



**Politechnika
Śląska**

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki

Katedra Maszyn i Urządzeń Energetycznych



Dyscyplina

Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka

Waloryzacja popiołów w celu ich dalszego wykorzystania w materiałach antropogenicznych

Praca doktorska

Mgr inż. Jakub SOBIERAJ

Promotor

Dr hab. inż. Sylwester KALISZ, prof. PŚ

Gliwice, 2022

***Żonie i Synowi.
Za wsparcie i obecność.***

Składam najserdeczniejsze wyrazy wdzięczności dr hab. inż. Sylwestrowi Kaliszowi, prof. PŚ za opiekę naukową, życzliwość i poświęcony mi czas, które przyczyniły się do powstania mojej pracy doktorskiej. Podziękowania kieruję także do pracowników Katedry Maszyn i Urządzeń Energetycznych, Katedry Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Katedry Inżynierii Chemicznej i Projektowania Procesowego, Katedry Geoinżynierii i Eksploatacji Surowców oraz Przedsiębiorstwa Energetyki Ciepłej w Pisz.

Badania przedstawione w niniejszej pracy wykonano ze wsparciem projektu badawczego pt. „Optymalizacja procesu spalania i waloryzacja ubocznych produktów spalania dla wypełnienia założeń gospodarki o obiegu zamkniętym, UPS-Plus” (www.ccf.polsl.pl) finansowanym przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej w programie TEAM-TECH Core Facility (POIR.04.04.00-00-31B4/17-00).

STRESZCZENIE

Tematem rozprawy doktorskiej jest waloryzacja popiołów pochodzących ze spalania paliw stałych w celu ich dalszego wykorzystania w materiałach antropogenicznych. W pierwszej części pracy omówione zostały aspekty teoretyczne zagadnienia związane z Gospodarką Obiegu Zamkniętego (GOZ), Ubocznymi Produktami Spalania (UPS) oraz ich waloryzacją i zastosowaniem. Waloryzacja jest działaniem, którego celem jest poprawa jakości, a tym samym zwiększenie możliwości zastosowania danego materiału. Wykonana została także analiza paliw stałych ze szczególnym wyróżnieniem biomasy. Opisane zostały metody waloryzacji, z których wybrane wykorzystano w części eksperymentalnej rozprawy.

Druga część pracy zawiera opis badań eksperymentalnych wykonywanych w warunkach laboratoryjnych oraz skali półtechnicznej. W ramach badań eksperymentalnych skupiono się na waloryzacji UPS poprzez zastosowanie glinokrzemianowych dodatków paliwowych oraz poprzez zastosowanie procesu mielenia i innych procesów pomocniczych (np. przesiewanie, dopalanie, segregacja). W rozprawie opisane zostały cztery niezależne eksperymenty wykonywane w celu zbadania wpływu addytywów na charakterystyczne temperatury przemian fazowych popiołu, zdolności adsorpcji CO₂ oraz wpływu wybranych parametrów popiołu na proces mielenia przy jednoczesnej redukcji związków amonowych w popiele.

W toku badań wykazano, że dodatki paliwowe wpływają pozytywnie zarówno na proces spalania (wyższe temperatury charakterystyczne przemian fazowych popiołu dla większości próbek), produkt poprocesowy (modyfikacja składu popiołu na glinokrzemianowy o powiększonym spektrum ponownego wykorzystania) oraz wybrane właściwości (zdolność adsorpcji CO₂). W ramach badań eksperymentalnych procesu adsorpcji wytworzony został adsorbent na bazie popiołu, którego zdolności adsorpcji CO₂ uległy ponad 5-krotnej poprawie w stosunku do popiołu, który stanowił jego źródło. W pracy wykazana została zależność procesu mielenia od wybranych parametrów popiołu (skład, technologia spalania) oraz udowodniona została możliwość jednoczesnej redukcji związków amonowych zawartych w popiele wraz ze zmianą rozkładu ziarnowego popiołu w procesie mielenia.

ABSTRACT

The subject of the doctoral dissertation is the valorization of ashes from solid fuel combustion for their further use in anthropogenic materials. In the first part of the dissertation, the theoretical aspects of the issues related to the Circular Economy (CE), combustion by-products and their valorization and application are discussed. Valorization is an activity that aims to improve the quality and thus increase the applicability of a raw material. An analysis of solid fuels was also carried out, with particular emphasis on biomass. Methodologies of the valorization were described and some of the described processes were used in the experiments.

The second part of the work contains a description of experimental research conducted in laboratory and semi-technical scale. The experimental research focused on the valorization of combustion by-products with application of aluminosilicate fuel additives and through the use of grinding and other processes (e.g. sieving, afterburning). The dissertation describes four independent experiments performed to investigate the effects of additives on characteristic ash fusion temperatures (AFT), CO₂ adsorption capacity, and the effects of selected ash parameters on the grinding process while reducing ammonium compounds in the ash.

The results of performed experiments showed that fuel additives have a positive effect on combustion process (higher ash fusion temperatures in most cases), final product (more aluminosilicate composition of ash, which may broaden the spectrum of reuse) and selected properties (CO₂ adsorption capacity). Fly ash-based adsorbent was produced with CO₂ adsorption capacity improved more than 5 times in comparison to the ash source. In this study, the dependences of the grinding process on selected ash parameters (composition, combustion technology) were demonstrated. The results show a possibility of simultaneous reduction of ammonium compounds contained in ash along with a change in the ash grain distribution during the grinding process.

SPIS TREŚCI

1.	WPROWADZENIE	10
1.1.	Wstęp.....	10
1.2.	Regulacje dotyczące postępowania z produktami spalania.....	13
2.	GOSPODARKA OBIEGU ZAMKNIĘTEGO	16
2.1.	Opis pojęcia.....	16
2.2.	Uboczne Produkty Spalania (UPS), a GOZ	19
3.	UBOCZNE PRODUKTY SPALANIA I ICH ZASTOSOWANIE	20
3.1.	Paliwa oraz ich wpływ na własności Ubocznych Produktów Spalania	21
3.2.	Możliwości zagospodarowania odpadów ze spalania paliw stałych.....	28
3.3.	Potencjał ilościowy Ubocznych Produktów Spalania	44
4.	WALORYZACJA UBOCZNYCH PRODKUTÓW SPALANIA	45
4.1.	Modyfikacja paliwa przed procesem spalania	45
4.2.	Modyfikacja procesu spalania.....	56
4.3.	Modyfikacja UPS po procesie spalania.....	57
5.	CELE, ZAKRES I TEZY ROZPRAWY DOKTORSKIEJ	58
5.1.	Cel rozprawy doktorskiej	58
5.2.	Zakres rozprawy doktorskiej	58
5.3.	Tezy rozprawy doktorskiej.....	58
6.	METODOLOGIA BADAŃ.....	59
6.1.	Mieszanie (homogenizacja) próbek	59
6.2.	Spopielanie próbek wykorzystywanych w badaniach.....	59
6.3.	Mielenie materiałów sypkich za pomocą młynka Hardgrove’a.....	60
6.4.	Analiza rozkładu ziarnowego.....	61
6.5.	Analiza techniczna oraz elementarna paliwa	66
6.6.	Analiza składu tlenkowego popiołów	66
6.7.	Analiza charakterystycznych temperatur przemian fazowych popiołu (AFT) ...	66

6.8.	Analiza procesu adsorpcji gazu.....	67
6.9.	Analiza elektronowym mikroskopem skaningowym (SEM).....	74
6.10.	Analiza zawartości części palnych	75
7.	WPLYW ADDYTYWÓW NA AFT ORAZ SKŁAD POPIOŁU.....	76
7.1.	Wstęp.....	76
7.2.	Zanieczyszczenie powierzchni ogrzewanych kotła oraz charakterystyczne temperatury przemian fazowych popiołu (AFT)	76
7.3.	Cel i zakres badań	79
7.4.	Paliwa biomasowe.....	79
7.5.	Stanowisko laboratoryjne oraz próbki.....	82
7.6.	Wyniki analizy tlenkowej popiołów	88
7.7.	Dyskusja wyników i wnioski	89
8.	WPLYW DODATKÓW PALIWOWYCH NA PROCES ADSORPCJI CO ₂	92
8.1.	Wstęp.....	92
8.2.	Popioły w adsorpcji dwutlenku węgla	95
8.3.	Cel i zakres badań	98
8.4.	Wyniki adsorpcji CO ₂	99
8.5.	Mikrostruktura, badania porozymetryczne oraz powierzchnia właściwa	106
8.6.	Właściwości adsorpcyjne dodatków paliwowych oraz efekt synergii	111
8.7.	Popiół uzyskany w skali półtechnicznej.....	113
8.8.	Dyskusja wyników i wnioski	117
9.	WPLYW ROZKŁADU ZIARNOWEGO ORAZ STRATY PRAŻENIA NA PROCES ADSORPCJI CO ₂ PRZEZ POPIÓŁ LOTNY I ŻUŻEL.....	125
9.1.	Wstęp.....	125
9.2.	Cel i zakres badań	126
9.3.	Analiza sitowa próbek.....	129
9.4.	Wyniki badań części palnych (LOI) w popiele	130
9.5.	Wyniki badań adsorpcji CO ₂	131

9.6.	Adsorbent na bazie popiołu lotnego.....	132
9.7.	Dyskusja wyników i wnioski	137
10.	WALORYZACJA POPIOŁU PROCESEM MIELENIA	142
10.1.	Wstęp.....	142
10.2.	Cel i zakres badań.....	144
10.3.	Opis badań	144
10.4.	Popioły.....	144
10.5.	Analiza procesu mielenia popiołów	146
10.6.	Punkt czasowo utajniony	149
10.7.	Analiza SEM.....	150
10.8.	Dyskusja wyników i wnioski.....	155
11.	WNIOSKI KOŃCOWE.....	161
	SPIS RYSUNKÓW	164
	SPIS TABEL.....	167
	BIBLIOGRAFIA	168

1. WPROWADZENIE

1.1. Wstęp

Rosnące zapotrzebowanie na energię elektryczną oraz powiększający się problem obciążenia środowiska substancjami szkodliwymi, w tym gazami cieplarnianymi, powoduje, że konieczne jest poszukiwanie alternatywnych rozwiązań w kontekście generacji energii elektrycznej, zmniejszenia śladu węglowego oraz zmniejszania emisji substancji szkodliwych. Na całym świecie, a w szczególności w Europie, panuje obecnie silny trend odchodzenia od spalania paliw kopalnych. Szczególne starania dotyczą węgla kamiennego oraz brunatnego, których spalanie cechuje się stosunkowo wysoką emisją CO₂ do atmosfery. Sytuacja Polski w tym kontekście jest szczególna. W 2019 roku z węgla kamiennego oraz brunatnego zostało wyprodukowane w Polsce niemal 120 TWh energii elektrycznej, co stanowi 75,4% łącznego zapotrzebowania. W 2020 roku produkcja obniżyła się do 109,5 TWh, a pokrycie zapotrzebowania spadło do 71,9% [1]. Liczby te pokazują zarówno dużą zależność generacji energii elektrycznej od spalania węgla, ale także trend spadkowy jego zużycia. Podobny trend panuje w sektorze ciepłowniczym, który także w znakomitej większości wykorzystuje paliwa kopalne. Paliwa węglowe w 2017 roku pokrywały 74% zapotrzebowania na ciepło, rok później 72,5%, a w roku 2019 stanowiły 71% produkcji [2]. Ponownie widoczny jest tutaj trend odchodzenia od spalania węgla przy jednoczesnej dużej zależności od niego.

Rosnące ceny uprawnień do emisji CO₂ wpływają zarówno na podwyżki cen energii elektrycznej, jak i zmniejszają, a w zasadzie eliminują potencjał inwestycyjny związany z energetyką konwencjonalną opartą na węglu kamiennym i brunatnym. W 2020 roku maksymalna cena wyniosła niecałe 30 euro za tonę CO₂, podczas gdy w 2021 r. cena ta przekroczyła barierę 60 euro i rośnie. Należy przypomnieć, że w latach 2005 – 2018 średnia cena uprawnień wahała się od ok. 3 do 20 €/t [3]. Dodatkowo, zarówno na poziomie światowym (Porozumienie paryskie [4]), europejskim (Europejski Zielony Ład [5,6]), jak i na poziomie krajowym (Polityka energetyczna Polski do 2040 r. [7]) wdrażane są strategie pozwalające w długim terminie osiągnąć założenia ograniczenia emisji [8]. Na bieżąco nowelizowane są także akty prawne, które mają na celu wspieranie, a w zasadzie kierowanie polityką klimatyczną. Przykładem może być dyrektywa o odnawialnych źródłach energii RED II [9].

Niemniej jednak w dalszym ciągu obok energetyki jądrowej, która również nie jest pozbawiona wad, i która obecnie także pozostaje osią sporu, spalanie paliw jest w wielu przypadkach jedyną możliwością stabilnej i przewidywalnej generacji energii elektrycznej i ciepła. W porównaniu do technologii alternatywnych (odnawialnych) cechuje się poza wspomnianymi już aspektami, także możliwością skalowania oraz generowania bardzo dużej ilości energii na stosunkowo małej powierzchni (duża gęstość energetyczna). Z opracowania własnego wynika, że nowoczesna elektrownia węglowa dużej mocy, na 1 GW mocy zainstalowanej potrzebuje powierzchni ok. 46 ha (wartości te są różne dla różnych obiektów), podczas gdy 1 GW mocy zainstalowanej w przypadku instalacji fotowoltaicznej to ok. 1500 ha. Do tego dochodzi także aspekt, o którym wspomniano wcześniej – dostępność mocy oraz jej roczna produkcja. Elektrownia konwencjonalna o mocy zainstalowanej 1 GW jest w stanie rocznie wyprodukować ok. 7000 GWh energii (przy założeniu czasu pracy na poziomie 80%), podczas gdy elektrownia fotowoltaiczna o tej samej mocy i w tym samym czasie jest w stanie wyprodukować ok. 1000 GWh. Biorąc pod uwagę samą moc zainstalowaną na tej samej powierzchni możliwe jest zainstalowanie ok. 32,5 razy więcej mocy. W przypadku uwzględniania rocznej produkcji energii elektrycznej różnica ta rośnie do ok. 228 – oznacza to, że z jednostki powierzchni w ciągu roku elektrownia konwencjonalna generuje prawie 230 razy więcej energii elektrycznej. Według [10], dane dotyczące energetyki wiatrowej wskazują wartości o rząd wielkości wyższe, niż ma to miejsce w przypadku fotowoltaiki. Wartość wyprodukowanej energii elektrycznej w ciągu roku w dalszym ciągu pozostaje więc dalece mniejsza, niż ma to miejsce w przypadku procesu spalania.

Przytoczone przykłady pokazują różnicę pomiędzy źródłami odnawialnymi (wiatr, słońce), które obecnie stanowią uzupełnienie systemu elektroenergetycznego w Polsce, a energetyką konwencjonalną opartą na spalaniu paliw kopalnych. Przykład ten nie bierze także pod uwagę różnic w dostępności źródeł, która jest silnie zależna od pogody oraz pory dnia i sezonu. Oczywiście w obecnej sytuacji spalanie węgla kamiennego staje się coraz mniej opłacalne, a w niedalekiej przyszłości tego typu obiekty będą musiały zostać zamknięte bądź zmodernizowane w myśl przytoczonych wcześniej strategii. Polski system elektroenergetyczny nie jest jednak jeszcze gotowy na proponowane transformacje, co w obliczu potencjalnych problemów z dostępnością mocy, pozostawia w systemie miejsce dla źródeł opartych na procesie spalania prowadzonego w możliwie czysty i sprawny sposób [11].

Alternatywą dla spalania paliw kopalnych stają się obecnie paliwa na bazie biomasy oraz paliwa alternatywne powstające z odpadów. Raport Międzynarodowej Agencji Energii Odnawialnej (IRENA) [12] wskazuje, że do 2050 roku następował będzie sukcesywny wzrost użycia biomasy. W 2050 roku 16% energii pierwotnej zużywanej na świecie ma pochodzić właśnie z biomasy.

Jakość obu tych grup paliw odbiega jednak od jakości węgla kamiennego, a technologia, rozwijana w celu jak najlepszego dopracowania procesu spalania węgla kamiennego, musi być teraz zoptymalizowana pod kątem spalania paliw niskokalorycznych, bardziej korozyjnych, erozyjnych, a także powodujących szereg innych problemów technologicznych takich jak np. zanieczyszczanie powierzchni ogrzewalnych, tworzenie spieków i aglomeratów utrudniających lub nawet uniemożliwiających eksploatację kotła. Sam proces spalania nie jest jedyną różnicą pomiędzy paliwami węglowymi, a biomasowymi/odpadowymi. Różnice pojawiają się już na etapie składowania, podawania paliwa do kotła, ale także na etapie oczyszczania spalin, odbioru Ubocznych Produktów Spalania (UPS), oraz ich składu i jakości.

Obecnie obserwuje się ponowną falę wzrostu zainteresowania paliwami na bazie biomasy. Pierwszy okres związany był z dotacjami do współspalania i możliwością uzyskania zielonych certyfikatów (certyfikaty, które poświadczały, że wyprodukowana energia pochodzi z odnawialnego źródła); w praktyce produkt handlowy pozwalający wygenerować dodatkowy zysk ze sprzedaży energii). Obecnie, w związku z coraz mniejszą popularnością węgla kamiennego oraz coraz mniejszą opłacalnością produkcji energii opartej na spalaniu tego paliwa, przedmiotem badań oraz analiz stała się konwersja jednostek węglowych na opalanie ich paliwem biomasowym, czy też odpadowym. Całkowita moc zainstalowana w źródłach opalanych biomasą (stan na 31.12.2020) [13] wynosi 1512,9 MW, co daje udział ok. 15% w całkowitej mocy zainstalowanej w systemach OZE.

W sektorze ciepłowniczym powstają instalacje o mocy od kilkuset kW do kilkudziesięciu MW opalane paliwami uznawanymi przez ustawodawcę za odnawialne lub alternatywne. Od kilku lat obserwowany jest też wzrost zainteresowania tzw. spalarniami odpadów (termin ten w praktyce oznacza elektrociepłownie bądź ciepłownie opalane paliwami odpadowymi, np. odpadami komunalnymi). W Polsce prowadzonych jest w tym momencie kilka projektów (pozostają one na różnych etapach realizacji: od studium wykonalności, aż

po samą budowę) związanych z tego typu instalacjami. W porównaniu do innych krajów Europy [14] zachodniej, Polska ciągle jeszcze dysponuje mniejszą ilością spalarni oraz możliwościami przetwórczymi odpadów. Należy wziąć pod uwagę potencjał, który wynika z rocznej produkcji - ok. 12 mln ton odpadów komunalnych, z których duża część nadal kierowana jest do składowania.

W procesach spalania, których produktem docelowym jest energia elektryczna, ciepło czy para technologiczna powstają także inne produkty, które są jego skutkiem ubocznym – Uboczne Produkty Spalania (UPS). UPS to materiały antropogeniczne, które w większości, wg polskiego prawa, klasyfikowane są jako odpad. W przypadku stałych produktów spalania bardzo ważna jest klasyfikacja produktu, który może zostać przypisany do konkretnej grupy odpadów standaryzowanych wg Rozporządzenia [15] lub zakwalifikowany jako surowiec. Klasyfikacja ta nakłada liczne obostrzenia, chroniąc tym samym przed nielegalnym wykorzystaniem/składowaniem tego typu produktów. Klasyfikacja ta pozwala jednak na zgrupowanie produktów ubocznych (odpadów) o podobnych właściwościach celem ich przeróbki i ponownego użycia.

Z uwagi na złożoność zagadnienia nie da się w jednoznaczny sposób zaklasyfikować wszystkich UPS, gdyż ich właściwości zależą od szeregu czynników. Opisywane powyżej trendy zakładające odchodzenie od spalania węgla na rzecz paliw bardziej ekologicznych powodują także diametralną zmianę w gospodarce odpadami. Najprostsze do zagospodarowania i najbardziej powszechne popioły ze spalania węgla kamiennego w technologii pyłowej staną się bowiem w najbliższym czasie rzadkością, a w ich miejsce trafią popioły ze spalania biomasy, czy RDF (z j.ang. Refuse Derived Fuel) pochodzące nierzadko z kotłów rusztowych czy fluidalnych. Taka zmiana niesie za sobą konieczność dostosowywania się do nowych okoliczności i rozwijania technologii pozwalających na celowe, bezpieczne i efektywne zagospodarowanie/utylizację tego typu odpadów. Stawia to przed przemysłem oraz szeroko rozumianą nauką, bardzo poważne wyzwanie, którego celem jest jak największe ograniczenie składowania popiołów i żużli, a tym samym jak najszersze i najkorzystniejsze zagospodarowanie ich w myśl koncepcji Gospodarki Obiegu Zamkniętego (GOZ).

1.2. Regulacje dotyczące postępowania z produktami spalania

Jak wspomniano, UPS są najczęściej klasyfikowane jako odpady o właściwym dla miejsca i sposobu wytworzenia kodzie. Nie wszystkie produkty spalania muszą zostać

zaklasyfikowane jako odpady. Niektóre z nich mogą, po spełnieniu określonych wymagań, zostać zakwalifikowane jako surowiec. Dotyczy to jednak ich wąskiej grupy, opisanej w dalszej części pracy. Pierwsza część tego rozdziału opisuje bardziej popularny ze scenariuszy, czyli klasyfikację produktu poprocesowego jako odpad.

Na podstawie Rozporządzenia [15] odpady pochodzące z zakładów energetycznych, czy też przemysłowych wykorzystujących procesy termicznej obróbki paliwa, należą do grupy 10: „Odpady z procesów termicznych”. Przedmiotem zainteresowania są w szczególności odpady zaklasyfikowane do grupy 10 01 „Odpady z elektrowni i innych zakładów energetycznego spalania paliw”, w której klasyfikuje się poszczególne produkty uboczne spalania w zależności od ich typu (np. popioły, żużle, odpady z wapiennych metod odsiarczania), paliwa, z którego powstały (np. węgiel, paliwa płynne) oraz procesu (np. spalanie, współspalanie, oczyszczanie spalin, czy uzdatnianie wody). Klasyfikacja uwzględnia także odpady niebezpieczne, które zaklasyfikowane są do ośmiu osobnych grup (pośród 25 wszystkich grup z kodem 10 01).

Od 24 stycznia 2018 roku Ministerstwo Klimatu i Środowiska (w momencie wprowadzania Bazy Ministerstwo Środowiska) objęło elektronicznym rejestrem Bazę danych o produktach i opakowaniach oraz o gospodarce odpadami (BDO) wszelkie podmioty, które:

- wytwarzają odpady oraz prowadzą ewidencję tych odpadów,
- wprowadzają na terytorium kraju produkty w opakowaniach, opony, oleje smarowe, pojazdy, baterie lub akumulatory, sprzęt elektryczny i elektroniczny,
- produkują lub importują opakowania albo kupują je w ramach transakcji wewnątrzwspólnotowych.

Produkty poprocesowe zaklasyfikowane jako odpad wraz z nadanym kodem odpadu podlegają ścisłym regulacjom właśnie w oparciu o elektroniczną bazę BDO [16], która jest ewidencją wszelkich działań związanych z wytwarzaniem, transportowaniem, przetwarzaniem oraz zagospodarowaniem odpadów. Podmioty, które zajmują się w/w czynnościami muszą posiadać wpis do BDO udzielany przez marszałka właściwego województwa oraz dodatkowe uprawnienia na konkretne działanie (np. transport) wydawane przez organ właściwy dla miejsca działania w oparciu o ustawodawstwo [17,18].

Odmienna klasyfikacja dotyczy np. gipsu syntetycznego, który na mocy Ustawy [17] może zostać zaklasyfikowany jako surowiec, z uwagi na fakt, że spełnia następujące wymagania:

- jego dalsze wykorzystanie jest pewne – znane jest jego przeznaczenie,
- może być wykorzystany bezpośrednio bez dalszego przetwarzania,
- jest produkowany jako integralna część procesu produkcyjnego,
- spełnia wszystkie istotne wymagania, w tym prawne, w zakresie produktu, ochrony środowiska oraz życia i zdrowia ludzi, dla określonego wykorzystania, a wykorzystanie nie doprowadzi do ogólnych negatywnych oddziaływań na środowisko, życie lub zdrowie ludzi.

Taka klasyfikacja sprawia, że gospodarka syntetycznym gipsem w rozumieniu zagospodarowania produktu poprocesowego w roli surowca, wpisuje go w pełni w założenia GOZ, gdyż przyczynia się do ograniczenia zużycia surowców pierwotnych (gips naturalny) oraz ograniczenia konieczności składowania produktów procesu. Klasyfikacja ta sprawia także, że obrót surowcem staje się prostszy (mniejsza ilość czynności administracyjnych i formalności).

Z przytoczonych powyżej wymagań wynika, że nie ma podstaw, aby popiół lotny mógł bezpośrednio zostać zaklasyfikowany jako surowiec bez zmiany obowiązującego prawa. Jego zmienne właściwości, a także dalsze przeznaczenie mogą być mocno zróżnicowane i są zależne m.in. od paliwa, procesu spalania, a także szeregu innych czynników, np. sposobu przechowywania czy miejsca wytworzenia.

2. GOSPODARKA OBIEGU ZAMKNIĘTEGO

Gospodarka Obiegu Zamkniętego (GOZ, z j.ang. Circular Economy) jest rozwiązaniem systemowym polegającym na zapętlaniu cyklu życia surowców. Idea ta, mimo że została spopularyzowana stosunkowo niedawno, ma swoją genezę w roku 1966, gdy została wypromowana przez nieżyjącego już Amerykanina K. E. Bouldinga – ekonomistę, aktywistę i filozofa. Jednak dopiero w latach 80. wprowadzony został angielski termin circular economy, a stało się to na łamach pisma Population and Development Review [19]. Obecnie idea ta jest szeroko propagowana dla dalszego rozwoju cywilizacji w obliczu kryzysu środowiskowego, który z roku na rok ulega intensyfikacji.

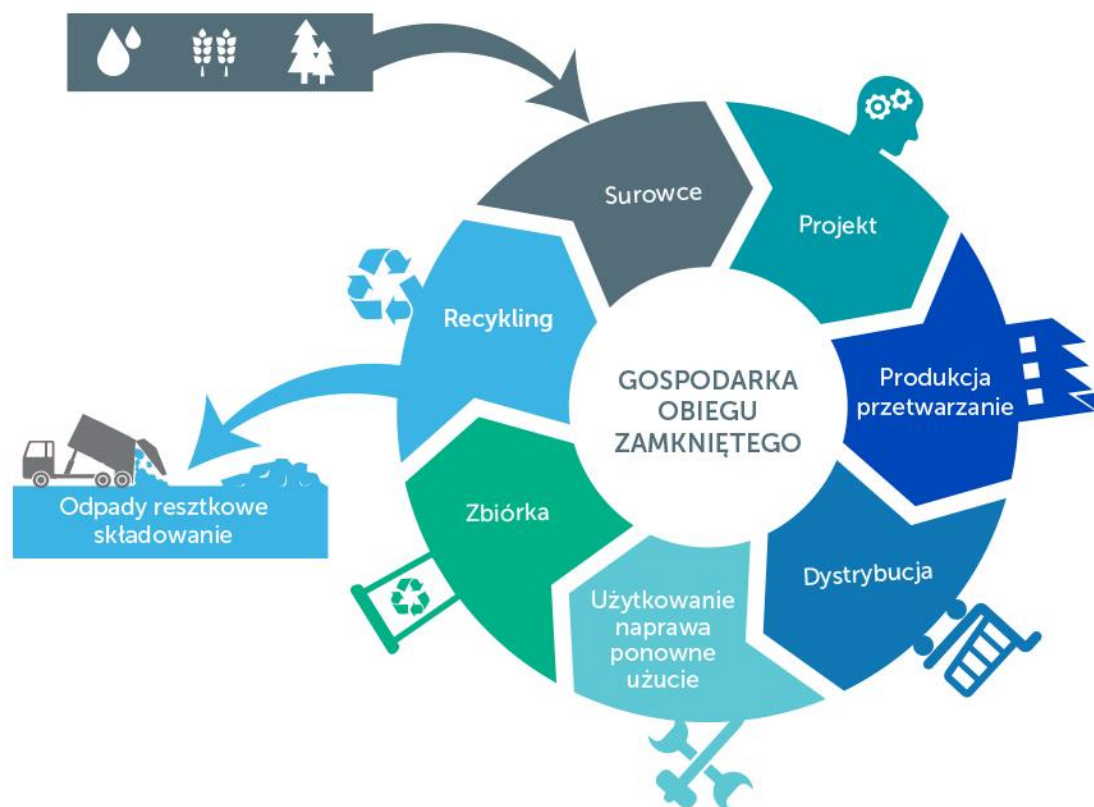
2.1. Opis pojęcia

Idea GOZ opiera się na założeniu, że materiały po zakończeniu cyklu życia nie stają się odpadem tylko surowcem, który może zostać ponownie wykorzystany w tej samej lub innej gałęzi gospodarki. Wynika z tego, że cykl życia samego materiału nie dobiega końca. Obserwujemy koniec pewnego produktu, do wykonania którego wykorzystany został wspomniany materiał, sam materiał jednak powinien zostać wykorzystany ponownie, np. po uprzednim przetworzeniu/oczyszczeniu/odzyskaniu w charakterze nowego surowca. GOZ stanowi alternatywę dla tzw. gospodarki liniowej (z ang. Linear Economy), w której to cykl życia surowca rozpoczynany jest w momencie pozyskania go do produkcji lub zużycia bezpośredniego, a po zakończeniu cyklu jego życia, po utracie dalszej przydatności, trafia on na składowisko odpadów. W zależności od rodzaju, materiały mogą rozkładać się w warunkach otoczenia od kilku dni do nawet kilkuset lat. Tworzywo PET może rozkładać się nawet do 1000 lat, plastikowa torba to ok. 400 lat, natomiast opona gumowa rozkłada się ok. 80 lat [20].

