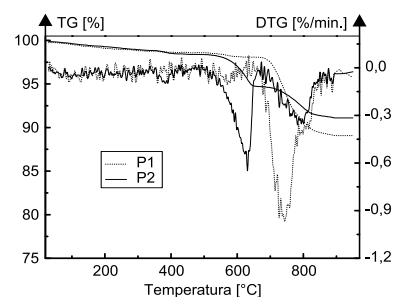
Badania mikrostrukturalne (fotografia) pozwoliły określić kształt cząstek proszku oraz oznaczyć rozkład pierwiastków chemicznych w badanych popiołach. Analiza wykazała, że badane popioły lotne posiadają cząstki o różnym kształcie. Popiół P1 charakteryzowały ziarna włóknisto-płytkowe oraz globularne i nieregularne. W popiole P2 ziarna te miały kształt w większości globularny i nieregularny.



Obrazy mikroskopowe SEM popiołów lotnych wraz z mapami rozmieszczenia dominujących pierwiastków w tym obszarze: a) P1; b) P2

SEM microscopic images of fly ash with maps distribution of the dominant elements in this area: a) P1, b) P2

Analiza termogravimetryczna (rysunek 2) ujawniła, że badane próbki zawierały niewielkie ilości wody w postaci wilgoci lub hydratyzowanej (1,0 – 1,4%). Całkowite straty prażenia wyniosły odpowiednio 8,9% i 10,9%. Występowanie w popiołach niewielkich ilości części organicznych, bądź lotnych, nie wyklucza ich z gamy surowców alternatywnych, mogących znaleźć zastosowanie do wytwarzania np. ceramicznych materiałów budowlanych,



Rys. 2. Termogramy TG-DTG popiołów lotnych P1 i P2

Fig. 2. Thermograms TG-DTG of fly ash P1 and P2

gdyż w większości przypadków tradycyjne surowce naturalne, w trakcie procesu wypalania, ulegają rozkładowi, przekształcając się w czerep ceramiczny i fazę gazową odprowadzaną wraz ze spalinami.

Podsumowanie

Charakterystyka popiołów lotnych powstałych w wyniku spalania odpadów pochodzenia drzewnego z domieszką słomy lub łupin orzecha kokosowego wykazała, że pomimo występujących nieznacznych różnic w składzie chemicznym i granulometrycznym badane popioły mogą stanowić alternatywę dla naturalnych surowców mineralnych. Uzyskane wyniki stanowią wstępne rozeznanie, które należy uzupełnić przez przeprowadzenie szczegółowych badań, w celu opracowania odpowiedniej technologii przetwórstwa tych odpadów. Przypuszcza się, że badane popioły mogą stanowić zaplecze surowcowe dla branży ceramicznych materiałów budowlanych.

Podziękowanie

Serdecznie dziękujemy GDF SUEZ Energia Polska S.A. za udostępnienie popiołów lotnych do badań.

Literatura

- [1] Nordgren D., Hedman H., Padban N., Boström D., Öhman M.: Ash transformations in pulverized fuel co-combustion of straw and woody biomass, Fuel Proc. Technol., 105, 2013, 52 – 58.
- [2] Trybalski K., Kępys W., Krawczykowska A., Krawczykowski D., Szponder D.: Co-combustion of coal and biomass – chemical properties of ash, Pol. J. Environ. Stud., 23, 2014, 1427 – 1431.
- [3] Trybalski K., Kępys W., Krawczykowski D., Krawczykowska A., Szponder D.: Physical properties of ash from co-combustion of coal and biomass, Pol. J. Environ. Stud., 23, 2014, 1433-1436.
- [4] Vassilev S. V., Baxter D., Andersen L. A., Vassileva Ch. G.: An overview of the chemical composition of biomass, Fuel, 89, 2010, 913 – 933.
- [5] Vassilev S. V., Baxter D., Andersen L. K. Vassileva Ch. G.: An overview of the composition and application of biomass ash, Fuel, 105, 2013, 40 – 76.

Otrzymano 10.01.2015 r.