Idea GOZ pozwala na pozostanie produktom, materiałom oraz surowcom w obiegu gospodarczym tak długo, jak to tylko możliwe. Fakt ten determinuje ponowne wykorzystanie materiałów i surowców uznanych w gospodarce liniowej za odpad, tym samym ograniczając do niezbędnego minimum rzeczywistą ilość odpadów przeznaczonych do składowania. Dodatkową zaletą jest w tym przypadku ograniczenie zużycia surowców pierwotnych, które w myśl GOZ mają zostać zastąpione przez surowce zawracane. Wpływa to bardzo pozytywnie na ograniczenie degradacji środowiska, m.in. przez procesy wydobywcze. Oprócz ograniczenia zużycia surowców pierwotnych, ogranicza się także

nakłady energetyczne (a tym samym związany z nimi ślad węglowy) na ich pozyskanie, co stanowi kolejny argument świadczący na korzyść gospodarki cyrkularnej.

Niniejsza praca skupia się na UPS, które w gospodarce liniowej bardzo często traktowane są jako odpad przeznaczony do składowania. Ze względu na swoje właściwości, a także bardzo duży wolumen, UPS stanowią realne wyzwanie w kontekście GOZ. Przełomem mogą okazać się decyzje podobne do tych podjętych przez władze Indii. W 2021 wprowadziły one bowiem prawo, wg którego 100% wyprodukowanego przez elektrownie ciepłne popiołu lotnego musi zostać zutylizowane (zawrócone do gospodarki) w ciągu 3 lat od jego wytworzenia. Dodatkowo, składowany do tej pory popiół lotny powinien zostać przetworzony przez podmioty odpowiedzialne za jego wytworzenie w ciągu 10 lat od jego ewidencji. Za niewykonanie planu pełnego zawrócenia popiołu do gospodarki grozi kara w wysokości 1000 rupii (ok. 53 zł) za każdą tonę zalegającego popiołu. Należy jednak pamiętać o bardzo dużej ilości popiołów wytwarzanych przez elektrownie konwencjonalne w Indiach (ponad 217 mln ton rocznie [21] w porównaniu do ok. 4 mln ton w Polsce [22]) oraz niższym poziomie życia, a co za tym idzie relatywnie większej wartości takiej sumy dla tamtejszych przedsiębiorstw [23]. Warto zaznaczyć, że w latach 2019 – 2020 stopień zagospodarowania popiołów wyniósł w Indiach aż 83%. Dane z Polski mówią o ok. 60% zagospodarowanych popiołów, co pokazuje dużą rezerwę oraz obszar wymagający działań. Podmiotem koordynującym wdrażanie idei GOZ w Polsce jest Ministerstwo Rozwoju. W dniu 10 września 2019 r. Rada Ministrów podjęła uchwałę w sprawie przyjęcia "Mapy drogowej transformacji w kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym" [24]. Rys. 1.1 przedstawia schemat ideowy GOZ.



Rys. 1.1 Schemat ideowy GOZ [25]

Idea GOZ promuje holistyczne podejście do wykorzystania surowców, a tym samym generowanego śladu węglowego. Oznacza to, że uzyskanie korzyści w jednej gałęzi gospodarki czy w jednej części procesu nie powinno skutkować negatywnym oddziaływaniem na inny obszar. Jeżeli już się tak dzieje, całość objęta osłoną bilansową powinna zostać poddana optymalizacji celem minimalizacji niekorzystnych efektów, np. powstania odpadów, zwiększeniu nakładu energetycznego. Narzędziem oceny jest tzw. ślad węglowy (z j.ang. carbon footprint), który jest wskaźnikiem ekologicznym określającym bezpośredni lub pośredni wpływ podmiotu na emisję gazów cieplarnianych w przeliczeniu na emisję ekwiwalentną CO_2 . Podmiotem w tym rozumieniu może być jednostka fizyczna, podmiot prawny, urządzenie, proces odpowiedzialny za obciążenie środowiska gazami cieplarnianymi. Każdy z gazów w różnym stopniu przyczynia się do pogłębiania efektu cieplarnianego, stąd konieczne jest przeliczenie emisji na jej ekwiwalent w postaci CO_2 . Gwarantuje to dobrą kwantyfikację zjawiska, np. emisja 1 tony metanu odpowiada emisji 25 ton ekwiwalentu CO_2 . Ślad węglowy jest częścią analizy LCA (z ang. Life Cycle Assessment), czyli analizy cyklu życia produktu i jego całkowitego oddziaływania na środowisko [26,27].

2.2. Uboczne Produkty Spalania (UPS), a GOZ

Uboczne Produkty Spalania według obowiązującego ustawodawstwa są w znakomitej większości klasyfikowane jako odpad (w zasadzie jedynym wyjątkiem jest opisywany uprzednio gips). W Polsce około 40% z nich nie znajduje swojego zastosowania i trafia na składowiska. Przykładem mogą być popioły z elektrowni Turów, które po zakończeniu swojego cyklu życia jako paliwo i znacznym zmniejszeniu swojej masy i objętości (w procesie spalania) trafiają z powrotem do kopalni odkrywkowej, gdzie są składowane. Przykład ten jest obrazem gospodarki liniowej. Biorąc pod uwagę obecne trendy oraz dążenie do osiągnięcia zero-emisyjności, bardziej prawdopodobny wydaje się być scenariusz indyjski, nakazujący 100% utylizację popiołów lotnych pochodzących ze spalania paliw stałych. Będzie to oznaczać pełne przejście na gospodarkę obiegu zamkniętego w tym zakresie, a tym samym będzie stanowiło bodziec do rozwoju technologii zagospodarowania popiołów obecnie składowanych. W tym celu konieczne są kolejne badania pozwalające rozwijać istniejące oraz wynajdywać nowe obszary i technologie zagospodarowania popiołów i żużli.

3. UBOCZNE PRODUKTY SPALANIA I ICH ZASTOSOWANIE

Głównym użytecznym produktem procesu spalania jest energia, która w wyniku egzoenergetycznego charakteru procesu utleniania jest uwalniana z paliwa (energia chemiczna), a następnie przekształcana w ciepło. Proces ten wykorzystywany jest szeroko na całym świecie [28], a paliwa stałe, ciekłe i gazowe stanowią w dalszym ciągu główne źródło energii pierwotnej [29]. Oprócz głównego produktu, podczas procesu spalania dochodzi także do powstawania UPS w formie stałej, ciekłej oraz gazowej. Głównym obszarem zainteresowania rozprawy są produkty stałe – popiół oraz żużel, które powinny znaleźć obszar swojego ponownego zastosowania, w celu wypełnienia założeń GOZ. Autorzy publikacji [30] dzielą proces powstawania UPS na trzy podstawowe etapy, w ramach których dochodzi do określonych zmian i formowania ich ostatecznej postaci i właściwości. Podział ten stosuje się głównie do popiołów i żużli pochodzących ze spalania paliw biomasowych, jednak z powodzeniem może on zostać rozszerzony także na grupę paliw kopalnych, gdyż każde z paliw kopalnych jest w pewnym sensie pochodną biomasy.

Pierwszym z etapów jest etap pierwotny, zachodzący przed, w trakcie oraz po zakończeniu wzrostu paliwa biomasowego. Dla paliw kopalnych można rozszerzyć ten okres o czas formacji paliwa (najczęściej pod powierzchnią gruntu). Proces ten jest procesem naturalnym, a jego koniec wyznaczany jest przez początek następnego etapu, związanego z działalnością antropogeniczną. W trakcie procesu wytwarzają się oryginalne struktury oraz pierwotny skład paliwa. Kolejnym etapem jest etap wtórny, który związany jest z działalnością człowieka i obejmuje proces spalania paliwa. W tym procesie następuje szereg złożonych oddziaływań pomiędzy paliwem, a ogólnie mówiąc, całym systemem spalania. Rezultatem tego etapu jest produkt poprocesowy. Przykładami oddziaływań zachodzących w drugim etapie, mających wpływ na produkt końcowy są: amorfizacja, karbonizacja, krystalizacja, rozkład związków, parowanie, fragmentacja, hydroksylacja, topnienie, utlenianie, redukcja i wiele innych. Jest to etap, w którym istnieje największa możliwość ingerencji, a jej efektem są różnice w produkcie końcowym. Trzeci z etapów także jest pochodzenia antropogenicznego, a zależy od transportu oraz składowania produktu poprocesowego. Na tym etapie mogą zachodzić procesy związane z dalszą obróbką celową oraz procesy naturalne związane z oddziaływaniem skomplikowanej struktury popiołów i żużli na siebie oraz pomiędzy środowiskiem.

3.1. Paliwa oraz ich wpływ na własności Ubocznych Produktów Spalania

Paliwa stanowią bardzo szeroką grupę, która nie może zostać scharakteryzowana bez podzielenia jej na podgrupy. Najbardziej powszechnym podziałem, jest podział na paliwa kopalne (np. węgiel kamienny, węgiel brunatny), paliwa biomasowe (np. słoma, drewno) oraz paliwa alternatywne/odpadowe (np. RDF). Wewnątrz każdej z tych grup mogą występować duże różnice, co sprawia, że konieczna jest bardziej wnikliwa analiza i jednostkowe podejście do każdego z paliw. Poniżej przedstawiona została krótka charakterystyk każdej z grup.

3.1.1. Paliwa kopalne

Paliwa kopalne, oprócz zastosowania energetycznego, mają także zastosowanie przemysłowe, np. w przemyśle hutniczym. W Polsce w 2019 roku zużycie węgla kamiennego wyniosło 69,1 mln ton (ok. 65% całkowitego zużycie energii pierwotnej), natomiast zużycie węgla brunatnego w tym samym okresie wyniosło 50,4 mln ton (ok. 16% całkowitego zużycia energii pierwotnej) [31]. W tym samym zestawieniu w 2018 roku Polska miała najwyższe wydobycie węgla kamiennego oraz znajdowała się na 2 miejscu pod względem wydobycia węgla brunatnego w Unii Europejskiej.

Liczby te pokazują bardzo silną zależność polskiego rynku energii od stałych paliw kopalnych. Obecnie w UE występują bardzo silne trendy odchodzenia od paliw kopalnych, w szczególności paliw stałych. Alternatywą dla paliw kopalnych są źródła odnawialne, które obecnie nie są w stanie zapewnić wystarczającej ilości energii oraz jej przewidywalnej produkcji. Wyzwaniem, przed którym stoi cała Europa, w tym także Polska, jest racjonalna oraz zbilansowana strategia transformacji energetycznej, która docelowo ma na celu zastąpienie paliw kopalnych źródłami odnawialnymi w postaci energii słonecznej, wiatru, wody oraz biomasy.

Stale paliwa kopalne charakteryzują się na ogół wyższą wartością opałową w porównaniu do biomasy. Wyjątek może stanowić świeży węgiel brunatny, który z uwagi na swoją zawartość wilgoci, może cechować się wartością opałową poniżej 10 MJ/kg. Paliwa kopalne charakteryzują się także niższą zawartością części lotnych (ok. 30 – 35%) oraz stosunkowo wysoką zawartością popiołu (od kilku do kilkunastu procent suchej masy). W zależności od miejsca pozyskania charakteryzują się one pewną zawartością siarki, a także na ogół zawierają śladowe ilości chloru. Największa zaleta węgla kamiennego oraz brunatnego wynika z doświadczeń, które zostały nabyte przez przemysł w trakcie

dziesiątek lat eksploatacji kotłów opalanych paliwami stałymi. Paliwa te są powtarzalne, dzięki czemu została opracowana technologia pozwalająca na sprawne oraz stosunkowo czyste spalanie, w celu generacji energii elektrycznej oraz ciepła. Największym problemem związanym ze spalaniem paliw kopalnych jest nieunikniona emisja dwutlenku węgla, który jest gazem cieplarnianym i negatywnie wpływa na wzrost temperatury na Ziemi.

Paliwa kopalne są także korzystne w kontekście ponownego użycia pozostałości po spalaniu, gdyż popioły pochodzące ze spalania węgla kamiennego mogą być z powodzeniem stosowane ponownie w myśl GOZ. Są to popioły bardzo dobrze rozpoznane, które znajdują szerokie zastosowanie.

3.1.2. Paliwa biomasowe

Paliwo biomasowe wg jednej z definicji [32] to: „ulegająca biodegradacji część produktów, odpadów lub pozostałości pochodzenia biologicznego z rolnictwa, w tym substancje roślinne i zwierzęce, leśnictwa i związanych działów przemysłu, w tym rybołówstwa i akwakultury, przetworzoną biomasę, w szczególności w postaci brykietu, peletu, toryfikatu i biowęgla, a także ulegającą biodegradacji część odpadów przemysłowych lub komunalnych pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, w tym odpadów z instalacji do przetwarzania odpadów oraz odpadów z uzdatniania wody i oczyszczania ścieków, w szczególności osadów ściekowych, zgodnie z przepisami o odpadach w zakresie kwalifikowania części energii odzyskanej z termicznego przekształcania odpadów.” W praktyce jest to określenie odpowiadające bardzo szerokiej grupie surowców, które mogą stanowić uprawę celową lub być pochodną pewnych procesów technologicznych/przemysłowych, stanowiąc niejako produkt uboczny. Z uwagi na rozpiętość parametrów, ta grupa paliw nie może być jednoznacznie scharakteryzowana, bez dokonania bardziej szczegółowego podziału, np. ze względu na pochodzenie. Cechą wspólną biomasy jest fakt, że jest ona uznawana za paliwo odnawialne, dzięki czemu może być uznawana za alternatywę dla stałych paliw kopalnych w procesie spalania. Dzięki swojemu pochodzeniu (często produkt poprocesowy, uboczny) paliwo biomasowe wpisuje się w ramy GOZ.

W przypadku paliw biomasowych należy mieć na uwadze bardzo ważny aspekt, który sprawia, że paliwa te są przedmiotem sporu polityczno-społecznego. Podstawowym celem biomasy powinno być przeznaczenie żywieniowe oraz surowcowe. Dopiero po zaspokojeniu podstawowych potrzeb związanym z celami konsumpcyjnymi, biomasa

może zostać wykorzystana na cele energetyczne. Konieczne jest więc ustawodawstwo i regulacje na poziomie międzynarodowym, które zadbają o zrównoważone zużycie zasobów z uwzględnieniem priorytetów, które opisane zostały powyżej. Sprawa ta została podjęta w cytowanej już dyrektywie RED II [9] wraz z wprowadzeniem zapisu w sprawie „Kaskadowego wykorzystania biomasy drzewnej” [33]. Autorzy artykułu zwracają uwagę na rzeczywiste liczby związane z wykorzystaniem biomasy drzewnej na terenie UE, i wskazują na fakt, że około połowa drewna jest obecnie wykorzystywana na cele energetyczne.

Biomasa drzewna to tylko jedna z grup paliwa biomasowego. Poniżej przedstawiony został podział biomasy zaproponowany w [34] wynikający z różnic biologicznych oraz miejsca pochodzenia wraz z ogólną charakterystyką dotyczącą danej grupy. Z uwagi na fakt, że biomasa bardzo często cechuje się wysoką zawartością wilgoci, wszystkie właściwości odnoszą się do stanu suchego (d, z j.ang. dry).

Klasyfikacja biomasy:

- Biomasa drzewna – szeroka grupa, do której zaliczane są wszystkie produkty pochodzące z uprawy oraz przeróbki drzewnej. Oprócz produkcji celowej mamy tu do czynienia z wszelką produkcją odpadową bądź też ubocznymi produktami procesów przeróbczych. Grupa ta jest szeroka z uwagi na bardzo wiele gatunków drzew o różnej charakterystyce, a także mnogości procesów, z których może pochodzić biomasa. Grupa ta charakteryzuje się na ogół bardzo wysoką zawartością części lotnych (od 69,5% do 86,3%, ze średnią 78%), dużą zawartością tlenu pierwiastkowego (od 32% do 45,3%, ze średnią 41,2%), a także śladową ilością zanieczyszczeń w postaci siarki (od 0,01% do 0,42%, ze średnią 0,08%) oraz chloru (maksymalnie 0,05%, ze średnią 0,02%). Zawartość popiołu jest silnie uzależniona od miejsca pochodzenia i ewentualnego procesu przeróbczego. Czyste drewno charakteryzuje się na ogół zawartością popiołu od 0,1% do ok. 1% (z pewnymi wyjątkami w postaci np. drewna z drzewa oliwkowego – ok. 3,2%). Biorąc pod uwagę produkty poprocesowe, korę drzewną czy inne formy biomasy drzewnej, zawartość popiołu może wzrosnąć do kilku, a nawet kilkunastu procent. Autorzy [30] wykonali analizę zawartości związków w popiele w przeliczeniu na tlenki pierwiastków zawartych w popiele. Próba wynosiła 28 różnych paliw zaliczanych do biomasy drzewnej. Opierając się na średnich wartościach, możliwe

jest następujące scharakteryzowanie związków występujących w tym typie biomasy: $\text{CaO} > \text{SiO}_2 > \text{K}_2\text{O} > \text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Na}_2\text{O} > \text{SO}_3 > \text{TiO}_2$

- Biomasa zielna – charakteryzuje się bardzo wysoką zawartością części lotnych (średnio na poziomie 79%), standardową zawartością popiołu (średnio na poziomie 4,8%), niewielką zawartością siarki elementarnej (średnio na poziomie 0,13%) oraz podwyższoną zawartością chloru dochodzącą nawet do 0,83% [35] (średnio na poziomie 0,21%). W przypadku biomasy zielnej mamy do czynienia z następującym udziałem poszczególnych związków zawartych w popiele:

$\text{SiO}_2 > \text{K}_2\text{O} > \text{CaO} > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{MgO} > \text{SO}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Na}_2\text{O} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2$

Analiza ta została wykonana przez autorów [34] dla 10 różnych typów traw.

- Biomasa agrarna – grupa ta bazuje głównie na odpadach z produkcji zbóż uzupełnionych o słomę ryżową, rzepakową oraz te pochodzące z mięty oraz lucerny. Grupa ta charakteryzuje się wysoką zawartością części lotnych (średnio na poziomie 74,3%), wysoką zawartością popiołu dochodzącą dla słomy ryżowej nawet do 20,1% [36] (średnio na poziomie 8,6%). Słomy cechują się także na ogół najniższą zawartością wilgoci wynikającą z naturalnego procesu suszenia, któremu poddawana jest zazwyczaj słoma. Pozytywnie rzutuje to na proces spalania. Biomasa agro cechuje się następującym rozkładem tlenkowym popiołu:

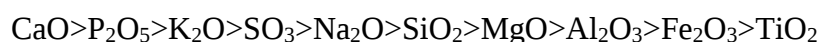
$\text{SiO}_2 > \text{K}_2\text{O} > \text{CaO} > \text{MgO} > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{SO}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Na}_2\text{O} > \text{TiO}_2$

- Pozostała biomasa pochodzenia roślinnego – do tej grupy zaliczane są wszelkie niejadalne pozostałości pochodzące z produkcji rolniczej np. pestki, skorupki, łupiny oraz wszelkie inne palne części nie znajdujące innego zastosowania. Grupa ta charakteryzuje się podobną zawartością części lotnych do tej, która została wykazana w grupie biomasy pochodzącej ze słomy (średnio na poziomie 74%). W obrębie grupy występuje duża różnorodność zawartości popiołu (od 1,4% do 18%, ze średnią na poziomie 5%). Zawartość siarki jest stosunkowo niewielka (średnio na poziomie 0,16%), za wyjątkiem pozostałości pochodzących z uprawy papryki (ok. 0,6%). Grupa ta charakteryzuje się również najniższą zawartością związków chloru (średnio na poziomie 0,09%). Średni rozkład związków w popiele zaprezentowany w formie tlenkowej jest następujący:

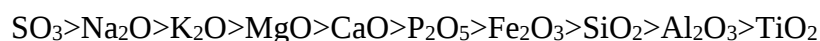
$\text{K}_2\text{O} > \text{SiO}_2 > \text{CaO} > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{SO}_3 > \text{Na}_2\text{O} > \text{TiO}_2$

- Biomasa pochodzenia zwierzęcego – do grupy możemy zaliczyć wszelkie pozostałości oraz odpady pochodzenia odzwierzęcego powstające w trakcie

hodowli lub przeróbki. Grupa ta charakteryzuje się na ogół bardzo wysoką zawartością wilgoci, mniejszą niż w przypadku biomasy roślinnej zawartością części lotnych (ok. 50%) oraz bardzo dużą zawartością popiołu (nawet powyżej 30%, z uwagi na dużą zawartość części mineralnych np. kości). Dodatkowo niekorzystna jest stosunkowo wysoka zawartość siarki elementarnej (często przekraczająca 1,5%) oraz chloru. Biomasa zwierzęca cechuje się następującym rozkładem tlenkowym popiołu:



- Biomasa środowiska wodnego – przykładem takiej biomasy są algi i wodorosty. Z uwagi na środowisko wodne charakteryzuje się bardzo wysoką zawartością wilgoci, a warunkiem użytkowania jest naturalny proces suszenia, np. atmosferycznego. Z uwagi na swoją charakterystykę nie jest paliwem korzystnym dla kotłów i instalacji pomocniczych. Cechuje się bardzo wysoką zawartością chloru (powyżej 3%) oraz siarki (2,6%). Zawartość części lotnych wynosi ok. 50%, a zawartość popiołu sięga ponad 23% [37,38]. Średni rozkład związków w popiele w formie tlenkowej jest następujący:



- Biomasa zmieszana – paliwo to charakteryzuje się różną zawartością wymienionych wyżej typów, a tym samym jego właściwości zależą od udziału poszczególnych frakcji. Nie jest więc możliwe określenie ogólnych parametrów charakterystycznych dla grupy. Przykładami tego typu paliw mogą być mieszaniny pochodzące z jednego zakładu, w których zachodzą różne procesy technologiczne, których produktem są np. pozostałości kory drzewnej oraz pestki czy łupiny owocowe.

Paliwa biomasowe stanowią pewną szansę dla energetyki konwencjonalnej. W obecnym czasie wymagają one jednak zastosowania mechanizmów pomocowych (na takich zasadach, które istniały do 2015 roku oraz takich, z którymi funkcjonuje obecnie energetyka odnawialna, np. dotacje dla fotowoltaiki). Pozwoliłyby one na rozwój technologii, ale także pozwolą istniejącym obiektom na ich efektywne oraz zyskowe spalanie. Należy powołać się po raz kolejny na dyrektywę RED II [9], która dopuszcza tego typu dotacje dla instalacji spalających biomasę tylko do roku 2027. Okres ten powinien być zatem mądrze wykorzystany w celu rozwoju technologii i zapewnienia konkurencyjności względem innych dostępnych technologii energetycznych.

Dużą rolę odgrywają w tym przypadku także badania dla znalezienia docelowego zagospodarowania bądź też utylizacji popiołów biomasowych, co może wpłynąć korzystnie na cały rynek paliw biomasowych oraz szerzej, gospodarkę energetyczną, a tym samym znacząco zwiększyć atrakcyjność paliwa, zwiększając także jego udział w miksie energetycznym.

3.1.3. Paliwa odpadowe/alternatywne

Ostatnią grupą paliw stałych są paliwa pochodzące z odpadów, które uznawane są za paliwa alternatywne zastępujące, bądź będące uzupełnieniem paliw konwencjonalnych. Wg definicji pochodzącej z normy [39] paliwem alternatywnym jest paliwo o unormowanych właściwościach (np. wartość opałowa, zawartość chloru), wytworzone z odpadów innych niż niebezpieczne, wykorzystywane jako źródło energii w procesach cieplnych. Niektóre z paliw pochodzą z rozbiórki lub demontażu, np. drewno. Część z paliw odpadowych stanowi produkt poprocesowy pochodzący z oczyszczalni ścieków czy wysypisk śmieci, np. osady ściekowe czy odpady komunalne. Paliwa odpadowe są bardzo szeroką grupą, której, podobnie jak biomas, nie da się scharakteryzować w całościowy, jednolity sposób. Wśród odpadów mamy do czynienia z wieloma skrajnościami: od tworzyw sztucznych o wysokiej wartości opałowej, niskiej zawartości popiołu oraz niskiej wilgotności, aż do odpadów komunalnych o dużej różnorodności, wysokiej wilgotności oraz niskiej wartości opałowej.

Co ważne, paliwa alternatywne/odpadowe wytwarza się na ogół z surowców mających status odpadu. Cały proces traktowania odpadów musi przebiegać w zgodzie z ogólnymi przepisami prawa oraz normami. Określają one sposób postępowania z odpadem, mający na celu ograniczenie składowania odpadów. Poniżej przedstawiony został schemat postępowania z odpadami w kolejności od najwyższego priorytetu:

- prewencja – zapobieganie powstawania odpadów,
- minimalizacja ilości powstających odpadów,
- ponowne użycie,
- recykling,
- **spalanie i odzysk energii,**
- unieszkodliwianie,
- składowanie.

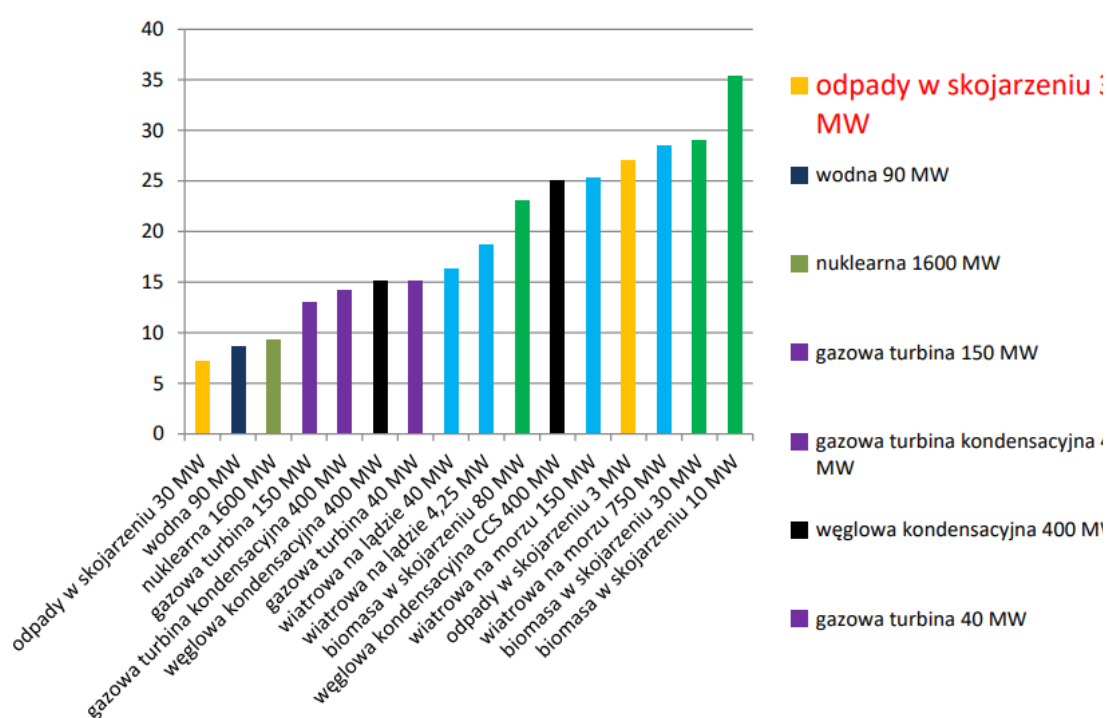
Dopiero odpady, które nie kwalifikują się do zastosowań wyższego rzędu mogą zostać poddane obróbce oraz wykorzystane jako paliwo alternatywne w dedykowanych instalacjach. Rozporządzenie Ministra Gospodarki [40] wprowadza zakaz składowania odpadów komunalnych o wartości opałowej powyżej 6 MJ/kg. Regulacja ta wprowadza konieczność odzysku odpadów, które w formie RDF (z ang. Refuse Derived Fuel) lub SRF (z ang. Solid Refuse Fuel) mogą zostać poddane procesowi spalania lub współspalania. W polskim ustawodawstwie znajdują się przepisy, które regulują kwestie spalania, a także współspalania odpadów komunalnych [41]. Rozporządzenie to reguluje nie tylko sam proces spalania w rozumieniu warunków procesowych, emisji środowiskowych czy wymagań infrastrukturalnych, ale także kwestie zagospodarowania odpadów podprocesowych, o której będzie mowa w dalszej części rozprawy.

Przygotowanie paliwa RDF, czyli jego preprocesing może zostać ograniczony do minimum. Sytuacja taka ma miejsce w zakładach termicznej utylizacji odpadów komunalnych. Odpady, które kierowane są do spalarni wprost z miejsca wytworzenia, trafiają do bunkra, w którym jedynym procesem przygotowania ich do procesu spalania jest ich mieszanie mające na celu uzyskanie możliwie homogenicznej i powtarzalnej mieszaniny. Odpady te przechodzą jeszcze zgrubną separację metali żelaznych oraz gabarytów i w tej postaci podawane są do komory spalania.

Udział odpadów komunalnych w pozyskaniu energii pierwotnej ze źródeł odnawialnych w 2018 roku wynosił w Polsce 1,1%, natomiast w strukturach Unii Europejskiej 4,3%. Liczby te pokazują, że w szczególności w Polsce, gdzie rocznie produkowanych jest ok. 12 mln ton odpadów, istnieją ciągle duże rezerwy wykorzystania odpadów w charakterze źródła energii. Wg najnowszych danych, w Polsce istnieje obecnie 8 spalarni śmieci (elektrociepłowni zasilanych odpadami komunalnymi). Dwie z nich znajdują się w rozbudowie. Dwie kolejne spalarnie są obecnie w fazie budowy, a spalarnie w Łodzi oraz Bełchatowie są w fazie planowania. Z danych wynika, że docelowo w Polsce spalanych będzie 1,719 mln ton odpadów na rok. W razie powodzenia 2 projektów w fazie planowania liczba ta wzrośnie do 2,099 mln ton odpadów. Łączna moc elektryczna wynosić będzie 154 MWe, natomiast moc cieplna 384 MWt [42]. Różnice w mocy wynikają na ogół z niskich parametrów pary wodnej, a te wynikają z trudności prowadzenia procesu spalania odpadów komunalnych. Należy także pamiętać o tzw. blokach wielopaliwowych, które także mogą być zasilane odpadami komunalnymi (paliwem RDF).

Przykładem takiego urządzenia jest wielopaliwowy kocioł znajdujący się w elektrociepłowni Fortum Zabrze, wyprodukowany przez Sumitomo SHI FW.

Należy mieć na uwadze także ekonomiczny aspekt spalania tego typu paliwa. Odpady są bowiem jedynym paliwem, które cechuje się ujemną ceną. W praktyce oznacza to, że wytwórca odpadu płaci zakładowi termicznej utylizacji odpadu za jego utylizację, co znacząco wpływa na cenę produkowanej energii. Na Rys. 3.1 przedstawiono koszt wytworzenia jednostki energii w zależności od technologii. Wykres ten jest oparty na analizie przeprowadzonej w 2017 roku w Szwecji [43, 44].



Rys. 3.1 Koszt wytworzenia energii gr/kWh w Szwecji, 2017 rok.

3.2. Możliwości zagospodarowania odpadów ze spalania paliw stałych

Z uwagi na znaczące różnice w składzie, ale także morfologii, pomiędzy poszczególnymi typami paliw stałych, konieczne jest jednostkowe podejście zarówno do procesu spalania, jak i jego produktów. Paliwa biomasowe oraz alternatywne/odpadowe uznawane są za paliwa trudne, z uwagi na wysoką zawartość metali alkalicznych, chloru, wysoką zawartość części lotnych, a także na ogół wysoką zawartość wilgoci. Właściwości te powodują, że proces oraz technologia spalania powinna zostać dostosowane do spalania lub współspalania tego typu paliw. Zmienność charakterystyki paliw powoduje także istotne

różnice w charakterystyce powstających UPS. Poniżej przedstawione zostaną możliwe zastosowania UPS w oparciu o dotychczasowe doświadczenia związane z zagospodarowaniem popiołów. Zazwyczaj są one związane z produktami poprocesowymi pochodzącymi ze spalania węgla kamiennego. To właśnie one, jak dotąd, stanowiły podstawę systemu zagospodarowania popiołów i żużli. Paliwa kopalne są także stosunkowo powtarzalne, a ich właściwości nie różnią się tak diametralnie od siebie, jak ma to miejsce w przypadku różnych rodzajów biomasy. Daje to więc podstawę do stworzenia ich klasyfikacji, a także ułatwionej ścieżki ich utylizacji/ponownego zastosowania. W związku z licznymi badaniami oraz zmieniającą się sytuacją na rynku energetycznym, również popioły powstające ze spalania paliwa biomasowego oraz paliw alternatywnych znajdują swoje zastosowanie, co zostanie uwzględnione w poniższej klasyfikacji.

3.2.1. Popiół lotny do betonu

Jednym z najpopularniejszych sposobów utylizacji popiołów lotnych, w szczególności tych pochodzących ze spalania węgla kamiennego, jest stosowanie ich w charakterze dodatku do betonu. Warto zaznaczyć, że normy na ogół nie dopuszczają stosowania popiołów biomasowych do produkcji cementu (z jednym wyjątkiem, o którym będzie mowa w dalszej części pracy). Zastosowanie to jest opisane w normach [45] oraz [46]. Pierwsza z norm jest normą szczegółową dotyczącą zastosowania popiołów lotnych w betonie, natomiast druga z przywołanych norm określa ogólne wytyczne produkcji betonu obowiązujące w prawie polskim i europejskim. Nowa wersja normy [45] pozwala na zastosowania popiołu ze współspalania biomasy w ilości do 20%. Obie normy stawiają przed materiałami sypkimi liczne warunki, których spełnienie pozwala na zastosowanie UPS w charakterze dodatku. Poniżej przedstawione zostały najważniejsze parametry oraz wymagania zawarte w normach [47,48]:

- W celu ilościowej oceny możliwości zastosowania dodatku do betonu norma przewiduje współczynnik K, z którego następnie wyliczana jest maksymalna ilość dodatku. Dla produktów poprocesowych pochodzących ze spalania paliw stałych wartość współczynnika K jest równa 0,4. Przekłada się to na możliwość dodania do betonu dodatku w stosunku masowym $\frac{\text{popiół}}{\text{cement}} \leq 0,33$ dla cementów kategorii I [49] oraz $\frac{\text{popiół}}{\text{cement}} \leq 0,25$ w przypadku cementu kategorii II/A. Dodatek do betonu

w postaci UPS wyliczany jest więc na podstawie ilości cementu, a nie udziału masowego wszystkich składników stałych.

- Norma [45] wyróżnia 2 kategorie popiołów ze względu na miałość (wielkość ziarna). Analiza sitowa powinna być wykonana wg norm [50] oraz [51] na sicie 45 μm . Przeprowadzenie analizy pozwala na zaklasyfikowanie popiołu do kategorii N, która wymaga aby pozostałość na sicie wynosiła nie więcej niż 40% masy nadawy oraz kategorię S, która wymaga aby pozostałość na sicie wynosiła nie więcej niż 12% masy nadawy oraz stawia dodatkowy warunek związany z wodożądnością cementu (ilość wody potrzebnej do otrzymania zaczynu o znormalizowanej konsystencji, wyznaczonej na podstawie badania wykonanego w aparacie Vicata [52]).
- Kolejnym ważnym parametrem jest strata prażenia, wg której popioły dzielone są na 3 kategorie: A, B oraz C, dla których kolejno strata prażenia jest nie większa niż 5%, 7% oraz 9%. Stratę prażenia oznacza się wg normy [53] w temperaturze 950°C w czasie 1 godziny. Duża strata prażenia wpływa na porowatość, której efektem jest zwiększona wodożądność. Ma to negatywne skutki w kontekście urabialności mieszanki, obniżenia mrozoodporności oraz stwarza ryzyko wypływania lekkich niedopalonych części na powierzchnię, co negatywnie wpływa na efekt wizualny i może powodować problemy natury eksploatacyjnej.
- Inne wymogi związane są ze składem chemicznym i zakładają następujące dopuszczalne wartości związków:
 - Zawartość chlorków $\leq 0,1\%$
 - Zawartość bezwodnika kwasu siarkowego $SO_3 \leq 3\%$
 - Zawartość wolnego tlenku wapnia $CaO \leq 1,5\%$
 - Zawartość reaktywnego dwutlenku krzemu $SiO_2 \geq 25\%$
 - Suma zawartości SiO_2, Al_2O_3 i $Fe_2O_3 \geq 70\%$
 - Całkowita zawartość metali alkalicznych $\leq 5\%$
 - Zawartość tlenków magnezu $MgO \leq 4\%$
 - Zawartość rozpuszczalnego fosforanu $P_2O_5 \leq 100 \frac{mg}{kg}$
- Ostatnia kategoria jest związana z właściwościami fizycznymi:
 - Wskaźnik aktywności pucolanowej po 28 dniach $\geq 75\%$ oraz po 90 dniach $\geq 85\%$ (wykonywany metodą porównawczą w stosunku do próbki referencyjnej)

- Stałość objętości $\leq 10\%$
- Gęstość ziaren $\pm 200 \frac{kg}{m^3}$ w stosunku do deklarowanej przez producenta
- Początek wiązania nie dłuższy niż dwukrotność wiązania cementu porównawczego
- Uwalnianie substancji niebezpiecznych i radioaktywność naturalna $f_1 \leq 1,2$ oraz $f_2 \leq 240 \frac{Bq}{kg}$

Dla porównania amerykańska norma [54] dzieli popioły na dwie kategorie – popiół typu F i popiół typu C. Odnosi się ona tylko i wyłącznie do popiołów pochodzących ze spalania antracytu, węgla bitumicznego, sub-bitumicznego oraz węgla brunatnego, a więc stałych paliw kopalnych:

- Popiół klasy F pochodzi najczęściej ze spalania węgla o niskiej zawartości części lotnych, składa się w głównej mierze ze związków glinu, krzemu oraz żelaza (co najmniej 70% zawartości) i charakteryzuje się maksymalną stratą prażenia na poziomie 6%.
- Popiół klasy C pochodzi ze spalania paliw o wyższej zawartości części lotnych (węgle sub-bitumiczne, węgiel brunatny). Składa się głównie ze związków glinu, krzemu oraz wapnia (suma zawartości związków glinu, krzemu i żelaza musi wynosić co najmniej 50%) i charakteryzuje się maksymalną stratą prażenia na poziomie 6%.

Oprócz przywołanych norm występują jeszcze aprobaty techniczne obowiązujące oficjalnie w Niemczech i będące ich rozszerzeniem obejmującym ilość metali ciężkich występujących w odpadach o kodach 10 01 02 (popioły lotne z węgla) oraz 10 01 17 (popioły lotne ze współspalania nie zawierające substancji niebezpiecznych). Aprobaty techniczne limitują zawartość cynku do poziomu 1500 mg/kg, miedzi do 400 mg/kg, ołowiu do 700 mg/kg, niklu do 500 mg/kg, chromu do 600 mg/kg, kadmu do 10 mg/kg oraz rtęci do 5 mg/kg.

Normy nie dopuszczają lub dopuszczają w bardzo ograniczonej formie stosowanie popiołów pochodzących z współspalania paliwa biomasowego z węglem kamiennym. Popioły lotne są w znacznym stopniu źródłem związków, które występują w składzie cementu. Te pochodzące z energetyki węglowej od lat stanowią dodatek zmniejszający zapotrzebowanie na surowce pierwotne z innych źródeł, a tym samym wpisują się

w założenia GOZ. Produkcja popiołów z paliw węglowych maleje, a stałe paliwa kopalne będą zastępowane przez paliwa odpadowe oraz biomasę. Zmiana ta nie znajduje obecnie odzwierciedlenia w ustawodawstwie. Pomimo znacznych różnic pomiędzy popiołami pochodzącymi z paliw kopalnych, a tymi powstałymi w wyniku spalania paliw z innych źródeł, naukowcy analizują możliwość zastosowania popiołów ze spalania paliwa nie węglowego. Istnieją badania, które wskazują, że dodatek popiołu z biomasy (nawet w większej ilości niż obecnie dopuszcza norma [45]) pozwala utrzymać jakość betonu, a nawet ją poprawić w stosunku do tego, który uzyskuje się z popiołu ze spalania węgla kamiennego [55 – 62]. Biorąc pod uwagę obecne trendy w energetyce, koniecznym wydaje się podjęcie badań w kierunku zastosowania popiołów pochodzących ze spalania paliw innych niż paliwa kopalne. W tym celu należałoby także przyrzeć się normom produkcji materiałów budowlanych z uwzględnieniem najnowszej dostępnej wiedzy oraz osiągnięć nauki, tak aby możliwie w jak największym stopniu umożliwić ponowne zastosowanie popiołów pochodzących ze spalania paliw biomasowych i odpadowych.

Z uwagi na brak wytycznych co do składu i właściwości popiołów pochodzących ze spalania paliw innych niż paliwa kopalne w kontekście zastosowania ich w charakterze dodatków do betonu autorzy badań w większości skupili się na metodach eksperymentalnych. Beton powinien spełniać szereg wymagań zawartych w przytaczanych normach. Wymagania te pozwalają na bezpieczną i kontrolowaną eksploatację oraz sprawiają, że proces lania betonu (bardzo skomplikowany i złożony wielodniowy proces, który wymaga nadzoru i specjalistycznej wiedzy) przebiega zgodnie z założeniami. Podejście eksperymentalne polega w tym przypadku na badaniu konkretnych właściwości betonu wytworzonego z dodatkiem popiołu pochodzącego ze spalania różnych paliw ze zmienną ilością dodatku. Kontrolowane są przy tym zarówno właściwości mechaniczne, jak i parametry charakterystyczne dla betonu, tj. mrozoodporność, aktywność puculanowa, czy nasiąkliwość.

Autorzy publikacji [63] sprawdzili wpływ dodatku popiołów pochodzących ze współspalania dwóch różnych mieszanin biomasy spalanych w kotle fluidalnym. Jest to szczególnie istotne, gdyż popioły pochodzące z kotłów fluidalnych stanowią w powszechnym rozumieniu większy problem zagospodarowania/utylizacji z uwagi na ich morfologię oraz skład (często duża zawartość CaO). Pierwsza z nich była mieszaniną biomasy drzewnej z łupinami orzecha kokosowego (20% dodatku), a druga mieszaniną tej samej biomasy drzewnej z 20% dodatkiem słonecznika. Autorzy deklarują podobny skład

obu popiołów opisywany w sposób następujący: SiO_2 50–55%, CaO 17–25%, K_2O , Al_2O_3 , MgO i Fe_2O_3 : 2–5%. Inne składniki stanowiące mniejszy udział zostały pominięte. Próbkę referencyjną stanowił beton wykonany z użyciem piasku normowego oraz oparty o ten sam cement - CEM I 42,5R. W badaniach sprawdzono 3 udziały masowe dodatku: 10, 20 oraz 30%. Badania w obu przypadkach wykazują poprawę wytrzymałości na ściskanie, która wzrasta wraz z procentowym udziałem masowym popiołu (od ok. 1 – 5,7% dla 10% dodatku, do ok. 16% w przypadku dodatku popiołu w ilości 30%). Badania mrozoodporności wskazują na mniejszy spadek odporności na ściskanie, który w tym przypadku najkorzystniej wypada w przypadku próbek o najmniejszej ilości dodatku (10%). Wszystkie próbki wytworzone z dodatkiem popiołu lotnego charakteryzują się jednak co najmniej 45% mniejszym spadkiem odporności na ściskanie po normowej próbie mrozoodporności (dla najlepszej mieszanki z udziałem 10% poprawa sięga ponad 95%) w stosunku do mieszanki referencyjnej. Mieszanki uzyskane z udziałem popiołu lotnego charakteryzują się większym ubytkiem masy po próbie mrozoodporności (maksymalnie 0,16 pp. – 0,26 pp. w stosunku do 0,1 pp. próbki referencyjnej), która wzrasta wraz z udziałem masowy popiołu. Podobna zależność jest obserwowana w przypadku nasiąkliwości. W przypadku próbki pochodzącej ze współspalania słonecznika zmiana jest niewielka i wynosi ok. 3%, natomiast w przypadku pierwszej z próbek (łupiny orzecha kokosowego), nasiąkliwość dla 30% udziału masowego zwiększa się o 12,2%. Autorzy wskazują, że uzyskane wyniki pozwalają na zastosowanie popiołu lotnego pochodzącego ze spalania dwóch różnych mieszanek biomasy w charakterze dodatku do betonu. Wskazują jednocześnie na konieczność wykonania dodatkowych badań związanych bezpośrednio z procesem przygotowania oraz lania betonu, np. badań urabialności.

Ci sami autorzy w innej publikacji [64] zbadali wpływ dodatku popiołu lotnego oraz popiołu dennego na właściwości betonu. Badania obejmowały popioły lotne oraz denne uzyskane w wyniku spalania fluidalnego mieszaniny 80% biomasy drzewnej oraz 20% łupin palmowych (z j.ang. palm kernel shells). Wyniki wskazują na poprawę właściwości mechanicznych betonu (wzrost wytrzymałości na ściskanie oraz mniejszy spadek wytrzymałości na ściskanie po próbach mrozoodporności). Rezultaty ulegają poprawie wraz ze zwiększonym udziałem popiołu lotnego w mieszaninie, co tym samym oznacza, że popiół lotny stanowi lepszy dodatek do betonu od popiołu dennego. Należy jednak podkreślić, że oba rodzaje popiołów wpływają na poprawę właściwości mechanicznych betonu, a odbywa się to kosztem nieznacznie zwiększonej nasiąkliwości. Autorzy

publikacji [65] sprawdzili wpływ popiołu lotnego oraz dennego dodawanego w równych proporcjach do betonu w ilości 10%, 20% oraz 30% udziału masowego. Badania, podobnie jak w przypadku popiołu lotnego, wskazują na poprawę właściwości mechanicznych wraz ze wzrostem ilości dodatków w mieszaninie. Ten sam trend dotyczy spadku wytrzymałości na ściskanie po próbach mrozoodporności.

W publikacji [66] zbadany został wpływ dodatku popiołu lotnego ze spalania biomasy w ilości 5% - 30% w stosunku popiół/cement. W publikacji nie została zawarta informacja na temat rodzaju spalanej biomasy, jednak skład tlenkowy jest bardzo zbliżony do słomy pszennej (S) wykorzystywanej w badaniach opisywanych w rozprawie. Przeprowadzone zostały analizy wytrzymałości na ściskanie, z których wynika, że dodatek popiołu lotnego w ilości 5, 10, 15, 20 i 25% udziału masowego powoduje wzrost wytrzymałości na ściskanie. Próbką 30% znajduje się poniżej wartości referencyjnej. Podobnie jak w przytaczanych powyżej badaniach eksperymentalnych, przewaga betonu z dodatkiem popiołów uwidacznia się po czasie – w tym przypadku analizowane były dwa typowe okresy czasowe: 7 oraz 28 dni. Kolejną analizowaną właściwością była nasiąkliwość, która w przypadku 5, 10 i 15% dodatku jest niższa, niż w przypadku próbki referencyjnej (jest to korzystny efekt). Większe udziały masowe popiołu nieznacznie pogorszą ten parametr. Analizowano także prędkość rozchodzenia się impulsu (fali ultradźwiękowej). Wyższa prędkość oznacza ciągłość ośrodka, a tym samym wskazuje na brak mikropęknięć w strukturze. Próbką 5% i 10% cechowały się w tym badaniu wyższą prędkością, próbka 15% uzyskała zbliżony wynik do wartości referencyjnej, natomiast próbki o większej zawartości popiołu sygnalizowały większe mikro niedoskonałości. Różnica pomiędzy próbką referencyjną, a próbką 30% wynosiła poniżej 5%. Innym z wyznaczanych parametrów była porowatość. Wyniki porowatości są proporcjonalne do wyników nasiąkliwości. Próbką 5% cechuje się wyraźnie lepszymi właściwościami, próbki 10 i 15% dają rezultaty zbliżone do próbki referencyjnej, natomiast dalsze zwiększanie zawartości frakcji pochodzących z procesów spalania powoduje wzrost porowatości, szczególnie porów otwartych. Ostatnia analiza skupiła się na predykcji ilości cykli zamarzania. Podobnie jak w poprzednich próbach najlepszym wynikiem cechuje się próbka 5%, która wykazuje niespełna 38% lepszy wynik (więcej cykli do zniszczenia) od próbki referencyjnej. Wyniki dla próbek 10 oraz 15% są nieznacznie lepsze w porównaniu do próbki bez dodatku UPS, natomiast cała reszta wypada na tle próbki porównawczej nieznacznie gorzej (próbka 30% ma o 49% obniżoną przewidywaną ilość cykli do

zniszczenia). Badania te pokazują, że popiół lotny pochodzący ze spalania paliwa zbliżonego do używanej w niniejszej rozprawie słomy „S”, nadaje się do zastosowania w charakterze dodatku do betonu w ilości od 5 do 15%.

Autorzy publikacji [67] zbadali wpływ dodatku popiołu na wytrzymałość, samo zagęszczanie się betonu oraz właściwości podczas procesu „wylewania”. Autorzy konkludują, że uzyskane wyniki pozwalają na stosowanie popiołu lotnego ze spalania pozostałości oliwnych jako wypełniacza w betonie. Podobnie jak w cytowanych wcześniej publikacjach wytrzymałość kompresyjna uległa poprawie, natomiast reszta przytaczanych parametrów znajduje się w dopuszczalnym zakresie.

W innych badaniach [68] sprawdzony został wpływ UPS pochodzących ze spalania osadów ściekowych na właściwości mechaniczne. Osady ściekowe charakteryzowały się następującym składem tlenkowym: CaO 22,6%; SiO₂ 20,2%; P₂O₅ 17,4%; Al₂O₃ 13,4%; Fe₂O₃ 8,4%; MgO 4,2%; SO₃ 2,2%; K₂O 2%; ZnO 1% (reszta poniżej 1%). Popiół ten jest odległy od wymagań normowych dotyczących popiołów ze spalania węgla. Wysoka zawartość wapnia, fosforu, a także stosunkowo niska zawartość krzemionki w znacznym stopniu odbiegają od popiołów pochodzących ze spalania paliwa węglowego. Zbadane zostały 2 próbki w stosunkach popiół/cement (P/C) równych 0,33 (maksymalny stosunek wynikający z normy dla popiołów węglowych) oraz 0,165 (połowa w/w wartości). Wyniki badań na ściskanie przedstawiono zgodnie z normą dla okresu 7, 28 oraz 56 dni. Dla wszystkich 3 okresów próbka zawierająca większą ilość popiołu (P/C = 0,33) okazywała się bardziej wytrzymałą. Co ciekawe, dla najkrótszego okresu (7 dni) beton referencyjny pozostawał najbardziej wytrzymałym, jednak po upływie 28 dni oraz 56 dni, próbki uzyskane z użyciem popiołów ze spalania osadów ściekowych ulegały wzmocnieniu, a tym samym stawały się wytrzymalsze niż beton referencyjny. Po 56 dniach wytrzymałość popiołu referencyjnego wzrastała do 49,9 MPa, podczas gdy popiół z użyciem UPS przy stosunku P/C = 0,33 uzyskiwał wytrzymałość 54,4 MPa, a popiół o P/C = 0,165 51,4 MPa. Oznacza to wzrost kolejno o 9% oraz 3%. Podobnie jak w przypadku popiołów pochodzących ze spalania mieszaniny biomasy drzewnej oraz innych rodzajów biomasy, autorzy wykazali lepsze właściwości na ściskanie po próbie mrozoodporności. W tym przypadku im większy stosunek P/C, tym mniejszy spadek wytrzymałości na ściskanie. Badane były także inne właściwości betonów (ubytek masy, nasiąkliwość), które nie wykazały znacznych różnic pomiędzy betonem referencyjnym, a tymi wykonanymi z dodatkiem UPS.

Badania te są o tyle ciekawe, że w przeciwieństwie do biomasy drzewnej, osady ściekowe wykazują się radykalnie innym składem tlenkowym w stosunku do popiołów węglowych. Pokazuje to, że popioły o zupełnie innym pochodzeniu, a tym samym zupełnie innej charakterystyce, mogą znaleźć zastosowanie w betonie w charakterze dodatku. Badania nad zastosowaniami popiołów pochodzących ze spalania paliw innych niż paliwa węglowe są także kluczowe w kontekście powstawania regulacji prawnych oraz norm. Ustawodawstwo oraz normy muszą być bowiem zbudowane na solidnych argumentach merytorycznych, które stanowią m.in. dane oraz wyniki eksperymentów, których obecnie w dalszym ciągu jest niewiele.

3.2.2. Rekultywacja terenów

UPS, które nie spełniają parametrów wymaganych przez normy związane z produkcją betonu mogą zostać wykorzystane w inny sposób. Szczególnie dotyczy to parametrów fizycznych opisanych wielkościami f_1 oraz f_2 (promieniowanie naturalne), dla których popioły mogą zgodnie ustawodawstwem polskim m.in. w oparciu o prawo budowlane [69-71] zostać zakwalifikowane do innych grup o niższych wymaganiach:

- $f_1 = 2$ i $f_2 = 400$ – odpady przemysłowe stosowane w obiektach budowlanych naziemnych na terenach zabudowanych oraz przeznaczonych do zabudowania w miejscowym planie zagospodarowania oraz do niwelacji terenów
- $f_1 = 3,5$ i $f_2 = 1000$ – odpady przemysłowe stosowane w obiektach budowlanych naziemnych nie wymienionych w poprzednim punkcie oraz do niwelacji terenów nie wymienionych w poprzednim punkcie
- $f_1 = 7$ i $f_2 = 2000$ – odpady przemysłowe stosowane w częściach podziemnych obiektów wymienionych w poprzednim punkcie oraz obiektach budowlanych podziemnych w tym tunelach kolejowych i drogowych z wyłączeniem odpadów przemysłowych wykorzystywanych w podziemnych wyrobiskach górniczych.

W ramach badań jedna z firm zajmująca się rekultywacją terenów wykonała pomiary ekspozycji na promieniowanie naturalne w dwóch rekultywowanych lokalizacjach. W obu przypadkach odpadami wykorzystywanymi do rekultywacji były popioły i żużle pochodzące ze spalania węgla kamiennego (10 01 01 oraz 10 01 02). W obu przypadkach promieniowanie nieznacznie podwyższyło się, pozostając poniżej obowiązującego limitu, który wynosi $0,3 \mu\text{Sv/h}$. Maksymalna zmierzona wartość w jednej z lokalizacji to $0,126 \mu\text{Sv/h}$, natomiast w drugiej to zaledwie $0,058 \mu\text{Sv/h}$, co stanowi wynik o kilkanaście

procent wyższy od zmierzonego tam tła [72]. Inne źródła [73] potwierdzają zwiększony poziom promieniowania w stosunku do typowych gruntów. Promieniowanie to wynika głównie z zawartości trzech pierwiastków: izotopu potasu K-40, radu Ra-226 i toru Th-228. Autorzy zwracają jednak uwagę, że wartości promieniowania są w dalszym ciągu niższe od występujących naturalnie skał, np. granitów czy sjenitów.

Z punktu widzenia samej promieniotwórczości, popioły ze spalania paliw nadają się w zasadzie w 100% na cele rekultywacji terenów. Pozostają oczywiście inne aspekty, takie jak wymywalność, właściwości mechaniczne oraz pH. Autorzy artykułu [73] zwracają uwagę na fakt, że utrata masy popiołów ze spalania węgla kamiennego w wyniku wymywania wynosi ok. 2%, podczas, gdy w przypadku popiołów fluidalnych może ona sięgać 5%. Co ważne, wymywanie związków nie powoduje przekroczenia dopuszczalnych stężeń metali ciężkich oraz związków promieniotwórczych. Odciek nie powoduje tym samym zagrożenia biologicznego. Jedynym kryterium na ogół nie spełnianym przez popioły jest odczyn pH. Parametry te regulowane są poprzez normy związane z wodami powierzchniowymi [74] oraz ściekami [75].

Ten rodzaj zagospodarowania wydaje się być odpowiedzią na duży wolumen UPS oraz ich zmienną jakość. Na terenie Polski znajdują się liczne obiekty (najczęściej po kopalniach odkrywkowych czy głębinowych), które zgodnie z prawem powinny zostać rekultywowane, a tym samym powinna im zostać przywrócona funkcjonalność w kontekście środowiskowym. Popioły i żużle znakomicie wpisują się w te wymagania.

3.2.3. Poprawa jakości gleby oraz nawożenie

Podobnie jak w przypadku rekultywacji terenów, popioły (w szczególności popioły biomasowe) mogą być wykorzystywane w dużych ilościach w charakterze dodatku do gleby. W przypadku rekultywacji terenów, główna rola popiołów i żużli polega na wypełnieniu zapotrzebowania na materiał, a także uzyskania stabilnego i przewidywalnego podłoża. Dodatkową zaletą wykorzystania określonych UPS w charakterze nawozu jest ich pozytywny wpływ na glebę poprzez wzbogacenie ją w składniki odżywcze roślin, grzybów czy mikroorganizmów. Kolejnym pozytywnym wynikającym z zastosowania popiołów jest zwiększenie pH gleby (alkalizacja gleby, efekt wapnowania) oraz inne efekty towarzyszące np. zmniejszenie stężenia związków glinu, żelaza czy manganu w glebie, wpływające pozytywnie na wzrost roślin. Innym z pozytywnych efektów jest zatrzymywanie wody w górnych warstwach gleby oraz jej lepsze napowietrzenie [76-79]. Z licznych publikacji

wynika, że najlepsze do celów nawożenia są popioły powstałe w wyniku spalania biomasy niezanieczyszczonej, np. drewna, słomy, pozostałości roślinnych czy zwierzęcych [80]. Czynnikiem limitującym zastosowanie popiołów w charakterze nawozu są wszelkie zanieczyszczenia oraz substancje niebezpieczne dla środowiska, które w sposób negatywny mogłyby oddziaływać na życie roślinne i zwierzęce, a pośrednio także na człowieka. Do substancji tych zaliczamy głównie metale ciężkie zawarte w związkach rozpuszczalnych w wodzie oraz inne zanieczyszczenia, jak np. dioksyne, furany czy WWA pochodzące z procesu spalania. Dodatkową kwestią jest także biodostępność czynników przyjaznych dla środowiska roślinnego i zwierzęcego, która zależy m.in. od związków, w których znajdują się składniki odżywcze. Naturalnym rozwiązaniem jest zawrót do środowiska popiołu, który został uzyskany w wyniku spalania surowca pochodzącego z tegoż środowiska. Dzięki temu możliwe jest zawrót części składników odżywczych – minerałów. Tym samym domykany jest obieg gospodarki cyrkularnej (GOZ).

Problemem są także dodatki procesowe, np. do odazotowania spalin (amoniak, mocznik), czy odsiarczania (związki wapnia) oraz fakt, że biomasa jest bardzo często współpalana, np. z węglem kamiennym, RDF. Problem stanowi także biomasa zanieczyszczona pochodząca, np. z rozbiórki starych budynków. Zanieczyszczenie w postaci farb czy olejów może całkowicie eliminować potencjał zawrócenia UPS do środowiska naturalnego. Brakuje także badań dotyczących oceny długotrwałego wpływu tego typu rozwiązań na roślinność, mikroorganizmy, glebę czy wody gruntowe.

3.2.4. Adsorbent

Wśród wielu zastosowań popiołów lotnych pochodzących z procesu spalania znane jest też zastosowanie go w charakterze adsorbentu. Adsorbent jest czynnikiem, który bierze udział w procesie adsorpcji, czyli powierzchniowego wiązania związków gazowych lub ciekłych. W szczególności proces adsorpcji został opisany w jednym z dalszych rozdziałów, gdzie opisywane są badania zdolności adsorpcyjnych popiołów. Wspomniane badania miały na celu określenie zdolności adsorpcyjnych popiołu dla adsorbentu w postaci gazowego dwutlenku węgla, czyli jednego z głównych gazów uwalnianych w procesach antropogenicznych, przyczyniających się do efektu globalnego ocieplenia.

Popioły posiadają na ogół bardzo rozwiniętą powierzchnię właściwą (SSA – z j.ang. Specific Surface Area), która jest jednym z czynników determinujących dobre właściwości sorpcyjne. Powierzchnia właściwa popiołów ze spalania węgla kamiennego znajduje się

zazwyczaj w przedziale ok. 1,3 – 12,4 m²/g [81], podczas gdy powierzchnia właściwa popiołów biomasowych może sięgać nawet kilkuset m²/g. Dodatkowo istnieje możliwość funkcjonalizacji wybranych typów biomasy z użyciem addytywów, które opisane zostaną w dalszej części rozprawy, a które pozytywnie wpływają na zwiększenie powierzchni właściwej, a tym samym zwiększają zdolności adsorpcyjne.

W przeprowadzonych analizach autorzy [82 – 88] wskazują następujące wartości SSA dla konkretnych typów popiołów biomasy: bagassa (SSA = 169 – 450 m²/g), łuski ryżowe (SSA = 20 – 311 m²/g), drewno (SSA = 8 – 150 m²/g), pozostałości po uprawie eukaliptusa (SSA = 40 m²/g), kora drzewna (SSA = 12 m²/g), słoma (SSA = 12 m²/g).

Zdolności adsorpcyjne mogą dotyczyć pojedynczych pierwiastków, w szczególności metali ciężkich. Mogą także dotyczyć związków chemicznych, np. NH₃, NO_x, PO₄, SO_x, fenoli, toluenu, kwasu humusowego, pestycydów, barwników, kwasów tłuszczowych, fosfolipidów, radionuklidów, innych emisji gazowych oraz ścieków [80].

Jeszcze bardziej rozbudowaną powierzchnią właściwą (SSA) mogą charakteryzować się stałe produkty zgazowania biomasy bądź też niedopalone części popiołu zwane koksikiem. Autorzy publikacji wskazują, że koksik powstały z paliw biomasowych charakteryzuje się następującymi wartościami powierzchni właściwej: łuski nasienne sosny SSA = 239 – 579 m²/g [89], kolba kukurydziana SSA = 381 m²/g, łuski orzechów SSA = 277 m²/g [90], słoma SSA = 247 m²/g [91], drewno SSA = 234 m²/g [90]. Badane były także węgle aktywowane, które charakteryzują się wartościami SSA wyższymi nawet o rząd wielkości. Przykładowo węgiel aktywowany uzyskany ze słomy ryżowej SSA = 2410 m²/g [92], różnych rodzajów biomasy drzewnej SSA = 254 – 2000 m²/g [90,93], czy pestek moreli SSA = 1190 m²/g [94].

Materiały te wykazują bardzo duży potencjał w obszarze adsorpcji jednak konieczne jest każdorazowe określenie zdolności adsorpcyjnych względem danego pierwiastka/związku chemicznego, selektywności adsorpcji oraz zdolności regeneracji adsorbentu. Wyżej wskazane własności zależą bowiem nie tylko od powierzchni właściwej, ale także struktury porów oraz właściwości chemicznych. Ze względu na swoje pochodzenie, materiały te są ekologiczne oraz w pełni nadają się do ponownego zastosowania.

3.2.5. Wypełniacz materiałów

W procesie wytwarzania materiałów/komponentów jednym z głównych kryteriów, oprócz walorów użytkowych, jest koszt wytworzenia. Szeroko stosowaną praktyką technologiczną jest stosowanie wypełniaczy (napelniaczy) materiałowych, które stanowią tanią alternatywę i uzupełnienie głównego budulca. Bardzo często wypełniacze spełniają także określone role, np. barwnika. Ich zadaniem może być także zmiana właściwości fizycznych czy wzmocnienie mechaniczne. Jedną z możliwości zastosowania popiołów lotnych jest ich użycie właśnie w charakterze napelniacza. Zastosowanie to pozwala na ograniczenie zużycia głównego budulca, np. polimeru oraz dodatkowo pozwala zastąpić inny surowiec, który był do tej pory stosowany w charakterze wypełniacza, np. kredę, ograniczając tym samym zużycie surowców pierwotnych. Poniżej przedstawione zostały obszary zastosowania popiołów w charakterze wypełniacza materiałowego.

3.2.5.1. Kompozyty i tworzywa sztuczne

Na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat bardzo popularnym kierunkiem badań stały się kompozyty. Są to materiały powstałe w wyniku łączenia ze sobą co najmniej 2 różnych rodzajów materiałów celem uzyskania lepszych właściwości mechanicznych, elektrycznych, termicznych, optycznych [95] lub materiałów o niższym koszcie wytworzenia [96]. Z tego właśnie powodu stosowane są dodatki mineralne, najczęściej na bazie CaCO_3 , np. kreda, jako dodatek do polimerów. Dodatki te stosuje się w elementach, które mają dosyć pospolite zastosowanie, a ich właściwości, np. mechaniczne znajdują się na dalszym planie. W przywoływanych wcześniej badaniach [96], przeprowadzona została analiza właściwości mechanicznych oraz reologicznych próbki polipropylenu oraz dwóch próbek wykonanych z użyciem napelniacza w postaci 20% dodatku kredy oraz 20% dodatku talku. Autor wykazuje zwiększenie maksymalnego odkształcenia przed zerwaniem próbki z 6,5% do 20% w przypadku kredy i 11% w przypadku talku, przy jednoczesnym spadku naprężenia zrywającego z 30 MPa dla próbki polipropylenowej do 25 i 28 MPa kolejno dla próbek z kredą i talkiem. Te same badania wskazały na wzrost twardości badanych próbek z 5,5 MPa do 7 MPa w przypadku wypełniacza kredowego i 6 MPa w przypadku talku. Badania te pokazują, że pomimo obniżonego kosztu produkcji, niektóre z właściwości mechanicznych polimeru poprawiły się.

Popioły lotne mogą stanowić napelniacze w procesie wytwarzania żywicy epoksydowej [97], poli(Alkoholu winylowego) (PVA) [98], polieteroeteroketonu (PEEK) [99],

terpolimeru akrylonitrylo-butadieno-styrenowego (ABS) [100], polietylenu o wysokiej gęstości (HDPE) [101], polipropylenu (PP) [102] oraz polichlorku winylu (PVC) [103].

Autorzy [104] wykazują pozytywny efekt napelnacza w postaci popiołu lotnego pochodzącego ze spalania węgla kamiennego na właściwości mechaniczne (wytrzymałość, sztywność, uderzalność) kompozytu PVC uzyskanego przy różnych udziałach dodatku. W swojej pracy wykazali, że optymalną ilością do wytworzenia tego typu kompozytu jest przedział 8 – 10% podawanych w jednostkach właściwych dla chemii kompozytów – phr (z j.ang. „parts per hundred rubber”), co w praktyce może zostać przeliczone na udział masowy.

Autor pracy [105] wykazał, że zastosowanie popiołu lotnego jako wypełniacza powoduje wzrost właściwości mechanicznych (wytrzymałość, twardość) w porównaniu do napelnacza w postaci kalcytu (CaCO_3).

3.2.5.2. Ceramika, szkła i szkliva

Kolejnym z zastosowań może być wykorzystanie popiołów lotnych jako dodatku do wyrobów ceramicznych, szklanych oraz szklwionych (np. glazura). Autorzy publikacji [106] zbadali wpływ dodatku m.in. popiołu lotnego (a dokładnie cenosfer uzyskanych z popiołu lotnego) na wytrzymałość mechaniczną od obciążeń dynamicznych oraz masę (gęstość) pokrycia dachowego produkowanego w formie dachówek. Cenofery, czyli lekkie i bardzo wytrzymałe struktury zawarte w popiele lotnym (puste ceramiczne mikrosfery), wytwarzane są w wysokich temperaturach panujących w komorze paleniskowej (temperatura topnienia ok. 1200 - 1400°C) ze związków krzemu, glinu oraz żelaza. Materiał referencyjny stanowiło pokrycie wytworzone z gliny, a zastosowanie wypełniacza w w/w formie pozwoliło na spadek stopnia uszkodzenia płytki o 22% przy jednoczesnej 36% redukcji masy. Autorzy zwracają uwagę na wysoki potencjał takiego zagospodarowania struktur popiołu lotnego. Inna publikacja [107] opisuje możliwość dodawania popiołu pochodzącego ze spalarni odpadów do wypalanych cegieł. Z badań wynika, że możliwe jest takie zastosowanie tego typu popiołów, a właściwości materiałowe popiołów poprawiają się znacznie poprzez wmywanie soli metali alkalicznych (sodu i potasu) przed procesem wytwarzania. Wyniki pokazują, że dodatek popiołu rzędu 2 - 6% (masowo), wpływa na poprawę właściwości mechanicznych (odporność na ściskanie) cegieł. Badania te pokazują także szereg innych właściwości, które należy wziąć pod

uwagę w przypadku zastosowania odpadu w charakterze wypełniacza. Wnioski końcowe autorów, które biorą pod uwagę także inne właściwości (tj. kurczenie się materiału, utratę masy podczas wypalania, absorpcję wody), wskazują na możliwość bezpiecznego i celowego stosowania dodatku popiołu w udziale masowym do 4%.

Oprócz zastosowania popiołów do wytwarzania materiałów ceramicznych, UPS wykorzystywane są także jako dodatek do materiałów ogniotrwałych. Wybrane rodzaje popiołów wykazują bardzo dobre właściwości ogniotrwałe z uwagi na wysokie temperatury topliwości związków w nich zawartych, np. mullitu czy kalsylitu.

3.2.5.3. Inne rodzaje materiałów

Oprócz przytoczonych zastosowań, popioły lotne mogą znajdować swoje zastosowanie w innych materiałach, np. membranach ceramicznych, bloczkach konstrukcyjnych, materiałach izolacyjnych, zeolitach czy geopolimerach.

3.2.6. Odzyskiwanie pierwiastków bądź związków chemicznych

Niezależnie od źródła pochodzenia, UPS są bardzo złożonymi mieszaninami pierwiastków oraz związków chemicznych. Stwarza to szansę na ich odzyskanie i ma szczególne znaczenie w przypadku związków, które występują śladowo bądź są cenne. Wykorzystanie do tego celu popiołów pozwala także na zmniejszenie zużycie surowców pierwotnych, co wpisuje się w zasady GOZ. Poniżej wyszczególniono kilka grup produktów, które z powodzeniem mogą zostać wyekstrahowane z mieszaniny, a tym samym mogą stanowić użyteczny substrat w innych procesach:

- Koksik – popiół może stanowić bardzo dobre źródło odgazowanego węgla. Z uwagi na efektywność procesu spalania jego obecność jest jednoznacznie niekorzystna oznacza bowiem, że proces spalania nie został przeprowadzony w sposób optymalny. Niedopał jest zwykle nieunikniony i w przypadku, np. popiołów lotnych z kotłów rusztowych zawartość części palnych (z j.ang. LOI – loss on ignition – strata prażenia) może wynosić od kilku do nawet kilkudziesięciu procent. Koksik może wykazywać bardzo dobre zdolności adsorpcyjne i może być produktem handlowym, jako, np. surowiec do wytwarzania węgla aktywowanego.
- Mikrosfery, np. cenofery, plerosfery – najlżejsza frakcja popiołów. W przypadku węgla kamiennego stanowi ona maksymalnie 5% masy UPS [108]. Mają na ogół kształt zbliżony do kuli, są lżejsze od wody, wypełnione gazami (głównie CO₂, N₂)

[109]. Dzięki swoim właściwościom mechanicznym mogą być z powodzeniem używane jako wypełniacze do tworzyw sztucznych, materiałów kompozytowych, a także materiałów konstrukcyjnych, budowlanych oraz izolacji [110,111]. Możliwe jest również otrzymanie z nich zeolitów [110].

- Pierwiastki chemiczne – popioły i żużle mogą być źródłem pierwiastków. Pierwiastki często wykazują rozpuszczalność w wodzie, co znacznie ułatwia ich odzysk. Autorzy publikacji [80] wykazują, że popioły biomasowe zawierają dużo większe ilości związków rozpuszczalnych w wodzie w porównaniu do popiołów ze spalania węgla kamiennego. Popioły biomasowe zawierają związki, z których możliwe jest odzyskanie następujących pierwiastków (zostały one uporządkowane w kolejności malejącej zgodnie z częstością występowania): Na, Cl, K, S, Si, Cd, Mn, Zn, Mg, Cr, Ce, Ni, Sr, Co, Pb, P, Mo, Cu, Al., Li, Ba, Se, Sb, Fe, Br oraz Hg. Niektóre z tych związków są obecnie objęte, bądź w przyszłości będą objęte limitami emisji co narzuca konieczność oczyszczania spalin, a tym samym wychwytywania ich bądź wiązania w popiele. Autorzy publikacji [112] zwracają uwagę na fakt, że dodatki do spalania mogą korzystnie wpływać na wiązanie pierwiastków metali ciężkich w popiele tym samym ograniczając ich emisję do atmosfery.
- Frakcja magnetyczna – popioły (w szczególności te ze spalania węgla kamiennego) zawierają żelazo, np. pod postacią magnetytu, hematytu czy martytu. Autorzy publikacji [113] wskazują, że wyizolowana frakcja magnetyczna może być potencjalnie zagospodarowana w metalurgii, procesach oczyszczania i obróbki rud, a także w produkcji betonu.

3.2.7. Uboczne Produkty Spalania z instalacji indywidualnych

Osobną kategorię stanowią popioły i żużle powstałe w wyniku spalania w kotłach centralnego ogrzewania lub innych instalacjach małej mocy, które najczęściej wykorzystywane są do ogrzewania domów, kamienic czy małych osiedli. Popioły te zgodnie z polskim ustawodawstwem są uznawane za odpad, który może trafić do strumienia odpadów zmieszanych wraz z innymi niesegregowanymi odpadami komunalnymi. Stanowi to oczywiście problem, który z jednej strony zwiększa masę i objętość strumienia odpadów niesegregowanych, a z drugiej wpływa na jakość potencjalnego surowca do wytwarzania paliwa formowanego (RDF lub SRF). O ile w przypadku węgla kamiennego utylizacja popiołów jest raczej niemożliwa, to w

przypadku niektórych czystych paliw biomasowych możliwe jest ograniczenie strumienia odpadów komunalnych poprzez ich lokalne zagospodarowanie. Zgodnie z opisywaną wcześniej metodą zagospodarowania, możliwe jest wykorzystanie produktów spalania niezanieczyszczonego paliwa (np. drewna, słomy, pozostałości roślinnych) w charakterze nawozu. Grupą docelową tego typu rozwiązań są przede wszystkim rolnicy oraz leśnicy, którzy bardzo często pozyskują czyste paliwo biomasowe do swoich instalacji. Takie zastosowanie UPS pozwoliłoby na zawrócenie do środowiska naturalnego cennych składników odżywczych i mikroelementów, a także pozwoliłoby na zaoszczędzenie kosztów związanych z transportem oraz przetwarzaniem odpadu. Zastosowanie „u źródła” zmniejsza dzięki temu tzw. ślad węglowy.

3.3. Potencjał ilościowy Ubocznych Produktów Spalania

Autorzy publikacji [30,80] szacują, że rocznie na całym świecie produkowanych jest ok. 480 mln ton popiołów powstałych ze spalania paliwa biomasowego oraz ok. 780 mln ton powstałych ze spalania paliw kopalnych (głównie węgla). Dane pochodzą z 2012 roku, jednak bazując na danych znalezionych w innych źródłach [114 – 116], zużycie historyczne oraz obecne nie odbiegają znacząco od siebie. Bazując na danych z artykułu [73] określających średnią gęstość popiołów i żużli na poziomie ok. 2400 kg/m³, rocznie na świecie produkowanych jest ok. 525 mln m³ UPS. Dla zobrazowania tej ilości, obliczono, że gdyby rozłożyć odpady równomiernie na powierzchni Polski, grubość warstwy wyniosłaby ok. 1,7 mm. Gdyby roczną produkcję wysypać na wyspie Malta, grubość warstwy wyniosłaby ponad 1,66 m.

Wg różnych źródeł w Polsce co roku powstaje od 17,5 do 20 mln ton UPS [117, 118]. Około 2,5 mln ton stanowi gips, który z łatwością znajduje odbiorcę końcowego, a tym samym zostaje zawrócony do gospodarki. Pozostałą część stanowią popioły i żużle z procesów spalania zarówno węgla kamiennego, brunatnego, jak i biomasy. Ilość ta (ok. 8,33 mln m³ materiałów sypkich (bez uwzględnienia gipsu) wystarczyłaby do zasypania odkrywki o głębokości 100 m oraz średnicy ok. 305 m. Liczby dotyczące zarówno światowej produkcji jak i polskiej produkcji pokazują, z jak ogromną ilością odpadu/surowca mamy do czynienia każdego roku i wskazują zarówno potencjał, jak i zagrożenia związane z zagospodarowaniem UPS.

4. WALORYZACJA UBOCZNYCH PRODUKTÓW SPALANIA

Przedstawiona wcześniej idea Gospodarki o Obiegu Zamkniętym (GOZ) zakłada zmniejszenie ilości składowanych odpadów, a co za tym idzie nakazuje wykorzystanie wszystkich dostępnych i nadających się surowców czy materiałów, w sposób pozwalający na uniknięcie składowania. Z wcześniejszych rozdziałów rozprawy wynika, że nie każdy popiół czy żużel będzie nadawał się do szerokiego zastosowania, a obszary potencjalnego użycia powinny być determinowane konkretnymi właściwościami, np. odpowiednim rozkładem ziarnowym, wysoką lub niską zawartością pewnych pierwiastków lub brakiem reaktywności z warunkami otoczenia.

W celu dostosowania materiałów poprocesowych do ich ponownego zastosowania lub zwiększenia ilości potencjalnych obszarów zastosowania stosowana jest ich waloryzacja, czyli proces polegający na zwiększeniu przydatności do ponownego zastosowania. Procesy waloryzacji UPS zostały podzielone na trzy etapy, z których każdy ma wpływ na ostateczną postać oraz skład pozostałości po spalaniu.

4.1. Modyfikacja paliwa przed procesem spalania

W celu poprawy właściwości paliwa możliwa jest wcześniejsza obróbka oparta na procesach fizycznych (mechanicznych), chemicznych oraz biologicznych. Obróbka paliwa przed procesem spalania w odniesieniu do biomasy [119] i RDF obejmuje takie procesy jak:

- suszenie [120]
- peletowanie/brykietowanie [121, 122]
- rozdrabnianie/mielenie [123]
- toryfikacja [124, 125]
- piroliza [126]
- odsiewanie
- usuwanie części niepalnych (szczególnie w przypadku RDF)
- addytywowani [127, 128]

Wszystkie te działania prowadzone są w celu poprawy parametrów paliwa, a pośrednio ubocznych produktów spalania, na które oddziałują opisane powyżej procesy. W przypadku paliwa chodzi zwykle o usunięcie wilgoci, zwiększenie kaloryczności, odseparowanie części mineralnych, czy zmianę sortymentu. Jedynym procesem, który

w zasadzie nie wpływa na UPS jest proces suszenia. Każdy z wymienionych procesów niesie za sobą pewne modyfikacje wpływające w mniejszy lub większy sposób na pozostałość po spaleniu. Głównym procesem, który pozostaje przedmiotem analizy, jest proces addytywowania.

4.1.1. Addytywy – dodatki paliwowe

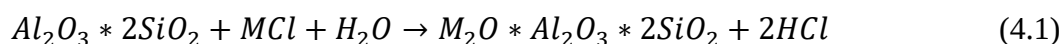
Jedną z metod wpływania zarówno na proces spalania, jak i na produkty poprocesowe jest zastosowanie addytywów, czyli dodatków paliwowych. Dodatki paliwowe to związki chemiczne lub ich mieszaniny, których zadaniem jest poprawa parametrów procesu lub produktu, celem odniesienia konkretnej korzyści lub zminimalizowania działań niepożądanych, np. zużłowania czy zwiększonej emisji substancji obciążających środowisko. Addytywy są powszechnie znane w energetyce zawodowej, a ich stosowanie zostało zapoczątkowane w celu poprawy procesu spalania oraz obniżenia emisji tlenków siarki.

Poszczególne związki występujące w dodatkach można podzielić na substancje utleniające, katalizatory reakcji utleniania, substancje antykorozyjne, substancje antyzbrylające, substancje zapalne, substancje wiążące tlenki kwasowe oraz substancje mające zdolność sublimacji [129]. Inny podział dokonywany jest ze względu na skład, tj. związek chemiczny bądź pierwiastek, który stanowi podstawę addytywu. Podział ten determinuje także działanie danej grupy, gdyż to właśnie związek bazowy decyduje w głównej mierze o efekcie stosowania addytywu i determinuje, które z przytoczonych na początku akapitu właściwości wpływają na proces spalania bądź jego produkty. Poniżej przedstawiony został podział dodatków paliwowych wraz z krótką charakterystyką każdej z grup:

- Dodatki wapniowe – grupa dodatków używanych głównie w celu redukcji emisji tlenków siarki oraz ograniczenia procesu szlakowania powierzchni ogrzewalnych kotła. Dodatki pochodzące z tej grupy są najczęściej stosowanymi substratami procesu, bez których uzyskanie emisji tlenków siarki mieszczących się w limitach wyznaczanych przez normy jest praktycznie niemożliwe. Z uwagi na różne metody odsiarczania dodatki te występują w formie CaO , $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ oraz $CaCO_3 * MgCO_3$.
- Dodatki na bazie miedzi – stosowane głównie w ciepłownictwie oraz kotłach centralnego ogrzewania. Miedź związana w postaci soli ($CuSO_4$, $CuCl_2$, $CuO * CuCl_2$) oraz w postaci soli organicznych, katalizuje procesy utleniania sadzy, dzięki

czemu pozytywnie wpływa na zmniejszenie szlakowania oraz zarastania powierzchni ogrzewalnych kotła [129]. Zastosowanie dodatków na bazie soli miedzi pozwala pośrednio na poprawę sprawności kotła, a także zwiększenie interwałów pomiędzy kolejnymi odstawieniami. Należy mieć na uwadze, że stosowanie tego typu dodatków może nieść za sobą także negatywne konsekwencje w postaci zwiększonej emisji trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO), tj. dioksyn (PCDD/F), chlorobenzenów oraz PCB [130, 131].

- Dodatki na bazie fosforu – stosowane głównie w celu zmniejszenia szlakowania oraz aglomeracji popiołu. Stosowane w kotłach fluidalnych pozwalają ograniczyć aglomerację złoża fluidalnego. Dzięki reakcji fosforu ze związkami wapnia oraz potasem, powstrzymują proces formowania się związków krzemianów potasu o niskiej temperaturze topnienia [128, 132].
- Dodatki na bazie siarki – stosowane głównie w celu uniknięcia szlakowania oraz obniżenia ryzyka korozji. Dodatkowo zastosowanie dodatku siarkowego w postaci siarczanu amonu pozwala na redukcję tlenków azotu zgodnie z reakcjami właściwymi dla procesów odazotowania metodą niekatalityczną (SNCR). Dodatki te pozwalają na podniesienie temperatur przemian fazowych popiołu (AFT) oraz dzięki reakcji z chlorkiem potasu przyczyniają się do obniżenia ryzyka wystąpienia korozji chlorowej [133]. Oczywistym minusem stosowania tego typu dodatków jest zwiększona emisja tlenków siarki w obszarze działania addytywu, która jednak w przypadku sprawnej i wydajnej instalacji odsiarczania nie wpływa na sumaryczny wzrost emisji, a może rozwiązywać problemy natury eksploatacyjnej kotła.
- Dodatki na bazie glinokrzemianów – grupa nieorganicznych dodatków paliwowych zbudowanych w oparciu o pierwiastki krzemu, glinu oraz tlenu. W skład grupy wchodzi m.in. kaolin, haloizyt, bentonit, zeolity oraz geopolimery. Dodatki te oddziałują na związki metali alkalicznych, a ogólne równanie chemiczne prezentujące zasadę ich działania przedstawione zostało poniżej [127]:



W dalszej części pracy analizuje się jedynie dodatki glinokrzemianowe.

4.1.2. Dodatki glinokrzemianowe

Główna zaleta addytywów na bazie glinokrzemianów wynika z faktu, że reagują one ze związkami chemicznymi na bazie metali alkalicznych, które na ogół charakteryzują się

stosunkowo niską temperaturą topnienia (NaCl ok. 800°C, KCl ok. 770°C). Eutektyki z udziałem tych związków charakteryzują się jeszcze niższymi temperaturami topnienia. W wyniku reakcji zachodzącej pomiędzy addytywem a przytoczonymi związkami alkalicznymi powstają nowe związki o podwyższonej temperaturze topnienia, które mogą być traktowane jako bezpieczne z punktu widzenia tworzenia się osadów. Dodatkowo dodatki te wpływają korzystnie na właściwości paliwa przed procesem spalania, gdyż redukują poziom wilgoci, korzystnie wpływają na proces rozdrabniania paliwa, a także hamują rozwój grzybów, bakterii oraz pleśni. Dodatkową zaletą jest redukcja emisji odorów [134]. Inną zaletą jest wiązanie metali ciężkich [112, 134], dzięki czemu obniża się ich emisja, a także ich wymywalność z popiołu.

Ze względu na różnorodność dodatków paliwowych, a także zmienne wynikające z zastosowanego paliwa czy charakterystyki samego procesu spalania, istotny jest dobór zarówno samego addytywu, jak i jego dawki. Możliwe jest także stworzenie celowego addytywu, który będzie przystosowany pod konkretne wymagania, a który będzie stanowił mieszaninę innych addytywów lub związków chemicznych dostępnych na rynku. Addytywy powinny jednak charakteryzować się określonymi, wspólnymi dla wszystkich właściwościami, które warunkowane są efektem ekologicznym, walorami użytkowymi, dostępnością oraz rachunkiem ekonomicznym [127].

Biorąc pod uwagę GOZ, analiza możliwości zastosowania dodatku paliwowego powinna uwzględniać jego oddziaływanie na UPS pochodzące z procesu. Założenia GOZ eliminują możliwość stosowania dodatków paliwowych, które wpływałyby negatywnie na właściwości popiołów czy żużli. Zastosowanie takich dodatków mogłoby sprawić, że ponowne zastosowanie odpadu w charakterze surowca byłoby niemożliwe, co wiązałoby się z koniecznością jego składowania, a tym samym zaprzeczało idei GOZ. Należy więc brać pod uwagę rozszerzony zakres analizy, wraz ze wskazaniem potencjalnych korzyści oraz obszaru ponownego wykorzystania produktów poprocesowych. Idealnym przykładem jest opisywany wcześniej gips syntetyczny, który powstaje w wyniku zastosowania dodatków wapniowych, a który może zostać zawrócony do obiegu surowców jako produkt.

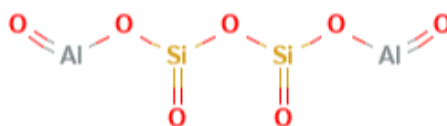
Analizowane glinokrzemiany charakteryzują się brakiem negatywnego oddziaływania na UPS, co sprawia, że spełniają one rozszerzone kryterium stosowalności dodatków paliwowych wynikające z uwzględniania szerokiej perspektywy wymuszanej przez

założenia GOZ. Poniżej znajduje się krótka charakterystyka wykorzystywanych dodatków paliwowych.

4.1.3. Kaolin

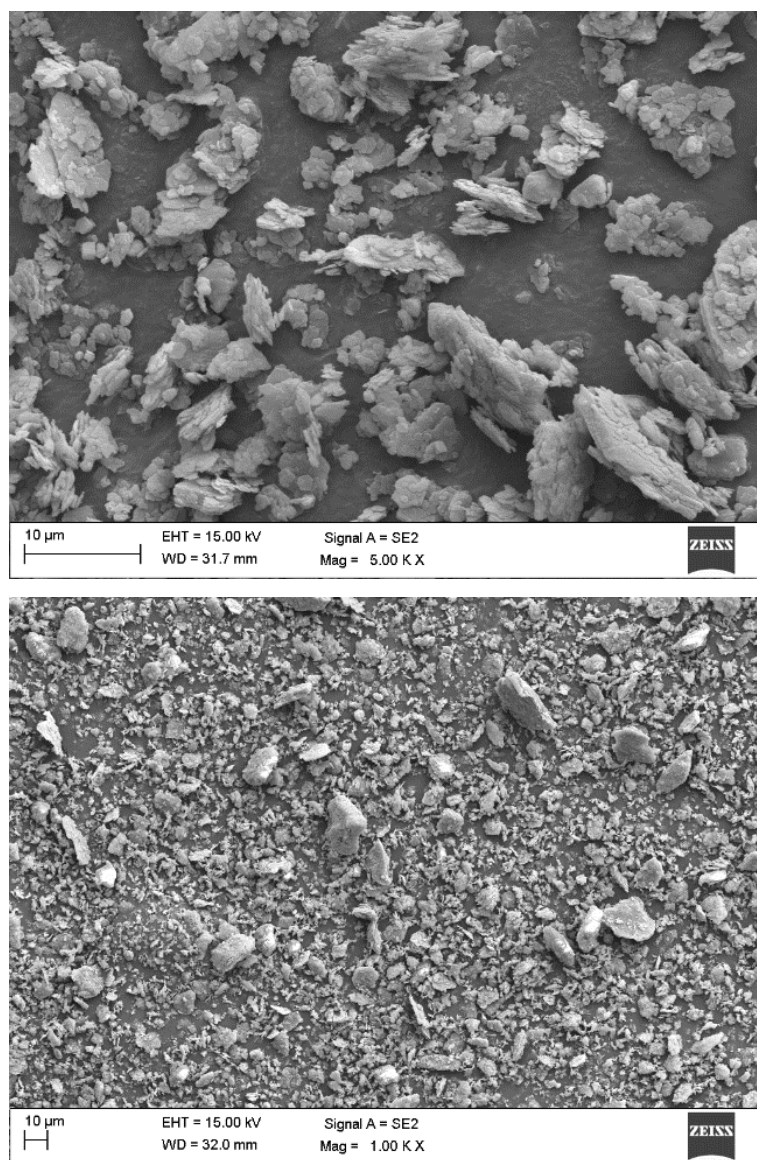
Pierwszym z addytywów badanych w niniejszej rozprawie jest kaolin, który składa się w głównej części z kaolinitu oraz zmiennej ilości śladowych domieszek innych substancji mineralnych, tj. kwarcu (dیتlenek krzemu), anatazu (tlenek tytanu), muskowitu czy skaleni. Jest to śnieżnobiały minerał pochodzący z grupy glinokrzemianów potocznie nazywany glinką porcelanową. Minerał ten jest szeroko stosowany w przemyśle, ale także w = medycynie czy kosmetologii, gdzie znajduje zastosowanie jako środek ścierny, absorbent, środek przeciwzbrylający, wypełniacz oraz środek zmętniający [135]. Można także znaleźć informację o zastosowaniu kaolinu jako wypełniacza przy produkcji polimerów oraz elementów gumowych, dodatku do cementu, adsorbentu oraz surowca w przemyśle ceramicznym. Nazwa minerału pochodzi od chińskiej miejscowości, w której znajdują się bogate złoża surowca, z których wytwarzana była słynna jakościowa chińska porcelana.

Kaolin charakteryzuje się płytkową nanostrukturą, dzięki czemu posiada wysoko rozwiniętą powierzchnią właściwą, a co za tym idzie wykazuje duże zdolności sorpcyjne. Wzór chemiczny kaolinu $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ opisuje strukturę przedstawioną na Rys. 4.1.



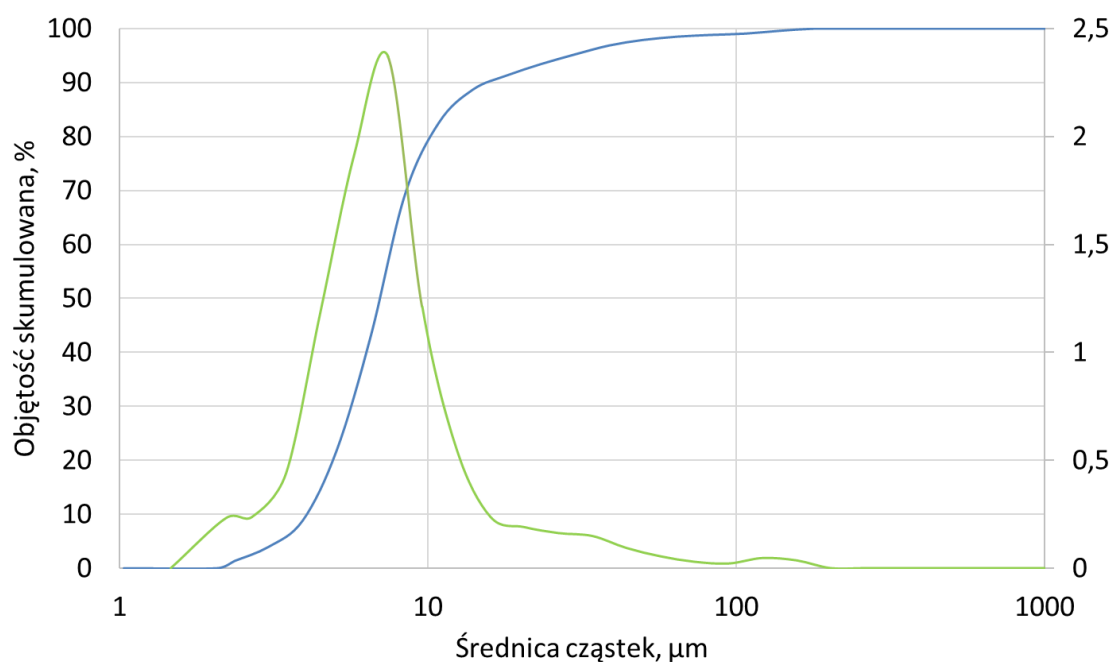
Rys. 4.1 Struktura kaolinu [136]

Na Rys. 4.2 znajdują się zdjęcia mikroskopowe kaolinu wykorzystywanego w badaniach. Zdjęcia przedstawiają kaolin w formie drobnych ziaren proszku, które po odpowiednim powiększeniu (x5000) ujawniają swoją porowatą strukturę płytkową.



Rys. 4.2 Zdjęcia SEM kaolinu użytego w badaniach

Rysunek 4.3 przedstawia rozkład ziarnowy kaolinu wykonany za pomocą analizy obrazu (metoda optyczna).



Rys. 4.3 Rozkład wielkości cząstek kaolinu użytego w badaniach

Przykładem stosowania kaolinu w energetyce są kotły fluidalne ze złożem cyrkulacyjnym (CFB), gdzie stanowi on dodatek procesowy, którego stosowanie niesie za sobą pozytywne skutki, m.in. ograniczając spiekanie złoża, tworzenie aglomeratów oraz wspomagając proces fluidyzacji.

W Tabeli 4.1 znajduje się analiza tlenkowa kaolinu używanego w badaniach znormalizowana do 100%. Kaolin ten jest produktem handlowym (glinka biała – kaolin) o deklarowanej przez producenta czystości równej 99,9%.

Tabela 4.1 Skład tlenkowy kaolinu w stanie suchym użytego w badaniach

Nazwa	Wzór chemiczny	Wartość, %
Krzemionka	SiO ₂	54,088
Żelazo	Fe ₂ O ₃	1,041
Glin	Al ₂ O ₃	41,967
Mangan	Mn ₃ O ₄	0,011
Tytan	TiO ₂	0,778
Wapń	CaO	0,412
Magnez	MgO	0,297
Siarka	SO ₃	0,137
Fosfor	P ₂ O ₅	0,103
Sód	Na ₂ O	0,057
Potas	K ₂ O	1,063
Bar	BaO	0,034

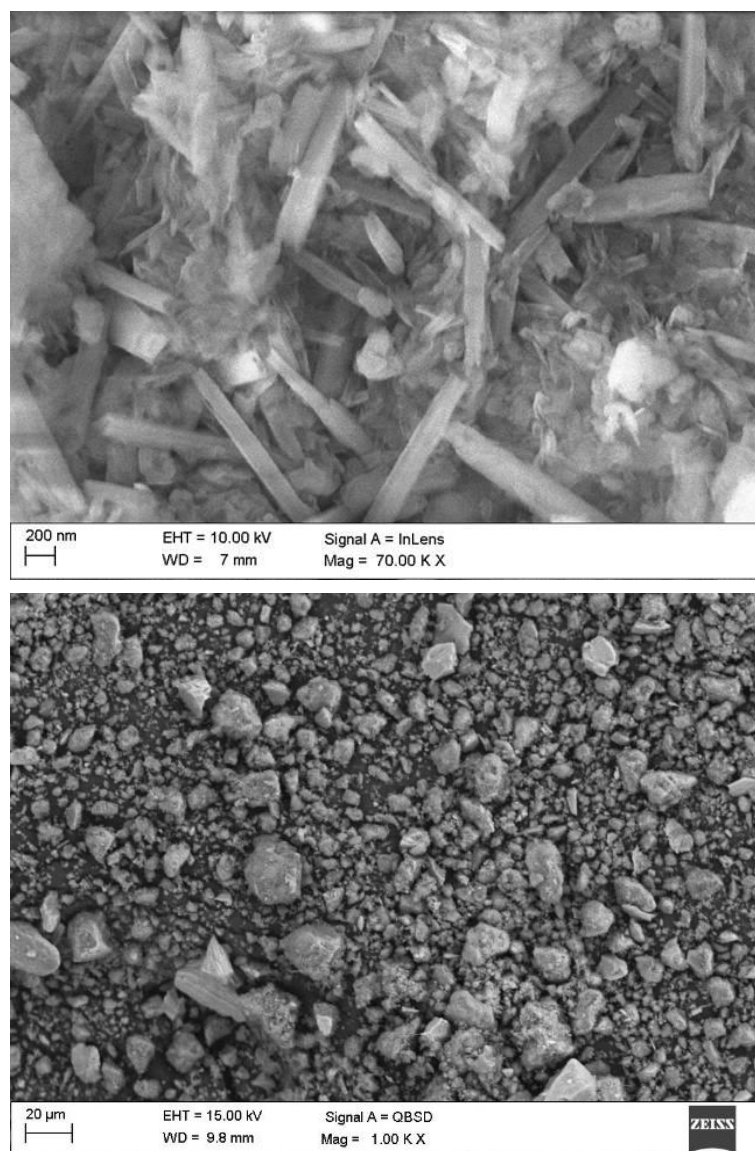
Stront	SrO	0,011
--------	-----	-------

4.1.4. Haloizyt

Drugim z analizowanych glinokrzemianów jest należący do tej samej grupy (grupy kaolinu) haloizyt. Haloizyt jest kopaliną, która jest mniej rozpowszechniona i rzadziej spotykana od kaolinu. Różnice w budowie pomiędzy oboma glinokrzemianami wynikają z dwóch cząsteczek wody występujących pomiędzy warstwami w haloizycie w formie surowej

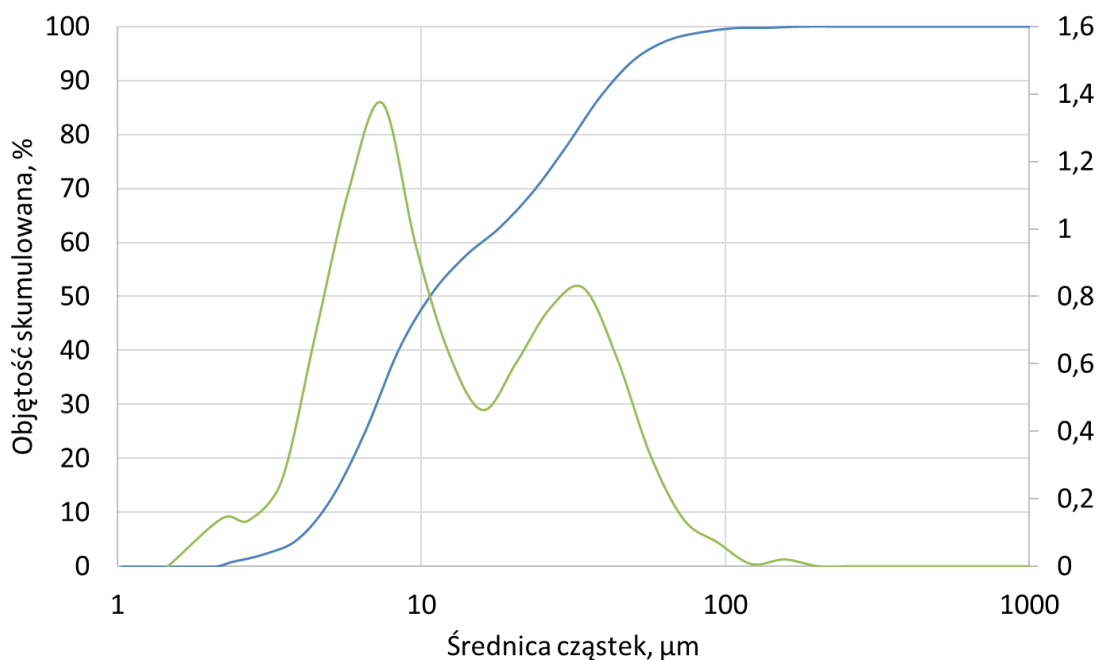
$(Al_2Si_2O_5(OH)_4 * 2H_2O)$ oraz w strukturze morfologicznej nanorurek. Dzięki swojej morfologii haloizyt posiada dużą powierzchnię właściwą sięgającą 60 – 80 m²/g, dzięki czemu posiada on bardzo dobre właściwości sorpcyjne oraz adhezyjne. Podobne do kaolinu właściwości pozwalają na zastosowanie go w podobnych obszarach, jednak z uwagi na jego mniejsze rozpowszechnienie nie jest on tak popularny. Ponieważ jest kopaliną, haloizyt może zawierać domieszki innych substancji, które będą wpływać na jego właściwości

i możliwości zastosowania. Na Rys. 4.4 znajdują się zdjęcia mikroskopowe SEM haloizytu. Zdjęcia przedstawiają haloizyt w formie proszku, które po odpowiednim powiększeniu (x70000) ujawniają swoją strukturę nanorurek.



Rys. 4.4 Zdjęcia SEM haloizytu użytego w badaniach

Rysunek 4.5 przedstawia rozkład ziarnowy haloizytu wykonany za pomocą analizy obrazu.



Rys. 4.5 Rozkład wielkości cząstek haloizytu użytego w badaniach

W porównaniu do kaolinu, haloizyt wykorzystywany w badaniach charakteryzuje się większymi cząstkami, co obrazuje wzrost objętości na wykresie pomiędzy średnicami 10 oraz 100 μm .

Analizowany haloizyt o symbolu CSW pochodzi z kopalni odkrywkowej „Dunino” znajdującej się nieopodal Legnicy. Kopalina ta charakteryzuje się gęstością ok. 0,72 – 0,85 g/cm^3 , posiada neutralne pH równe 7, a jej powierzchnia właściwa zawiera się w przedziale ok. 60 – 70 m^2/g . W Tabeli 4.2 przedstawiona została analiza tlenkowa addytywu znormalizowana do 100%.

Tabela 4.2 Skład tlenkowy haloizytu w stanie suchym użytego w badaniach

Nazwa	Wzór chemiczny	Wartość, %
Krzemionka	SiO_2	41,837
Żelazo	Fe_2O_3	19,615
Glin	Al_2O_3	32,540
Mangan	Mn_3O_4	0,454
Tytan	TiO_2	2,710
Wapń	CaO	0,930
Magnez	MgO	0,488
Siarka	SO_3	0,147
Fosfor	P_2O_5	0,782
Sód	Na_2O	0,238
Potas	K_2O	0,147

Bar	BaO	0,091
Stront	SrO	0,023

Można zauważyć, że z uwagi na fakt, iż jest to „surowa” kopalina, zawiera ona domieszki odbiegające od składu modelowego (krzemionka + glin). Domieszki te mogą wpływać na zachowanie się dodatku paliwowego względem procesu oraz pozostałości poprocesowej. Haloizyt ten jest szczególnie bogaty w żelazo (19,6%), czemu zawdzięcza swoją rdzawo-pomarańczową barwę. Istotną różnicą w stosunku do opisywanego wcześniej kaolinu jest także obecność tlenków tytanu oraz mniejsza zawartość potasu, oba te czynniki są wartością dodaną w kontekście stosowania haloizytu w charakterze modyfikatora.

4.1.5. Ilość addytywu

Ilość użytego modyfikatora procesu spalania determinuje efekt, który osiąga się poprzez zastosowanie dodatku. Z uwagi na złożoność procesu spalania, nie jest możliwe obliczenie rekomendowanej ilości addytywu wprost. Wynika to m.in. z zanieczyszczenia dodatku paliwowego oraz niedoskonałego wymieszania paliwa z addytywem w procesie, co powinno być korygowane odpowiednim nadmiarem dodatku paliwowego w stosunku do ilości stechiometrycznej.

Najlepszą metodą określenia ilości dodatku jest metoda doświadczalna, która ze względu na swoje wysokie nakłady inwestycyjne oraz złożoność techniczną zwykle nie znajduje zastosowania. Inną z metod są badania laboratoryjne składu oraz temperatur przemian fazowych popiołów (AFT), które jednak obrazują wpływ dodatku paliwowego, nie biorąc pod uwagę czynników, o których była mowa wcześniej, np. niedoskonałego wymieszania paliwa i addytywu, a także specyficznych warunków panujących w każdym z kotłów.

Autorzy [127] wskazują na możliwość uproszczenia sposobu doboru dawki w oparciu o zawartość chloru w paliwie. Paliwa biomasowe charakteryzują się zazwyczaj wysokim stosunkiem $(Na+K)/Cl$, co sprzyja powstawaniu NaCl oraz KCl. Idea doboru dawki ze względu na zawartość chloru w paliwie polega na założeniu, że cały nieprzereagowany chlor występuje w postaci chlorku sodu oraz chlorku potasu. Podejście to pozwala zgodnie z reakcją (4.1) przejąć chlor ze związków sodowych oraz potasowych i uwolnić go pod postacią emisji HCl, tym samym eliminując niebezpieczne dla kotła związki KCl oraz NaCl. Podejście to wymaga jedynie analizy zawartości Cl w paliwie oraz nadaje się do stosowania w przypadku paliw, dla których stosunek $(Na+K)/Cl$ jest większy niż 1

(znakomita większość paliw biomasowych, w szczególności biomasa agrarna). W przypadku większości tych paliw dawka addytywu nie przekracza 2% udziału masowego.

4.2. Modyfikacja procesu spalania

Celem procesu spalania jest przede wszystkim konwersja energii doprowadzonej do procesu w postaci energii chemicznej paliwa do postaci entalpii fizycznej spalin, która następnie w ciągu dalszych procesów będzie mogła zostać zamieniona na ciepło użytkowe lub/i energię elektryczną. Sam proces spalania powinien zachodzić tak, aby maksymalizować efekt użyteczny, a tym samym jego sprawność. Założenia GOZ zakładają holistyczne spojrzenie na całość łańcucha produkcji, stąd wymagane jest uwzględnienie UPS w bilansie po stronie produktów. Nie można oczywiście dbać jedynie o UPS kosztem całego procesu oraz jego najważniejszego produktu jakim jest ciepło użytkowe lub/i energia elektryczna. Ewolucja energetyki w kontekście ochrony środowiska narzuca jednakże coraz bardziej surowe normy związane z emisją substancji obciążających środowisko, a sytuacja ta może zostać rozszerzona właśnie o stałe uboczne produkty spalania, które w kontekście gospodarki Zero Waste oraz strategii długoterminowych (Europejski Zielony Ład), wpisują się w program rozwoju tej gałęzi gospodarki.

Oprócz technologii spalania możemy wyróżnić inne czynniki wpływające na charakterystykę produktów poprocesowych. Jednym z najważniejszych jest temperatura prowadzenia procesu spalania [137]. W nawiązaniu do zaostrzających się przepisów środowiskowych, ilość stosowanych modyfikatorów procesu i substancji czynnych wzrasta. Oprócz pozytywnych efektów (jak np. redukcja tlenków azotu czy siarki) dodatki te mogą także oddziaływać negatywnie na spaliny (tzw. ammonia slip, prześlizg amoniaku) oraz produkty stałe (zawartość amoniaku, zwiększona zawartość tlenków wapnia, zwiększona zawartość metali ciężkich w popiele czy żużlu). Kolejny czynnik jest pośrednio związany z technologią spalania, a jest nim technologia odpylania oraz odżużlania. Rodzaj zastosowanej technologii wpływa w znaczącym stopniu na skład, a przede wszystkim postać odbieranego odpadu.

Biorąc pod uwagę mnogość wszystkich czynników, a także złożoność procesu spalania, należy stwierdzić, że każdy z popiołów należy traktować jednostkowo. Obecne paliwa oraz kotły nie odpowiadają tym, które były wykorzystywane w polskiej energetyce od lat 60. oraz 70. W tamtych czasach tworzone były typoszeregi kotłów (najczęściej wodnych

rusztowych – WR, oraz pyłowych – OP i WP), które opalane były powtarzalnym i wydobywanym na masową skalę paliwem. Obecnie każdy kocioł stanowi odmienną konstrukcję, która determinuje konieczność dedykowanego podejścia do produkowanych UPS.

4.3. Modyfikacja UPS po procesie spalania

Oprócz opisanych powyżej metod wpływających na właściwości UPS, możliwa jest także ich modyfikacja po procesie spalania. Ten rodzaj działania jest szczególnie istotny, gdyż umożliwia zagospodarowanie także tych UPS, które w przeszłości nie zostały zakwalifikowane do ponownego wykorzystania, a dla których wraz z rozwojem nauki i technologii mogą pojawić się obszary ponownego zastosowania. Koncepcja ta wpisuje się nie tylko w założenia GOZ, ale stanowi tzw. górnictwo miejskie (z j.ang, urban mining), w myśl którego dokonywany jest odzysk surowców oraz materiałów prowadzony na terenie wysypisk odpadów, nieużytków poprzemysłowych i wszystkich innych miejsc nazywanych złożami antropogenicznymi. Potencjalnie znajdują się tam materiały gotowe do ponownego zagospodarowania. Nurt ten, podobnie jak GOZ, pozwala na ograniczenie ilości odpadów, a co za tym idzie miejsca potrzebnego do składowania odpadów. Pozwala także na ograniczenie ilości pozyskiwanych surowców pierwotnych, co przekłada się na obniżenie nakładów energii, emisji substancji szkodliwych oraz dalszego miejsca przeznaczonego do składowania odpadów.

Wśród metod, których celem jest poprawa właściwości popiołów oraz dostosowanie ich do wymagań zastosowania końcowego są:

- mielenie
- przesiewanie
- stabilizowanie chemiczne
- dopalanie
- wymywanie.

Nie wykluczone, że wraz z rozwojem nauki, w przyszłości pojawi się więcej metod, których zadaniem będzie zawrótanie jeszcze większej ilości odpadów do ponownego użycia.

5. CELE, ZAKRES I TEZY ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

5.1. Cel rozprawy doktorskiej

Celem rozprawy doktorskiej są badania eksperymentalne popiołów pod kątem możliwości ich waloryzacji, czyli poprawy właściwości pozwalających na ponowne wykorzystanie w myśl idei GOZ. Badania te mają na celu określenie wpływu wybranych metod waloryzacji popiołu na ich właściwości. Cele szczegółowe zostały opisane dla każdego z zagadnień we właściwym miejscu.

5.2. Zakres rozprawy doktorskiej

Rozprawa składa się z kilku niezależnych serii badań, w których przedstawiona została idea waloryzacji oraz jej wpływ na ostateczną postać i wybrane właściwości UPS. Rozprawę podzielono na cztery główne części zawierające wyniki badań przeprowadzonych na popiołach pochodzenia przemysłowego oraz wytworzonych w warunkach laboratoryjnych z paliwa biomasowego. Szczegółowy zakres badań został opisany dla każdego z zagadnień we właściwym miejscu.

5.3. Tezy rozprawy doktorskiej

W rozprawie doktorskiej postawione zostały następujące tezy:

- Dodatki glinokrzemianowe pozwalają podnieść charakterystyczne temperatury przemian fazowych popiołu (AFT) a tym samym pozytywnie wpływają na proces spalania bez negatywnego wpływu na ich późniejsze zagospodarowanie w myśl GOZ.
- Dodatki glinokrzemianowe w postaci haloizytu oraz kaolinu wpływają pozytywnie na zdolność adsorpcji CO₂. Zastosowanie dodatków paliwowych pozwala na osiągnięcie efektu synergii w procesie adsorpcji.
- UPS mogą być rozpatrywane w charakterze ekologicznych i wpisujących się w założenia GOZ adsorbentów CO₂. Istnieje silna korelacja pomiędzy zawartością części palnych, a zdolnością adsorpcji UPS.
- Możliwe jest wytworzenie adsorbentu na bazie popiołu lotnego, który charakteryzuje się wysoką zdolnością adsorpcji CO₂.
- Mielenie popiołów pozwala na waloryzację popiołów poprzez zmianę rozkładu ziarnowego (zmniejszenie średnicy cząstek) przy jednoczesnej redukcji zawartości związków amonowych w popiele.

6. METODOLOGIA BADAŃ

Poniżej opisana została metodologia wykonywania poszczególnych działań związanych bezpośrednio z opisywanymi w rozprawie badaniami naukowymi. Metodologia ta często pokrywa się dla kolejnych obszarów analiz, jednak nie jest stosowana w całości do każdego z badań (np. w przypadku procesu adsorpcji nie były wykonywane analizy temperatur charakterystycznych przemian fazowych popiołu).

6.1. Mieszanie (homogenizacja) próbek

W celu otrzymania wiarygodnych, powtarzalnych wyników, konieczne jest dokładne wymieszanie przygotowanych próbek. Proces mieszania każdorazowo wykonywano wg tej samej procedury, niezależnie od masy i objętości próbki. Odważone w odpowiednim stosunku masowym próbki paliwa oraz addytywu trafiały do jednego dużego woreczka strunowego, w którym następował proces mieszania. Próbkę odważaną była przy użyciu wagi Radwag AS 220.R2 z dokładnością 0,0001 g. Mieszanie to odbywało się ręcznie przez okres ok. 10 minut. Worek strunowy był wypełniony w maksymalnie 50%, a wolna objętość pozwalała na intensyfikację procesu mieszania. Po wymieszaniu próbki trafiały do przechowania (również w woreczkach strunowych, tak aby izolować je od wilgoci i środowiska zewnętrznego) lub bezpośredniego wykorzystania np. spopielenia.

6.2. Spopielenie próbek wykorzystywanych w badaniach

W celu wytworzenia próbki popiołu w warunkach laboratoryjnych konieczne jest spopielenie paliwa w kontrolowanych i ustalonych warunkach. W przypadku próbek paliwa nie zawierających dodatków paliwowych, odmierzona ilość próbki trafiała do piecyka muflowego w celu spopielenia wg opisanej w dalszej części pracy procedury. W przypadku próbek, które zawierały domieszkę dodatku paliwowego w pierwszej kolejności wykonywana była procedura mieszania. Następnie każda z próbek trafiała do pieca muflowego FCF 22HM (Rys. 6.1), gdzie została spopielona zgodnie z normą [138] w końcowej temperaturze 550°C. Następnie próbki, które znajdowały się w piecu w temperaturze 550°C przez ok. 4 godziny pozostawały w nim do wystudzenia i trafiały eksykatora (w woreczkach strunowych).



Rys. 6.1 Piecyk muflowy FCF 22HM

6.3. Mielenie materiałów sypkich za pomocą młynka Hardgrove'a

Proces mielenia pozwala na rozdrobnienie cząstek, a tym samym przesunięcie funkcji rozkładu ziarnowego na wykresie w stronę mniejszych średnic cząstek. W rozprawie opisywane są badania wykorzystujące proces mielenia wykonywany przy użyciu młynka Hardgrove'a. Jest to wolnobieżny młyn kulowy, którego obciążenie (docisk) oraz liczba obrotów mogą zostać dostosowane do potrzeb konkretnego eksperymentu. Jeden obrót wokół własnej osi rozumiany jest jako jeden cykl młynka Hardgrove'a. Opis każdej z próbek poddanych procesowi mielenia zawiera informację o ilości cykli mielenia. Próbką użyta w badaniach powinna mieć masę ok. 50 g. Na Rys. 6.2 znajduje się zdjęcie młynka laboratoryjnego wykorzystywanego w badaniach opisywanych w rozprawie.



Rys. 6.2 Młynek laboratoryjny Hardgrove’a

6.4. Analiza rozkładu ziarnowego

Wielkość cząstki jest jednym z podstawowych parametrów fizycznych opisujących materiały sypkie. W przypadku popiołów to właśnie wielkość cząstek w postaci rozkładu ziarnowego materiału próbki pozwala na właściwą interpretację badań. Analiza rozkładu ziarnowego pozwala określić, jakiej wielkości cząstki znajdują się w masie lub objętości próbki. Wynikiem analizy jest funkcja, która opisuje zależność frakcji nadsitowej (lub podsitowej) od całkowitej masy bądź objętości próbki. Dodatkowo możliwe jest określenie gęstości rozkładu cząstek, która pokazuje ile procent masy (lub objętości) próbki znajduje się w określonym przedziale średnic.

Istnieje wiele sposobów określenia rozkładu ziarnowego próbki, a podstawowym podziałem, który może zostać wprowadzony jest podział ze względu na rodzaj analizy:

masowy lub objętościowy. Ten podział pozwala na dokonanie kolejnego podziału ze względu na mechanizm analizy. W niniejszej rozprawie używane były trzy metody analizy rozkładu ziarnowego cząstek w paliwie i popiele.

Pierwszą z metod jest analiza z wykorzystaniem sit wibracyjnych. Metoda ta pozwala na określenie ilości masy pozostałej na wybranych do analizy sitach. W pracy analizę wykonywano metodą na sucho z użyciem urządzenia LPzE-2e MULTISERW. Po wykonaniu przesiewania próbka pozostała na sicie była ważona z wykorzystaniem wagi Radwag AS 220.R2 z dokładnością 0,0001 g. Masa nadawy to 25 g.

Dwie kolejne metody bazują na pomiarze objętościowym. Pierwsza z nich oparta jest o dyfrakcję laserową i była wykonywana za pomocą urządzeń Malvern Mastersizer 2000 oraz Malvern Mastersizer 3000. Metoda ta polega na analizie światła rozproszonego (z j.ang. Laser Diffraction Analysis, LDA) przez transportowane pneumatycznie (ciśnieniowo) cząstki materiału sypkiego w objętości pomiarowej, a następnie interpretacji wyników przez odpowiednie algorytmy pozwalające uzyskać rozkład ziarnowy w analizowanej próbce. Metoda ta opiera się na normie ISO 13320. Wyniki uzyskane w ten sposób mogą nieznacznie odbiegać od analizy sitowej wykonanej na sicie wibracyjnym m.in. z uwagi na inną interpretację pojęcia wielkości cząstki (średnica zastępcza).

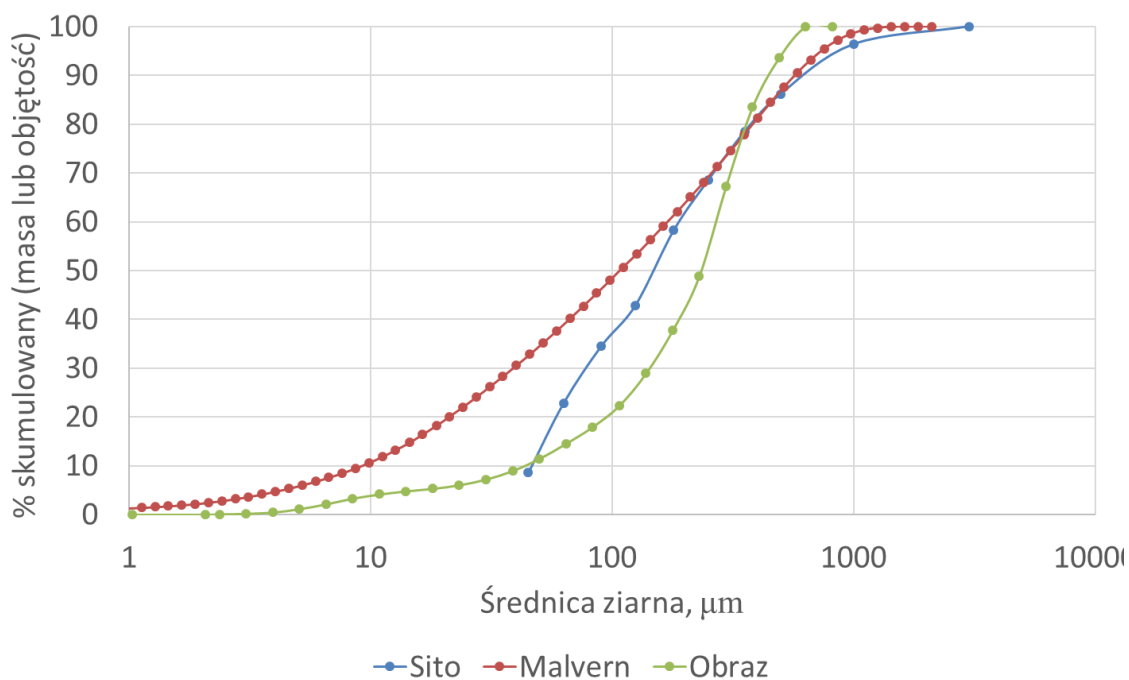
Druga metoda objętościowa oparta jest na analizie obrazu przy użyciu urządzenia Sympatec GmbH QUICPIC [139]. Urządzenie to wykonuje zdjęcia transportowanym pneumatycznie cząstkom, a następnie analizuje ich rozmiar w oparciu o algorytmy zaszyte w oprogramowaniu dostarczone przez producenta. Zaletą tej metody jest równoczesna analiza kształtu cząstki oraz parametrów z nim związanych. Oprogramowanie w oparciu o przeprowadzone pomiary pozwala na wyznaczenie współczynnika proporcji cząstek (z j.ang. aspect ratio), sferyczności, okrągłości oraz wypukłości.

Zaletą metod objętościowych opartych o pomiary automatyczne jest duża dyskretyzacja wyników w porównaniu do analizy sitowej. W przypadku metody laserowej czy optycznej mamy do czynienia z bardzo gęstą siatką pomiarową obejmującą od kilkunastu do kilkudziesięciu przedziałów średnic. Metody sitowe pozwalają na wykorzystanie tylko kilku sit o charakterystycznej wielkości oczka, co sprawia, że liczba wyników, a tym samym rozdzielczość wyników uzyskanych w ten sposób jest wyraźnie mniejsza. Metody sitowe są także bardziej pracochłonne oraz wymagają większej wprawy.

W przypadku popiołów lotnych pochodzenia biomasowego, popiołów powstałych przy spalaniu paliw alternatywnych/odpadowych (RDF), czy też tych pochodzących ze spalania fluidalnego, istnieje problem z aglomerowaniem i zlepianiem się materiału w procesach mielenia i późniejszego przesiewania. Wyniki uzyskane dla sit wibracyjnych na sucho mogą nie oddawać rzeczywistej wielkości ziaren w popiele. Zjawisko to nasila się szczególnie w przypadku bardzo małych cząstek (poniżej 63 μm). Analiza wykonywana na mokro nie stanowi w tym przypadku rozwiązania, gdyż związki zawarte w popiele (najczęściej CaO) potrafią skutecznie zaklejać sita, a co za tym idzie, zaburzać pomiar. Zjawiska to nie występują w przypadku pneumatycznego ciśnieniowego transportu materiału w urządzeniu wykorzystującym dyfrakcję laserową oraz analizę obrazu.

Warto zaznaczyć, że metody te różnią się od siebie nie tylko mechanizmem działania, ale także podstawą fizyczną oraz definicjami mierzonych wielkości. W przypadku analizy sitowej średnicą cząstki pozostaje jej największy liniowy wymiar, który decyduje czy zmieści się ona w przerwie na sicie. Należy pamiętać bowiem, że w rzeczywistości cząstki popiołu nie mają kształtu kulistego, a nazwa średnica jest tylko i wyłącznie nazwą umowną. W celu obliczenia umownej, zastępczej średnicy, wprowadzone zostało pojęcie średnicy ekwiwalentnej. W nauce pojawiają się różne matematyczne metody wyznaczania średnicy bazujące na jej objętości, polu powierzchni rzutu, obwodzie itp. W zależności od użytego algorytmu średnica ta będzie przyjmowała inną wartość. W przypadku dwóch opisywanych metod objętościowych średnicą cząstki pozostaje tzw. średnica ekwiwalentna, która jest reprezentacją i interpretacją matematyczną cząstki o objętości równej objętości kuli. Każda z metod daje zatem inne wyniki, których nie należy ze sobą bezpośrednio porównywać. Z uwagi na ten fakt, analizy rozkładu ziarnowego wykonywane w ramach pozyskania wyników do konkretnych badań np. procesu adsorpcji, wykonywane były tylko jedną metodą. Dla każdej z próbek określony został rodzaj analizy rozkładu ziarnowego, wg której uzyskane zostały wyniki.

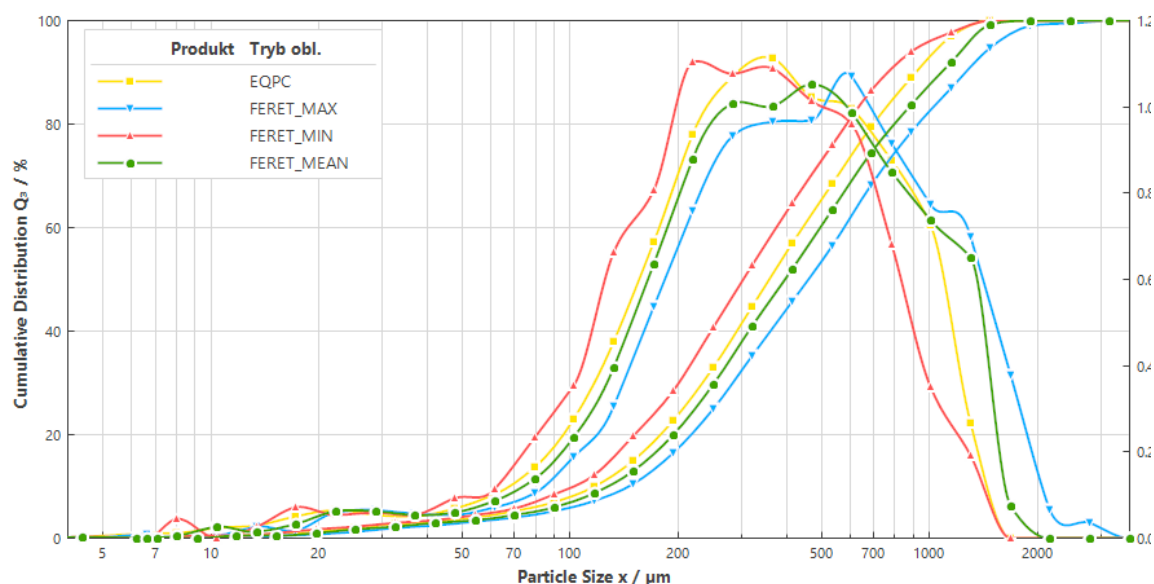
Na Rys. 6.3 znajduje się analiza porównawcza wykonana dla tej samej próbki popiołu. Celem przeprowadzonej analizy było zaprezentowanie różnic wynikających z zastosowanej metody analizy rozkładu ziarnowego. Próbkę popiołu została scharakteryzowana za pomocą trzech niezależnych metod opisanych powyżej.



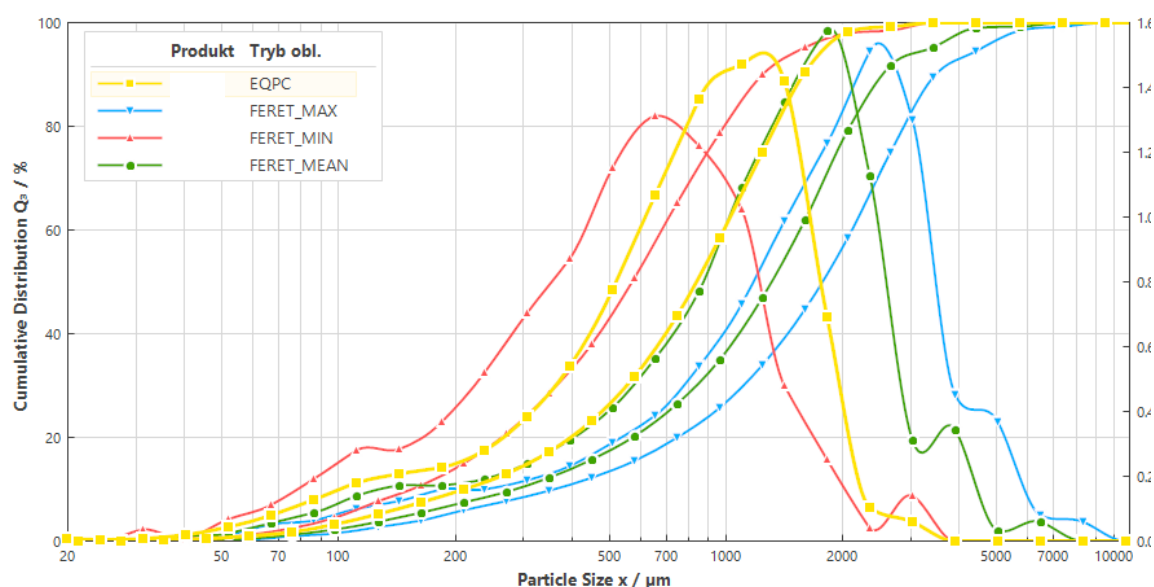
Rys. 6.3 Rozkład skumulowany wielkości cząstek wykonany za pomocą trzech metod

Wyniki pokazują, że występują istotne różnice pomiędzy poszczególnymi metodami. Każda z metod posiada swoje zalety, ale także pewne ograniczenia. Stąd zalecane jest bazowanie na dostępnych normach, a także korzystanie z doświadczenia oraz wiedzy pozwalającej na wybranie odpowiedniej oraz reprezentatywnej metody dla każdego z przypadków.

Na Rys. 6.4 oraz 6.5 przedstawione zostały różnice uzyskane w obrębie jednej metody oraz jednego urządzenia, wynikające z zastosowanej metodologii analizy danych, a w zasadzie z różnej definicji średnicy ziarna. Analiza IA (z j.ang. Image Analysis) bazuje na średnicy ekwiwalentnej – EQPC. Dodatkowo, poniższe wyniki oprócz średnicy EQPC prezentują także średnicę Fereta. Średnice ta bazuje na wymiarze liniowym, który charakteryzuje daną cząsteczkę. Feret Min oznaczać będzie minimalny wymiar liniowy cząstki. Może być ona uznawana za ekwiwalent analizy sitowej, gdyż to właśnie ten minimalny wymiar liniowy może decydować o przejściu przez oczko sita. Feret Max będzie oznaczała największy z liniowych wymiarów, natomiast Feret Mean oznacza ich średnią. Tak szczegółowa analiza jest możliwa z uwagi na zalety metody IA. Przyjęcie kryterium analizy jest kluczowe dla otrzymanych wyników Rys. 6.4 przedstawia analizę popiołu, natomiast Rys. 6.5 jest analizą paliwa (słomy).



Rys. 6.4 Analiza IA popiołu lotnego dla różnych kryteriów definiowania wielkości ziarna



Rys. 6.5 Analiza IA słomy dla różnych kryteriów definiowania wielkości ziarna

Obie analizy (Rys. 6.4 oraz 6.5) pokazują jak ważne jest przyjęcie odpowiedniego kryterium w celu porównania konkretnych wyników. Próbkę popiołu lotnego charakteryzuje się mniejszą zmiennością, a wyniki uzyskane dla różnych kryteriów nie różnią się od siebie znacząco. Wynika to z bardziej regularnych kształtów popiołu, którego ziarna są zbliżone do kształtu kuli. Analiza słomy pozwala wyciągnąć inne wnioski. Z uwagi na nieregularny kształt cząstek, wyniki analizy w znaczący sposób różnią się od siebie. Fakt ten jest związany z kształtem cząstek słomy, który w dużej mierze może zostać przedstawiony w postaci cylindra o małej średnicy oraz dużej wysokości. Tego typu kształt

cząstek paliwa charakteryzuje się dużą różnicą pomiędzy średnicami Feret Min, a Feret Max. Dodatkowo należy pamiętać, że algorytm nie analizuje kształtu 3D cząstki, a jedynie jej rzut na powierzchnię płaską. Niedoskonałość tej metody ma być w tym przypadku kompensowana statystyką. Ilość mierzonych cząstek podczas jednej próby wynosi zazwyczaj ponad $1 \cdot 10^6$.

6.5. Analiza techniczna oraz elementarna paliwa

Paliwa charakteryzują się określonym składem, który wpływa, m.in. na wartość opałową. W celu scharakteryzowania paliw stałych wykonywane są ich analizy. Analizę paliwa możemy podzielić na kilka etapów, z których każdy wykonywany jest wg określonej normy. Podstawowymi wskaźnikami są: analiza techniczna (zawartość części lotnych, popiołu, wilgoci), analiza elementarna (skład pierwiastkowy) oraz analiza kalorymetryczna (wartość opałowa, ciepło spalania). Badania paliwa pozwalające na jego charakterystykę wykonane zostały w oparciu o normy [53, 138 – 144].

6.6. Analiza składu tlenkowego popiołów

Analiza składu tlenkowego mieszaniny substancji jaką jest popiół pozwala na określenie zawartości substancji mineralnych w popiele w przeliczeniu na tlenki, które tworzą dane związki. Badania składu tlenkowego wykonywane były w akredytowanym laboratorium Energopomiar Sp. z o.o. zgodnie z procedurą IB_TL_21_07 z dn. 28.05.2013 opartą o metodę emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES).

6.7. Analiza charakterystycznych temperatur przemian fazowych popiołu (AFT)

Materia może pozostawać w jednym z trzech stanów skupienia. uzależnionych od parametrów termodynamicznych tj. temperatury i ciśnienia. Również popioły, jako mieszaniny związków chemicznych mogą pozostawać w jednym z trzech stanów skupienia. W temperaturze otoczenia pozostają one ciałem stałym, a temperatura przemiany fazowej z fazy stałej w ciekłą (proces topnienia) znajduje się w przedziale temperatur, który może występować podczas procesu spalania. Im wyższa temperatura topnienia tym lepiej dla kotła i urządzeń pomocniczych. Popiół o niskiej temperaturze topnienia pozostaje niebezpieczny z uwagi na możliwość oblepiania powierzchni ogrzewanych kotła czy tworzenia aglomeratów. Analiza charakterystycznych temperatur

topnienia popiołu (z j.ang. Ash Fusion Temperatures, AFT) pozwala na określenie czterech charakterystycznych temperatur zgodnie z normą [145]:

- SST – z ang. Softening Start Temperature, temperatura początku procesu kurczenia. Temperatura, w której kształt próbki stanowi 95% oryginalnego kształtu próbki w temperaturze 550°C. Jest to bardzo istotna temperatura z punktu widzenia procesu zanieczyszczania powierzchni ogrzewalnych, gdyż określa ona ryzyko oblepiania tych właśnie powierzchni cząstkami popiołu.
- DT – z ang. Deformation Temperature, temperatura początku deformacji próbki popiołu. Temperatura, w której następuje zaokrąglenie się wierzchołka próbki.
- HT – z ang. Hemispherical Temperature, temperatura półkuli. To temperatura, w której próbka przyjmuje kształt półkuli: wysokość wynosi połowę długości podstawy stożka, w który uformowana jest próbka.
- FT – z ang. Fusion Temperature, temperatura płynięcia. Temperatura, w której próbka „rozlewa się”, wyznaczana jako połowa wysokości uzyskanej dla HT. Jest to temperatura, w której popiół wykazuje podobne właściwości do cieczy.

Badania temperatury topliwości popiołu zostały wykonane w akredytowanym laboratorium Energopomiar Sp. z o.o.

6.8. Analiza procesu adsorpcji gazu

Badania zdolności adsorpcyjnej wymagają odpowiedniego przygotowania próbek badawczych.

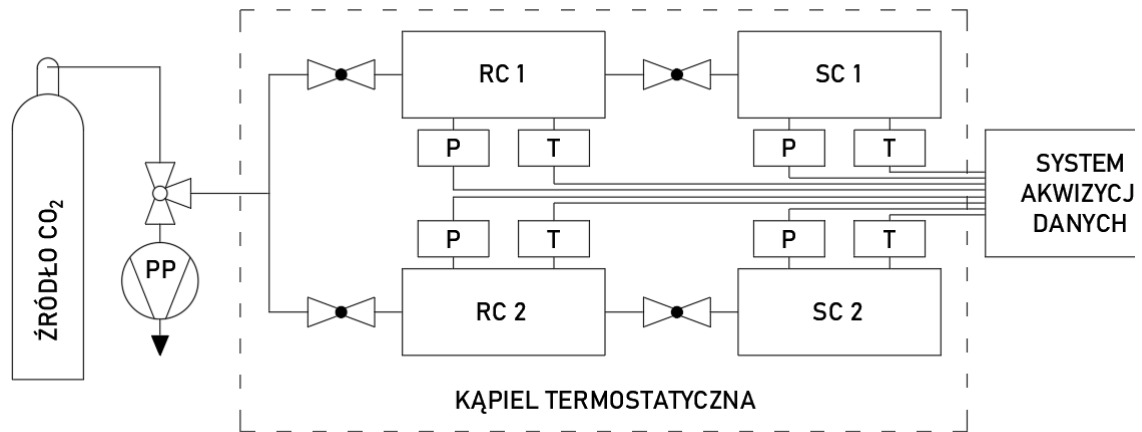
W pierwszej kolejności próbki zostały wymieszane i spopielone zgodnie z metodologią opisaną w rozprawie. Tak przygotowane próbki popiołu wykorzystywane były na stanowisku adsorpcji ciśnieniowej. Zgodnie z Rys. 6.1 stanowisko do analizy adsorpcji składa się z dwóch niezależnych torów pomiarowych, w których w tym samym czasie możliwe jest wykonywanie pomiarów adsorpcji dwóch różnych materiałów sypkich przy użyciu tego samego typu gazu (adsorbentu), np. CO₂. Każdy z torów pomiarowych składa się z 3 objętości oddzielonych od siebie zaworami. Pierwszą z objętości stanowi objętość wspólna dla obu torów pomiarowych, która znajduje się pomiędzy zaworami. Jest to objętość, do której następuje przyłączenie źródła gazu lub próżni – jest to jedyna objętość mogąca wymieniać masę ze środowiskiem zewnętrznym i pozostaje nieistotna z punktu widzenia obliczeń adsorpcji. Drugą z objętości stanowi objętość referencyjna (z j.ang. tzw. Reference Cell, nazywana w skrócie w dalszej części akronimem RC), która charakteryzuje

się znaną objętością, dzięki czemu pozwala na obliczenie ilości gazu doprowadzonego do układu przy jego znanych parametrach (ciśnienie, temperatura). Ostatnią objętością jest objętość próbki (z j.ang. tzw. Sample Cell, nazywana w dalszej części akronimem SC), w skład której wchodzi odcinek przewodu pomiędzy zaworem, a objętością zbiornika oraz zbiornik, w którym znajduje się materiał sypki poddawany analizie sorpcji.

W objętości referencyjnej (RC) oraz w objętości, w której znajdowała się próbka (SC), umieszczone zostały przetworniki ciśnienia KELLER-DRUCK X33 o klasie 0,05% w pełnym zakresie pomiarowym, wyposażone w kompensację temperaturową. Przetworniki ciśnienia podłączone były do systemu akwizycji danych, który rejestrował pomiary co 5 sekund z dokładnością do 0,001 bar. Cały układ znajdował się w kąpeli wodnej wyposażonej w grzałkę oraz pompkę wody, dzięki czemu możliwe było utrzymanie stałej temperatury pomiaru oraz izolacja termiczna układu od środowiska zewnętrznego. Kąpiel wodna pozwala także wyeliminować wycieki, gdyż możliwa jest wczesna identyfikacja uciekających pęcherzyków gazu i wyeliminowanie wycieków na etapie kalibracji układu pomiarowego. Dzięki stałej temperaturze kąpeli wodnej, zakładamy, że cały proces przebiega izotermicznie. W objętościach RC oraz SC prowadzony był dodatkowy pomiar temperatury, którego celem była kontrola uzyskania warunków ustalonych pomiaru, a tym samym zapewnienia izotermiczności całego procesu.

Do zwymiarowania tzw. pustej objętości (z j.ang. Void Volume, nazywana w skrócie w dalszej części VV) służył hel. Hel jest gazem obojętnym, dzięki czemu doskonale nadaje się do tych celów. Pusta objętość (VV) jest objętością SC pomniejszoną o objętość zajmowaną przez analizowany materiał sypki znajdujący się w objętości pomiarowej. Obliczenie tej objętości pozwalało na całkowite zwymiarowanie układu, co stanowi podstawę pomiarów adsorpcji gazu. Stanowisko było także wyposażone w pompę próżniową, przy pomocy której usuwany był z układu pomiarowego gaz. Odbywało się to po zakończeniu serii pomiarowej. Dodatkowym zadaniem pompy próżniowej było wytworzenie próżni przed rozpoczęciem serii pomiarowej celem usunięcia z układu powietrza (zawiera ono pierwiastki aktywne, np. tlen), które mogłoby wpływać niekorzystnie na sam proces adsorpcji, a także zmieniać gęstość gazu w zależności od temperatury. W przypadku jednoskładnikowego gazu – helu, możliwe było obliczenie objętości w zależności od parametrów termodynamicznych stanu w oparciu o model rzeczywisty helu [146].

Zarówno przetworniki ciśnienia, jak i przetworniki temperatury podpięte były do miernika prezentującego ich wartości w czasie rzeczywistym oraz do systemu archiwizacji danych. Poniżej znajdują się zdjęcia stanowiska pomiarowego (Rys. 6.7) oraz jego schemat (Rys 6.6):

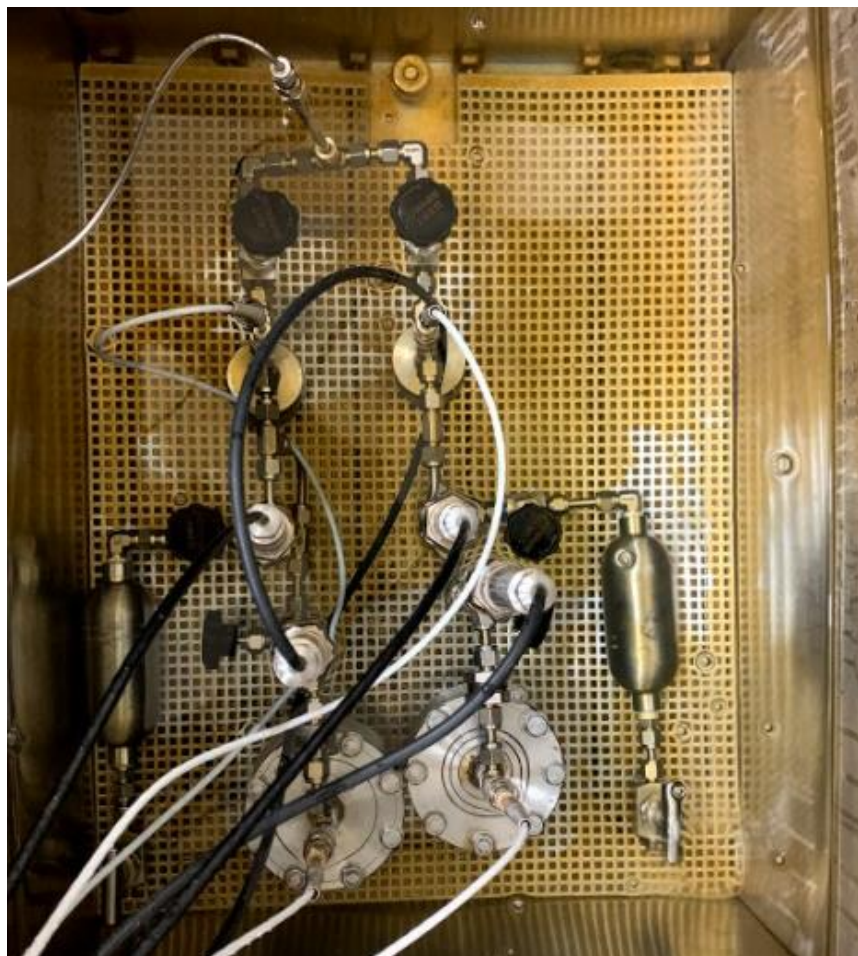


Rys. 6.6 Schemat stanowiska pomiarowego

(a)



(b)



Rys. 6.7 Zdjęcia stanowiska pomiarowego procesu sorpcji poza kąpielą wodną (a) oraz w kąpielii wodnej termostatycznej (b)

Odważone próbki zostały umieszczone w objętościach pomiarowych, a cały układ po zmontowaniu i uszczelnieniu został umieszczony w kąpielii wodnej o stałej temperaturze. Układ został wprowadzony w nadciśnienie (wyższe od ciśnienia pomiarowego) celem diagnozy i wyeliminowania ewentualnych nieszczelności. Następnym krokiem było usunięcie z układu całkowitej ilości gazu, a tym samym wprowadzenie go w stan bliski próżni (pompa próżniowa pozwala na uzyskanie podciśnienia rzędu 0,003 mbar). Na tym etapie następowała kolejna kontrola szczelności układu, a warunkiem było utrzymanie się niezmiennego podciśnienia.

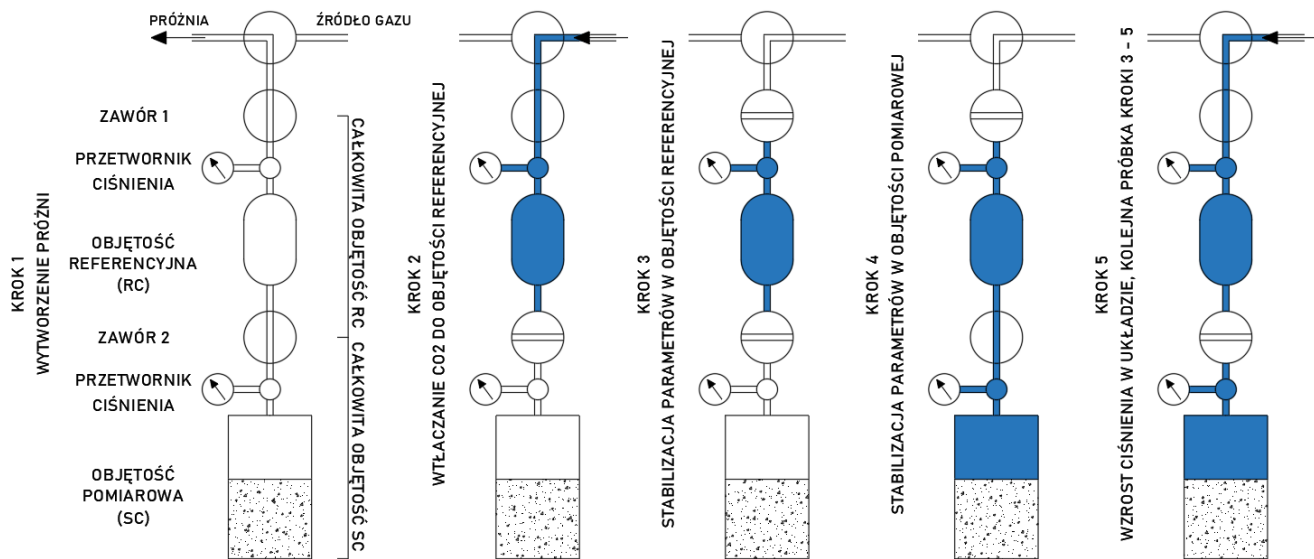
Do tak przygotowanej objętości referencyjnej (RC) z odciętą zaworem objętością pomiarową (SC) wtłaczany był hel, który po ustabilizowaniu swoich parametrów i przy znanej objętości celki referencyjnej pozwalał na obliczenie wtłoczonej ilości gazu. Następnie zawór pomiędzy celką pomiarową (SC) a referencyjną (RC) był otwierany, hel zgromadzony w objętości referencyjnej wypełniał cały układ, a na podstawie spadku

ciśnienia możliwe było określenie objętości celki pomiarowej SC. W celu dokładnego wyznaczenia objętości celki pomiarowej powyższy algorytm był powtarzany 4 krotnie. W każdym z kroków objętość pomiarowa była odcinana zaworem, do objętości referencyjnej wtłaczana była dodatkowa ilość helu podnosząca ciśnienie w całym układzie, a następnie otwierany był zawór pomiędzy obiema objętościami. Z każdego kroku pomiarowego wyznaczana była objętość celki pomiarowej z wykorzystaniem równania gazu rzeczywistego wg przytaczanego modelu. Objętość pomiarowa wyznaczana była jako średnia arytmetyczna wszystkich 4 pomiarów.

Po zwymiarowaniu układu wg procedury opisanej powyżej, w układzie po raz kolejny wytworzona została próżnia. Do tak przygotowanego układu przy odciętej zaworem objętości SC wtłaczany był dwutlenek węgla, a następnie po ustabilizowaniu się jego parametrów (ciśnienie, temperatura) otwierany był zawór pomiędzy obiema objętościami. Otwarcie zaworu powodowało spadek ciśnienia w całym układzie i rozpoczynało tym samym proces adsorpcji dwutlenku węgla przez materiał sypki poddawany eksperymentowi. Spadek ciśnienia w układzie postępował w czasie dzięki czemu możliwe było wyznaczenie kinetyki procesu adsorpcji. Z uwagi na swój charakter największa dynamika procesu sorpcji przypada na pierwsze sekundy lub minuty otwarcia zaworu. W dalszej części następuje stabilizacja, a proces adsorpcji znacznie zwalnia. Na podstawie obserwacji, ewentualnego przeznaczenia procesu, a także krzywych kinetyki sorpcji zdecydowano, że czas pomiaru od momentu otwarcia zaworu do osiągnięcia równowagi fazowej będzie wynosił 1 godzinę. Po tym czasie spadek ciśnienia w czasie jest praktycznie niezauważalny. Po tym czasie wzrasta także ryzyko ingerencji innych procesów na spadek ciśnienia, np. absorpcji oraz niezauważalnych dla ludzkiego nieszczelności.

Opisana powyżej procedura pomiarowa była powtarzana 6 lub 7 krotnie dla każdej próbki (w zależności od próbki) celem uzyskania kilku wartości pomiarowych dla różnych ciśnień. Dzięki temu możliwe było wyznaczenie ilości adsorbowanego dwutlenku węgla w przeliczeniu na 1 g substancji mineralnej w funkcji ciśnienia w stałej temperaturze, a tym samym wyznaczenie izoterm adsorpcji.

Poniżej znajduje się schematyczne przedstawienie poszczególnych kroków pomiarowych (Rys. 6.8):



Rys. 6.8 Schemat procedury pomiarowej adsorpcji CO₂

Objętość celek referencyjnych (RC) została wyznaczona jako parametr konstrukcyjny stanowiska i wynosiła kolejno 151,382 ml oraz 154,039 ml kolejno dla RC1 i RC2. Objętości te zostały wyznaczone po zmontowaniu stanowiska. Po ustabilizowaniu się parametrów w oparciu o ciśnienie, temperaturę oraz współczynnik ściśliwości Z (bezwymiarowy parametr określający odchyłkę gazu rzeczywistego od doskonałego) właściwy dla zastosowanego modelu gazu rzeczywistego [146] wyznaczona została ilość gazu wprowadzonego do układu zgodnie z równaniem (6.1):

$$n_{He} = \frac{p * V_{RC}}{T * MR * Z} \quad (6.1)$$

, gdzie n_{He} [kmol] jest ilością moli helu p [Pa] ciśnieniem, V_{RC} [m³] objętością referencyjną, T [K] temperaturą, MR $\left[\frac{kJ}{kgK}\right]$ uniwersalną stałą gazową, a Z [–] współczynnikiem ściśliwości gazu.

Po ustabilizowaniu się ciśnienia i temperatury następującym po otwarciu zaworu dzielącego objętość pomiarową (SC) oraz objętość referencyjną (RC) obliczona została ilość gazu znajdująca się w objętości pomiarowej jako różnica całkowitej ilości gazu wtłoczonego do układu pomniejszona o ilość, która przy nowej wartości ciśnienia i temperatury wypełnia objętość referencyjną (6.2):

$$n_{He SC} = n_{He} - \frac{p * V_{RC}}{T * MR * Z} \quad (6.2)$$

, gdzie $n_{He\ SC}$ [kmol] jest ilością moli helu w objętości pomiarowej, n_{He} [kmol] jest ilością moli helu, p [Pa] ciśnieniem, V_{RC} [m^3] objętością referencyjną, T [K] temperaturą, MR [$\frac{kJ}{kgK}$] uniwersalną stałą gazową, a Z [–] współczynnikiem ściśliwości gazu.

Dzięki znanej ilości gazu znajdującej się w objętości pomiarowej po wyrównaniu w niej ciśnienia i temperatury możliwe było obliczenie objętości, którą zajmuje gaz, a tym samym wyznaczenie objętości celki pomiarowej, czyli tzw. pustej objętości (VV):

$$V_{VV} = \frac{n_{He\ SC} * MR * T * Z}{p} \quad (6.3)$$

, gdzie $n_{He\ SC}$ [kmol] jest ilością moli helu w objętości pomiarowej, p [Pa] ciśnieniem, V_{VV} [m^3] jest pustą objętością, T [K] temperaturą, MR [$\frac{kJ}{kgK}$] uniwersalną stałą gazową, a Z [–] współczynnikiem ściśliwości gazu.

W przypadku kolejnych cykli pomiarowych, uwzględniona została ilość gazu pozostająca w objętości pomiarowej po zamknięciu zaworu pomiędzy RC i SC. Do układu wtłoczona została dodatkowa ilość gazu, a jego całkowita ilość została obliczona wg równania:

$$n_{He} = n_{He\ SC} + \frac{p * V_{RC}}{T * MR * Z} \quad (6.4)$$

, gdzie $n_{He\ SC}$ [kmol] jest ilością moli helu w objętości pomiarowej, n_{He} [kmol] jest całkowitą ilością moli helu, p [Pa] ciśnieniem, V_{RC} [m^3] objętością referencyjną, T [K] temperaturą, MR [$\frac{kJ}{kgK}$] uniwersalną stałą gazową, a Z [–] współczynnikiem ściśliwości gazu.

Dalsze obliczenia pozostały niezmiennie, pusta objętość (VV) obliczona została zgodnie ze wzorem (6.3). Ostateczna objętość celki pomiarowej została wyznaczona jako średnia arytmetyczna z 4 pomiarów.

Po każdorazowym zwymiarowaniu układu (obliczeniu objętości VV), którego parametry zmieniały się w zależności od rodzaju i ilości adsorbentu, wykonywane były właściwe pomiary zdolności adsorpcji popiołów paleniskowych z wykorzystaniem dwutlenku węgla jako adsorbentu. Gęstość dwutlenku węgla, a co za tym idzie jego ilość została wyznaczona w oparciu o równanie stanu gazu rzeczywistego Span-Wagner [147] w funkcji ciśnienia i temperatury.

Dzięki wyznaczeniu ilości gazu w układzie oraz znanej objętości pomiarowej (VV) możliwe

było, na podstawie spadku ciśnienia, wyznaczenie ilości zaadsorbowanego gazu przez fazę stałą. Ilość zaadsorbowanego gazu została wyznaczona jako różnica całkowitej ilości (masy) gazu w układzie oraz ilości (masy) dwutlenku węgla w stanie gazowym obliczonej na podstawie pomiarów ciśnienia i temperatury po 1 godzinie od otwarcia zaworu:

$$M_{CO_2} = 44,0098 \left[\frac{kg}{kmol} \right] \quad (6.5)$$

$$v_{mol\ CO_2} = \frac{\rho_{CO_2}}{M_{CO_2}} \left[\frac{mmol}{ml} \right] \quad (6.6)$$

Ilość całkowita dwutlenku węgla w układzie:

$$n_{tot\ CO_2} = v_{mol\ CO_2} * V_{RC} [mmol] \quad (6.7)$$

Ilość wolnego dwutlenku węgla:

$$n_{free\ CO_2} = v_{mol\ CO_2} * (V_{RC} + V_{VV}) [mmol] \quad (6.8)$$

Ilość zaadsorbowanego dwutlenku węgla:

$$n_{ad\ CO_2} = n_{tot\ CO_2} - n_{free\ CO_2} [mmol] \quad (6.9)$$

Ilość zaadsorbowanego dwutlenku węgla w odniesieniu do 1g adsorbentu:

$$n_{ad/1g} = \frac{n_{ad\ CO_2}}{m_{próbki}} \left[\frac{mmol}{g} \right] \quad (6.10)$$

, gdzie $n_{tot\ CO_2} [mmol]$ oznacza całkowitą ilość CO_2 w układzie, $n_{free\ CO_2} [mmol]$ oznacza ilość niezaadsorbowanego CO_2 w układzie, $n_{ad} [mmol]$ oznacza ilość zaadsorbowanego CO_2 , $n_{ad/1g} \left[\frac{mmol}{g} \right]$ oznacza ilość zaadsorbowanego CO_2 na każdy 1 gram adsorbentu w układzie, $M_{CO_2} \left[\frac{kg}{kmol} \right]$ jest masą molową, a $v_{mol\ CO_2} \left[\frac{mmol}{ml} \right]$ jest gęstością molową (odwrotność objętości molowej), $\rho_{CO_2} \left[\frac{kg}{m^3} \right]$ oznacza gęstość CO_2 w warunkach pomiarowych, $V_{RC} [m^3]$ objętość referencyjną, $V_{VV} [m^3]$ objętość pustej przestrzeni, a $m_{próbki} [g]$ masę adsorbentu.

Uzyskane w ten sposób wyniki służyły w dalszej części do obliczeń polegających na m.in. modelowaniu matematycznym procesu adsorpcji za pomocą wybranych izoterm adsorpcji.

6.9. Analiza elektronowym mikroskopem skaningowym (SEM)

Badania morfologii powierzchni próbek wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Zeiss Supra 35 (Rys. 6.9), który został wyposażony w system analizy składu chemicznego i fazowego EDS, WDS, EBSD – TRIDENT XM4 firmy EDAX. Spektroskopia energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego (EDS) umożliwiła

analizę składu chemicznego zarówno w mikroobszarach badanych próbek jak również analizę rozkładu pierwiastków w stosunkowo szerszych obszarach.



Rys. 6.9 Mikroskop SEM Zeiss Supra 35.

6.10. Analiza zawartości części palnych

Bardzo ważnym parametrem charakteryzującym UPS jest zawartość części palnych (strata prażenia, z j.ang. Loss On Ignition, LOI). Parametr ten opisuje masową zawartość części palnych w popiele i może być wskaźnikiem procesu spalania. Im niższa zawartość LOI w popiele tym lepsze wykorzystanie energii chemicznej zawartej w paliwie, a tym samym mniejsza strata paleniskowa, która wynika z entalpii chemicznej cząstek popiołu. Oznaczenie zawartości części palnych w popiele odbywa się zgodnie z normą [148].

7. WPLYW ADDYTYWÓW NA AFT ORAZ SKŁAD POPIOŁU

7.1. Wstęp

Dodatki paliwowe są modyfikatorami procesu spalania, które wpływają nie tylko na sam proces, ale także na jego produkty końcowe czyli UPS. W rozdziałach 4.1.3 oraz 4.1.4 opisane zostały dwa dodatki paliwowe, które były stosowane podczas badań: kaolin oraz haloizyt. Badania prowadzone w Zespole Kotłów i Wytwornic Pary, a także w innych ośrodkach badawczych na świecie, wskazują na liczne korzyści wynikające z zastosowania dodatków glinokrzemianowych [127, 149]. Pozwalają one na optymalizację procesu spalania, redukcję czynników ryzyka tj. zanieczyszczania powierzchni ogrzewalnych kotła, a także pozytywnie wpływają na skład UPS. Głównym obiektem badań pozostawał do tej pory haloizyt, który jest relatywnie rzadziej spotykaną kopaliną niż kaolin. Jednym z celów przeprowadzonych badań jest porównanie tych dwóch glinokrzemianów z tej samej grupy.

7.2. Zanieczyszczenie powierzchni ogrzewanych kotła oraz charakterystyczne temperatury przemian fazowych popiołu (AFT)

Dodatki w postaci glinokrzemianów mogą w pozytywny sposób wpływać np. na zanieczyszczenia powierzchni ogrzewalnych kotła. Powierzchnie wymiany ciepła w kotle narażone są na zanieczyszczenia, które często wywołują także zjawiska korozyjne. Kolejnym zagrożeniem jest tworzenie się aglomeratów, które skutecznie ograniczają wymianę ciepła pomiędzy gazami spalinowymi a czynnikiem obiegowym. Zjawiska te obniżają sprawność energetyczną kotła, a także mogą prowadzić do awarii oraz skrócenia okresu eksploatacji. Kluczową rolę odgrywa w tym przypadku popiół, który stanowi pozostałość mineralną po procesie spalania paliwa. Jest on odpowiedzialny za niepożądane zjawiska występujące głównie w rejonach najwyższych temperatur: komora paleniskowa, pierwsze stopnie przegrzewacza pary. Zróżnicowana temperatura oraz warunki panujące w różnych punktach kotła sprawiają, że skład i morfologia osadów pobranych z pierwszego stopnia przegrzewacza, czy ekranów komory paleniskowej, może być znacząco różna, niż w przypadku popiołów pobieranych, np. z filtra workowego czy elektrofiltra [150].

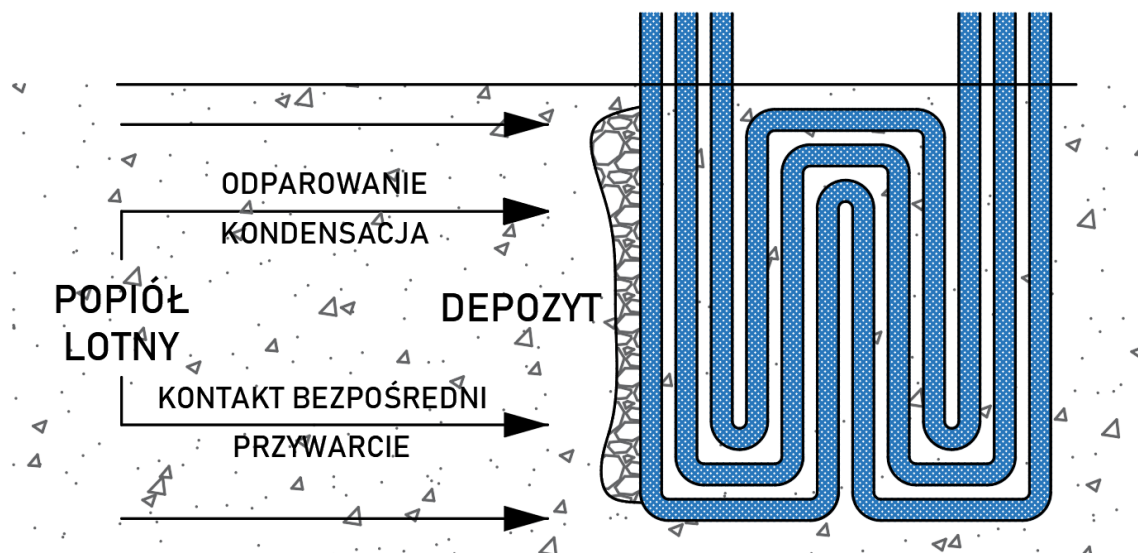
Za zjawisko osadzania się produktów spalania odpowiedzialna jest w głównej mierze niska temperatura topnienia związków zawartych w popiele. Zjawisko to może zachodzić w dwojaki sposób, a mechanizmem, który je napędza jest różnica temperatur pomiędzy temperaturą gazów spalinowych (w tym także temperaturą popiołu lotnego), a temperaturą elementów stanowiących przeponę pomiędzy gazami spalinowymi, a medium roboczym.

W przypadku kotłów energetycznych jest to stal w postaci pęczków rur lub ekranów szczelnych wykonanych w technologii rura-płetwa. Wyróżniamy różne mechanizmy tworzenia się osadów popiołowych.

Pierwszą z możliwości stanowi całkowite odparowanie związku o niskiej temperaturze wrzenia oraz jego kondensacja na powierzchni o temperaturze niższej od temperatury kondensacji danego związku czy eutektyki. Ma to związek z kondensacją heterogeniczną lub heterogenicznymi reakcjami chemicznymi i dotyczy związków nieorganicznych [128]. Składnikami spalin, które stanowią potencjalny problem są związki oraz eutektyki tworzone przy udziale metali alkalicznych oraz chloru. Przykładami związków, które mogą znajdować się w gazach spalinowych i charakteryzują się niską temperaturą początku topnienia są: ZnCl_2 (283°C), PbCl_2 (489 °C) , FeCl_2 (673 °C), ZnSO_4 (730 °C), KCl (775 °C), NaCl (801 °C), CrCl_2 (821 °C) czy PbCl_2 (884 °C). W przypadku eutektyk, czyli mieszaniny dwóch różnych faz, temperatury te dla wielu związków są jeszcze niższe, co oczywiście stanowi jeszcze większe zagrożenie dla powierzchni ogrzewalnych. Najniższą temperaturą charakteryzują się eutektyki stworzone przy udziale KCl oraz NaCl w połączeniu z ZnCl_2 . Ich temperatura eutektyczna (temperatura krzepnięcia całego roztworu) wynosi kolejno 230°C oraz 262°C. W zasadzie każda eutektyka, w której skład wychodzi KCl oraz NaCl jest potencjalnie niebezpieczna dla kotła i instalacji pomocniczych z punktu widzenia potencjału żużlowania oraz zanieczyszczania powierzchni, co pokazuje negatywny wpływ metali alkalicznych oraz chloru na proces spalania. Ponadto związki te już w temperaturze ok. 500°C są odpowiedzialne za korozję chlorową, która może powodować znaczące uszkodzenia kotła, a także skracać czas jego eksploatacji pomiędzy kolejnymi remontami nawet 10 krotnie [134].

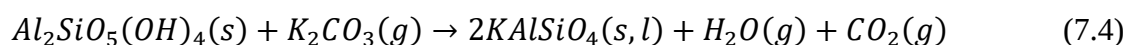
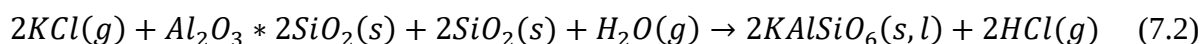
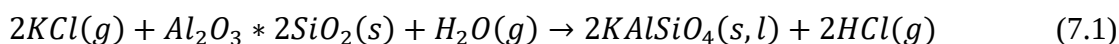
Drugi mechanizm wynika z bezpośredniego bądź też pośredniego kontaktu pomiędzy cząstką popiołu, a powierzchnią ogrzewalną. Cząstki popiołu osadzają się poprzez uderzenia bezwładnościowe wynikające z przepływu spalin. Dodatkowym mechanizmem może być efekt osadzania wirowego wywołowanego przez lokalne spadki ciśnienia, np. zaomywaną przez spaliny rurą. Efekt ten jest potęgowany poprzez mięknięcie bądź płynięcie popiołu, wynikające z niskich temperatur charakterystycznych przemian fazowych popiołu (z j.ang. Ash Fusion Temperatures, AFT). Temperatury te wynikają z zawartości w popiele związków o niskiej temperaturze mięknięcia oraz topnienia, co przekłada się na wysoką zdolność oblepiania powierzchni. Podobnie jak ma to miejsce w przypadku pierwszego z mechanizmów, jeżeli powierzchnia ta charakteryzuje się temperaturą niższą niż

temperatura mięknięcia popiołu (SST, z j.ang. Softening Start Temperature), co zazwyczaj ma miejsce, cząstka ta może przykleić się do powierzchni powodując zjawisko zanieczyszczenia (z j.ang. fouling) oraz tworzenia aglomeratów (z ang. agglomeration). Mechanizmy te zostały przedstawione na Rys. 7.1



Rys. 7.1 Mechanizmy tworzenia osadów popiołowych

Związki glinokrzemianowe stosowane jako dodatki paliwowe pozwalają wpłynąć na charakterystyczne temperatury przemian fazowych popiołu (AFT). Możemy wyróżnić dwa główne mechanizmy wpływu. Główny sposób oddziaływania wynika z reakcji, które zachodzą pomiędzy związkami zawartymi w addytywach, a związkami zawartymi w popiele. Szczególnie istotne są reakcje pomiędzy tymi związkami, które charakteryzują się niskimi temperaturami topnienia oraz parowania. Wynikiem tych reakcji są związki charakteryzujące się wyższą temperaturą przemian fazowych. Pozwala to na ograniczenie intensywności zjawiska zanieczyszczania powierzchni ogrzewalnych oraz tworzenia aglomeratów lub wręcz jego wyeliminowanie. Przykładami takich reakcji są reakcje badanych glinokrzemianów ze związkami metali alkalicznych [128]:



Są to przykładowe reakcje, w wyniku których w miejsce związków o niskich temperaturach przemian fazowych (KCl, K₂SO₄, K₂CO₃) powstają związki o wysokich temperaturach

(powyżej 1500°C). W wyniku tych reakcji powstają kalsilit ($KAlSiO_4$) oraz leucyt ($KAlSiO_6$), które dzięki wysokiej temperaturze topnienia, są bezpieczne dla kotła oraz instalacji pomocniczych. Warto nadmienić, że temperatura spalin na wylocie z komory paleniskowej sięga zazwyczaj 800°C – 900°C. Wartość ta projektowana jest n.in. w odniesieniu do temperatur AFT.

Opisywane zjawiska były obserwowane podczas badań obiektowych przedstawionych w publikacjach [134, 149]. Autorzy przeprowadzili badania wpływu dodatku haloizytu na zanieczyszczanie powierzchni ogrzewalnych kotłów różnej technologii o mocy od kilku do 200 MW. Wyniki pozyskane dla różnych technologii spalania wskazują na pozytywne oddziaływanie haloizytu jako dodatku paliwowego do spalania biomasy agrarnej. Przykładami obiektów energetycznych są kocioł CFB zlokalizowany w Holandii, czy kocioł pyłowy OP-650. Badania wskazują na zmniejszenie emisji pyłów, znaczne zmniejszenie zanieczyszczenia powierzchni ogrzewalnych kotła, redukcję szlakowania oraz poprawę sprawności energetycznej kotła. Dodatkowymi zaletami są poprawa właściwości paliwa przed procesem spalania (redukcja odorów; blokowanie rozwoju pleśni, grzybów i bakterii; redukcja wilgoci oraz ułatwienie procesu rozdrabniania paliwa), a także poprawa właściwości popiołów (większa sypkość, wiązanie metali ciężkich, poprawa składu UPS).

7.3. Cel i zakres badań

Dla wybranych paliw pochodzenia biomasowego wykonane zostały badania charakterystycznych temperatur przemian fazowych popiołu (AFT). Paliwo bez dodatków paliwowych stanowiło poziom odniesienia dla badanych mieszanek paliwa z 2% i 4% (masowo) dodatkiem kaolinu oraz haloizytu. Celem badań było określenie wpływu dodatku paliwowego na charakterystyczne temperatury przemian fazowych popiołu (AFT) oraz skład popiołu.

7.4. Paliwa biomasowe

W badaniach wykorzystano 4 różne paliwa biomasowe:

- biomasa drzewna (D) – mieszanina różnych frakcji pochodzących ze ścinki drzew (ok. 50% zrębki leśnej z igliwiem, 40% zrębki tartacznej oraz 10% kory),
- słoma pszenna (S) – paliwo biomasowe (odpadowa biomasa agrarna) charakteryzujące się wysoką zawartością popiołu oraz metali alkalicznych,

- słoma owsiana (O) – paliwo biomasowe (odpadowa biomasa agrarna) nieznacznie odbiegające swoją charakterystyką od słomy pszennej,
- fusy kawowe (K) – paliwo biomasowe, które można zaliczyć do biomasy odpadowej. Charakteryzuje się wysoką zawartością metali alkalicznych i fosforu.

Dobór próbek podyktowany był potrzebą na przetestowania różnych paliw biomasowych charakteryzujących się odmienną charakterystyką. Biomasa drzewna jest popularnym paliwem o przewidywalnych właściwościach, które jest wykorzystywane na cele energetyczne na całym świecie. Biomasa agrarna w postaci słomy stanowi alternatywę dla biomasy drzewnej ze szczególnym uwzględnieniem rynków lokalnych oraz warunków na terenie Polski. Biomasa odpadowa w postaci fusów kawowych (z j.ang. spent coffee ground) została wybrana z uwagi na odmienną charakterystykę, a także małą liczbę badań wykonanych z jej użyciem. Dodatkowo paliwo to może być wykorzystywane lokalnie w miejscu wytworzenia.

W Tabeli 7.1 przedstawiona została charakterystyka każdego z paliw w postaci analizy technicznej, elementarnej oraz kalorymetrii.

Tabela 7.1 Analiza paliw użytych w badaniach

Nazwa	Symbol	Jednostka	Stan	Paliwo			
				K	O	S	D
Wilgoć całkowita	W_a^r	%	r	1,86	8,8	7,4	12,2
Zawartość popiołu	A^d	%	d	2,2	7,71	8,26	1,12
Ciepło spalania	Q_s^d	kJ/kg	d	21530	18480	18060	20050
Ciepło spalania	Q_s^r	kJ/kg	r	21130	16840	16720	17610
Wartość opałowa	Q_d^d	kJ/kg	d	20040	17260	16790	18700
Wartość opałowa	Q_d^r	kJ/kg	r	19620	15520	15370	16120
Węgiel	C^d	%	d	52,26	46,85	45,6	51,19
Wodór	H^d	%	d	6,89	5,6	5,81	6,21
Azot	N^d	%	d	2,26	0,7	0,43	0,19
Siarka całkowita	S^d	%	d	0,13	0,09	0,07	0,02
Chlor	Cl^d	%	d	0,011	0,182	0,086	0,159
Tlen*	O^d	%	d	38,449	46,578	48,004	42,231

*wartość została obliczona na podstawie dopełnienia do 100%

W Tabeli 7.2 przedstawiona została zawartość popiołu każdej z próbek. Dodatkowo obliczony został udział masowy dodatku w popiele.

Tabela 7.2 Zawartość popiołu oraz udział dodatku w popiele w badanych próbkach

Nazwa próbki	Paliwo	Rodzaj dodatku	Udział masowy dodatku, %	Ilość popiołu, %	Udział masowy dodatku w popiele, %
S	Słoma pszenna	-	-	8,26	-
SH2	Słoma pszenna	Haloizyt	2	10,09	19,81
SH4	Słoma pszenna	Haloizyt	4	11,93	33,53
SK2	Słoma pszenna	Kaolin	2	10,09	19,81
SK4	Słoma pszenna	Kaolin	4	11,93	33,53
O	Słoma owsiana	-	-	7,71	-
OH2	Słoma owsiana	Haloizyt	2	9,556	20,93
OH4	Słoma owsiana	Haloizyt	4	11,402	41,86
OK2	Słoma owsiana	Kaolin	2	9,556	20,93
OK4	Słoma owsiana	Kaolin	4	11,402	41,86
K	Fusy kawowe	-	-	2,2	-
KH2	Fusy kawowe	Haloizyt	2	4,156	48,12
KH4	Fusy kawowe	Haloizyt	4	6,112	65,45
KK2	Fusy kawowe	Kaolin	2	4,156	48,12
KK4	Fusy kawowe	Kaolin	4	6,112	65,45
D	Biomasa drzewna	-	-	1,12	-
DH2	Biomasa drzewna	Haloizyt	2	3,098	64,57
DH4	Biomasa drzewna	Haloizyt	4	5,075	78,81
DK2	Biomasa drzewna	Kaolin	2	3,098	64,57
DK4	Biomasa drzewna	Kaolin	4	5,075	78,81

Wyniki przedstawione w Tabeli 7.1 pokazują bardzo dużą zmienność parametrów paliwa biomasowego. Największe różnice, które w sposób istotny wpływają na proces spalania, wynikają z różnic w zawartości popiołu oraz wilgoci. Należy zwrócić uwagę na fakt, że fusy kawowe (K) zostały poddane procesowi suszenia w celu uniknięcia gnicia i tworzenia się pleśni. W stanie surowym zawartość wilgoci w tym paliwie może sięgać kilkadziesiąt procent, co narzuca konieczność zastosowania procesu suszenia przed procesem spalania. W tym przypadku suszenie to odbywało się w warunkach otoczenia (laboratorium) oraz w suszarce laboratoryjnej. Podobna sytuacja miała miejsce w przypadku biomasy drzewnej (D), która pochodziła bezpośrednio z miejsca ścinki i była przechowywana w warunkach otoczenia. Wilgoć całkowita wyniosła ponad 40%, co również wymusiło konieczność zastosowania procesu suszenia w warunkach otoczenia (laboratorium).

7.5. Stanowisko laboratoryjne oraz próbki

Na Rys. 7.2 przedstawione zostały próbki paliw, które były wykorzystywane w badaniach laboratoryjnych. Próbki te zostały w pierwszej kolejności wymieszane z dodatkami paliwowymi, a następnie spopielone zgodnie z opisaną w rozdziale 6 metodologią. Dla uzyskanych w ten sposób popiołów wykonane zostały badania temperatur charakterystycznych AFT oraz badania składu tlenkowego popiołów.



Słoma „S”



Słoma „O”



Fusy kawowe „K”



Biomasa drzewna „D”

Rys. 7.2 Zdjęcia próbek paliwa przed procesem spalania

Na Rys. 7.3 – 7.6 przedstawione zostały zdjęcia próbek popiołów po procesie spalania w piecu mufowym. Każdy rysunek składa się z obrazu próbki referencyjnej (bez dodatku paliwa) oraz zdjęć czterech próbek paliwa spopielonego z dwoma dodatkami paliwowymi w udziale masowym 2% i 4%.



Próbka S bez dodatków



SH2



SK2



SH4



SK4

Rys. 7.3 Próbki popiołów uzyskane dla paliwa S



Próbka O bez dodatków



OH2



OK2



OH4



OK4

Rys. 7.4 Próbki popiołów uzyskane dla paliwa O



Próbka K bez dodatków



KH2



KK2



KH4



KK4

Rys. 7.5 Próbki popiołów uzyskane dla paliwa K



Próbka D bez dodatków



DH2



DK2



DH4



DK4

Rys. 7.6 Próbkki popiołów uzyskane dla paliwa D

7.5.1. Temperatuty AFT

W Tabeli 7.3. przedstawione zostały wyniki charakterystycznych temperatur przemian fazowych popiołu w atmosferze utleniającej. Analiza próbek została przeprowadzona przez akredytowane laboratorium zgodnie z opisaną wcześniej metodologią.

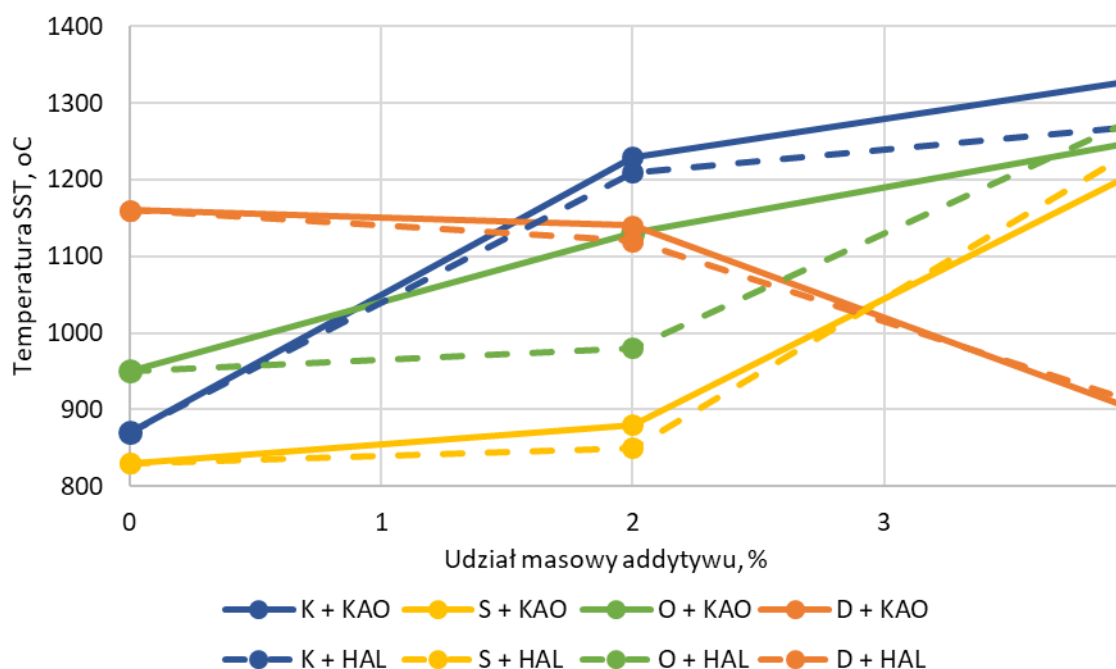
W celu lepszej wizualizacji wyników wartości w Tabeli 7.3 zostały pokolorowane z użyciem skali kolorów: pola czerwone oznaczają wartości najniższe, potencjalnie niebezpieczne, a pola zielone wartości najwyższe, bezpieczne z punktu widzenia pracy kotła (za granicę bezpieczeństwa eksploatacji możemy uznać ok. 1000°C).

Tabela 7.3 Charakterystyczne temperatury przemian fazowych (AFT) badanych próbek

Próbka	K	KH2	KH4	KK2	KK4	S	SH2	SH4	SK2	SK4
SST	870	1210	1270	1230	1330	830	850	1240	880	1210
DT	1240	1380	1400	1470	1390	1010	1210	1280	1230	1270
HT	1500	1420	1420	1500	1420	1260	1320	1330	1330	1380
FT	1500	1430	1430	1500	1480	1330	1370	1440	1390	1440

Próbka	O	OH2	OH4	OK2	OK4	D	DH2	DH4	DK2	DK4
SST	950	980	1280	1130	1250	1160	1120	910	1140	900
DT	1030	1090	1360	1320	1270	1170	1240	1300	1230	1330
HT	1150	1250	1380	1350	1380	1200	1280	1320	1270	1430
FT	1190	1270	1410	1370	1430	1210	1320	1340	1300	1500

Na Rys. 7.7 przedstawiony został wykres temperatur SST w funkcji udziału masowego dodatku paliwowego. Dodatek w postaci kaolinu został przedstawiony linią ciągłą, natomiast haloizyt linią przerywaną.



Rys. 7.7 Temperatury SST w funkcji udziału masowego addytywu

7.6. Wyniki analizy tlenkowej popiołów

Dla opisywanych powyżej próbek wykonane zostały analizy składu tlenkowego popiołów. Analizy te zostały wykonane dla 17 próbek wykonana przez akredytowane laboratorium zgodnie z opisaną wcześniej metodologią. Wyniki zostały znormalizowane do 100% wg wzoru 7.5:

$$SiO_2 + Fe_2O_3 + Al_2O_3 + Mn_3O_4 + TiO_2 + CaO + MgO + SO_3 + P_2O_5 + Na_2O + K_2O + BaO + SrO = 100\% \quad (7.5)$$

W Tabeli 7.4 przedstawione zostały wyniki analizy tlenkowej próbek.

Tabela 7.4 Wyniki analizy tlenkowej badanych próbek

	K	KH2	KH4	KK2	KK4	S	SH2	SH4	SK2	SK4
SiO₂	0,492	19,717	25,864	24,934	35,225	76,072	71,582	66,510	72,922	71,349
Fe₂O₃	0,302	9,198	12,326	0,616	0,795	0,755	3,732	6,457	1,010	0,771
Np₂O₃	0,101	15,042	20,206	18,877	26,872	1,344	6,200	10,523	8,363	12,991
Mn₃O₄	0,212	0,325	0,364	0,111	0,081	0,052	0,122	0,174	0,051	0,041
TiO₂	0,011	1,230	1,657	0,343	0,483	0,103	0,500	0,879	0,214	0,294
CaO	10,919	6,230	4,425	5,845	3,955	8,827	7,872	6,723	7,598	6,353
MgO	13,634	7,765	5,395	7,450	5,123	1,023	0,958	0,889	0,898	0,832
SO₃	3,945	2,734	2,687	3,887	2,234	1,209	0,530	0,644	0,479	0,426
P₂O₅	17,546	9,747	6,739	9,227	6,019	1,509	1,417	1,318	1,265	1,035
Na₂O	1,218	0,569	0,626	0,676	0,332	0,217	0,194	0,123	0,275	0,112
K₂O	51,520	27,340	19,600	27,963	18,820	8,817	6,811	5,680	6,864	5,734
BaO	0,034	0,061	0,071	0,030	0,030	0,031	0,041	0,051	0,031	0,030
SrO	0,067	0,041	0,040	0,040	0,030	0,041	0,041	0,031	0,031	0,030

	O	OH2	OH4	OK2	OK4	D	DH4
SiO₂	33,875	36,972	36,032	38,307	41,387	48,353	46,998
Fe₂O₃	0,520	5,043	8,486	0,680	0,742	9,671	14,161
Np₂O₃	1,062	8,130	14,024	12,357	17,694	2,535	23,397
Mn₃O₄	0,117	0,197	0,256	0,093	0,071	0,834	0,544
TiO₂	0,074	0,715	1,136	0,268	0,346	0,128	1,847
CaO	9,387	7,156	5,947	7,239	5,857	22,786	7,060
MgO	2,602	2,051	1,720	2,049	1,739	2,995	1,170
SO₃	2,411	2,548	2,109	1,843	1,525	0,952	0,452
P₂O₅	7,805	5,872	4,903	5,870	4,739	2,771	1,324
Na₂O	0,839	0,663	0,512	0,834	0,508	1,316	0,472
K₂O	41,202	30,551	24,772	30,378	25,320	7,510	2,463
BaO	0,053	0,062	0,061	0,041	0,041	0,096	0,082
SrO	0,053	0,041	0,041	0,041	0,031	0,053	0,031

7.7. Dyskusja wyników i wnioski

Analiza paliwa przedstawiona w Tabeli 7.1 wskazuje na duże różnice pomiędzy poszczególnymi paliwami, co znajduje swoje odzwierciedlenie w wynikach innych analiz wykonanych w ramach badania wpływu addytywów na paliwa i UPS. Najważniejszymi analizowanymi parametrami są w tym przypadku temperatury przemiany fazowej popiołów, które wpływają w znacznym stopniu na eksploatację kotła oraz urządzeń pomocniczych, a także wpływają na ostateczną formę UPS. W większości przypadków można wskazać jednoznaczny pozytywny wpływ dodatków paliwowych w postaci glinokrzemianów (haloizytu oraz kaolinu) na popiół, który wynika ze wzrostu temperatur AFT. Oba glinokrzemiany wykazują podobny wpływ na temperatury AFT, a różnice w wartościach analogicznych temperatur, które występują w zestawieniu wskazują na wpływ zanieczyszczeń zawartych w haloizycie. Z Rys. 7.7 wynika, że w przypadku niektórych paliw nawet mniejszy udział masowy dodatku powoduje znaczny wzrost temperatury SST (K oraz O z dodatkiem kaolinu), natomiast szczególnie w przypadku słomy (S oraz O z dodatkiem haloizytu) istnieje potrzeba zastosowania większego udziału masowego dodatku glinokrzemianowego. Wynika to z różnic pomiędzy paliwami (skład elementarny, zawartość chloru) oraz dodatkami. W przypadku paliwa S (słoma pszena) dopiero 4% udział masowy dodatku glinokrzemianowego powoduje wzrost temperatury SST powyżej 1000°C. Trudno jest wskazać jednoznacznie bezpieczną granicę temperatury SST, jednak biorąc pod uwagę typowe temperatury na wylocie z komory paleniskowej na poziomie 850 – 900°C, można założyć, że temperatura SST na poziomie 1000°C powinna chronić przed zjawiskami zanieczyszczania powierzchni ogrzewalnych kotła. Słoma owsiana (O) w przypadku 2% udziału masowego haloizytu znajduje się na granicy tej wartości (SST = 980°C). Warto zwrócić uwagę na fakt, że oprócz biomasy drzewnej (D) każde z analizowanych paliw cechuje się stosunkowo niską temperaturą SST (poniżej 900°C). Warto zwrócić uwagę, że pośród paliw biomasowych istnieje wiele paliw, które charakteryzują się niskimi temperaturami AFT, a tym samym stanowią zagrożenie dla kotła i instalacji pomocniczych [30].

Wyjątek w badaniach stanowi przytaczana powyżej biomasa drzewna (D), dla której w wyniku działania dodatków glinokrzemianowych temperatura początku procesu mięknięcia (SST) ulega obniżeniu. Paliwo to stanowi wyjątek pośród innych analizowanych paliw i pokazuje, że trendy i statystyki pozyskane dla konkretnego paliwa i

wynikające z badań eksperymentalnych (szczególnie w przypadku paliw biomasowych) nie powinny być uogólnione na pozostałe paliwa biomasowe. Należy także zwrócić uwagę, że temperatura SST w przypadku próbki D bez dodatków paliwowych znajduje się na poziomie, który wyklucza celowość stosowania dodatku paliwowego z uwagi na ochronę komory paleniskowej czy pierwszych stopni przegrzewacza pary przed spiekaniem i aglomeracją. Należy jednak pamiętać, że dodatek glinokrzemianów może wynikać z innych potrzeb procesowych np. utrzymania złoża cyrkulującego w kotle CFB (kocioł fluidalny, z j.ang. Circulating Fluidized Bed) lub jako dodatek paliwowy w procesie współspalania różnych rodzajów biomasy. Kolejne temperatury charakterystyczne (DT, HT, FT) ulegają nieznacznej poprawie.

Wpływ dodatków paliwowych jest także bardzo dobrze widoczny na Rys. 7.3 – 7.6, na których przedstawione zostały zdjęcia porównawcze popiołu wytworzonego z udziałem addytywów oraz bez dodatków. Zdjęcia przedstawiają różnice, która objawia się w kolorze popiołów uzyskanych w wyniku działania dodatków. W przypadku haloizytu każdorazowo wraz ze zwiększeniem jego udziału kolor popiołu zmienia barwę na ceglano brązowy. Kolor ten wynika np. z zawartości tlenku żelaza. Mechanizm ten działa niezależnie od początkowej barwy popiołu co udowadnia przykład paliwa O na Rys. 7.4. W przypadku kaolinu mamy do czynienia ze zmianą barwy w kierunku szarości, jednak w przypadku każdego z paliw mamy do czynienia z innym stopniem zmiany barwy oraz inną intensywnością. Działanie to ma wpływ na potencjalne zastosowanie popiołu w charakterze barwnika czy też wypełniacza materiałowego. W takim przypadku kolor popiołu odgrywa bardzo duże znaczenie, a modyfikacja dodatkiem paliwowym może odpowiednio zmniejszyć lub zwiększyć zainteresowanie popiołem w kontekście jego zastosowania w tym obszarze.

Oprócz temperatur AFT oraz modyfikacji koloru UPS bardzo istotne są zmiany w składzie tlenkowym popiołów. Analiza przedstawiona w Tabeli 7.4 prezentuje udział związków w przeliczeniu na ich tlenki w analizowanych próbkach. Z uwagi na skład dodatków glinokrzemianowych, w których dominują tlenki krzemu oraz glinu, zauważalny jest wyraźny wzrost udziału tych właśnie tlenków w popiele uzyskanym ze spalania paliwa z dodatkami glinokrzemianowymi. Dodatkowo w przypadku haloizytu istotną rolę pełni zawartość tlenków żelaza oraz tytanu. W szczególności ten drugi ma bardzo pozytywny wpływ na właściwości popiołu, np. w przypadku procesu adsorpcji czy fotokatalizy [151, 152]. Dodatki przyczyniają się także do rozrzedzenia popiołu, dzięki czemu

zmniejszona zostaje zawartość związków potasu i sodu uznawanych za kłopotliwe z punktu widzenia np. eksploatacji kotła. Poszczególne paliwa charakteryzują się bardzo dużą różnorodnością również w obszarze składu pozostałości mineralnej po spalaniu. Paliwo S charakteryzuje się popiołem zbliżonym do składu popiołów węglowych, podczas gdy biomasa K cechuje się bardzo wysoką zawartością potasu oraz fosforu. Takie właściwości sprawiają, że może być ona rozpatrywana w charakterze nawozu naturalnego, co sprzyja możliwości lokalnego zagospodarowania. Wyniki pokazują także jak duże różnice mogą występować wewnątrz konkretnych grup biomasy. Słoma owsiana O charakteryzuje się wysoką zawartością tlenków potasu ($O_{K_2O} = 41,2\%$) w porównaniu do słomy pszennej ($S_{K_2O} = 8,8\%$). Jednocześnie zawiera ona dużo mniejszą ilość krzemionki ($S_{SiO_2} = 76,0\%$, $O_{SiO_2} = 33,9\%$).

Podsumowując, dodatki glinokrzemianowe w przypadku paliw uznawanych za paliwa problematyczne (niskie temperatury AFT) przyczyniają się do zwiększenia tych temperatur, a tym samym do poprawy parametrów eksploatacyjnych kotłów oraz zmniejszenia zanieczyszczenia powierzchni ogrzewanych kotła. W przypadku paliwa o wysokiej początkowej temperaturze SST nastąpiło obniżenie temperatury wraz ze zwiększaniem udziału dodatków paliwowych. Wskazuje to na brak celowości używania tego typu dodatków do procesu spalania, np. biomasy drzewnej. Dodatki paliwowe mają istotny wpływ na inne parametry popiołów, tj. strukturę, kolor czy skład. Są to parametry, które determinują możliwość ponownego zastosowania popiołów w myśl GOZ i należy brać je pod uwagę w przypadku rozważań nad zastosowaniem dodatku paliwowego. Każdy z popiołów jest inny, a jego właściwości różnią się nie tylko ze względu na paliwo, ale i rodzaj instalacji, dodatki procesowe, czy nawet miejsce odbioru popiołu, co determinuje konieczność indywidualnej analizy każdego z przypadków. Opisywana analiza została przeprowadzona w warunkach laboratoryjnych przy bardzo dobrym wymieszaniu paliwa z dodatkiem paliwowym. W przypadku dobierania dawki dodatku paliwowego oraz analizowania potencjalnych skutków jego działania należy wziąć pod uwagę niedoskonałość procesów przemysłowych.

8. WPLYW DODATKÓW PALIWOWYCH NA PROCES ADSORPCJI CO₂

8.1. Wstęp

W związku z bardzo dużym wzrostem stężenia dwutlenku węgla w atmosferze ziemskiej [153, 154], prowadzone są obecnie liczne badania mające na celu opracowanie sprawnej i ekonomicznie opłacalnej metody jego wychwytu. Wspomniany gaz jest bowiem uznawany za jedno ze źródeł wzrostu średniej temperatury na ziemi, czyli tzw. efektu globalnego ocieplenia. Fakt ten jest związany z pochłanianiem promieniowania cieplnego. W ostatnich latach nastąpił szybki rozwój technologii związanych z wychwytem i składowaniem bądź też zagospodarowaniem CO₂, a procesy te znane są pod akronimami CCS (z j,ang. Carbon Capture and Storage – wychwyt oraz składowanie) oraz CCU (z j,ang. Carbon Capture and Utilization – wychwyt oraz zagospodarowanie).

Obecnie stosowane są różne rozwiązania technologiczne bazujące na procesach sorpcji (roztwory wodne związków organicznych oraz nieorganicznych), procesach membranowych, czy procesach kriogenicznych (kondensacja niskotemperaturowa). Wśród nich duży potencjał aplikacyjny wykazują metody adsorpcyjne. Metody te charakteryzują się jednak wysoką energochłonnością stanowiącą ograniczenie w rozwoju tych technologii [155]. W związku z powyższym, trwają obecnie próby optymalizacji procesów wychwytu CO₂, co skłania do poszukiwania efektywnego i taniego adsorbentu, który po okresie eksploatacji można łatwo zutylizować, a nawet użyć ponownie, bądź znaleźć dla niego inne zastosowanie.

8.1.1. Proces adsorpcji

Adsorpcja jest procesem zachodzącym na powierzchni ciała stałego bądź granicy faz, w wyniku którego następują wiązania atomów, cząsteczek lub jonów. Adsorpcja może być procesem fizycznym bądź chemicznym, zachodzącym w wyniku kontaktu pomiędzy fazą ciekłą lub gazową z fazą stałą (istnieje także możliwość adsorpcji zachodzącej pomiędzy dwoma płynami: faza gazowa – faza ciekła lub dwie fazy ciekłe). Adsorpcja jest procesem zachodzącym stosunkowo szybko oraz na ogół odwracalnie, dzięki czemu możliwe jest jej zastosowanie w obszarach, w których proces jest ograniczony czasowo (np. układy przepływowe). Odwrotnością procesu adsorpcji jest proces desorpcji. Adsorbentami nazywane są związki, które dzięki swoim właściwościom wynikającym z morfologii (porowatość, wysoko rozwinięta powierzchnia właściwa) wykazują duże zdolności

adsorpcyjne. Te właśnie parametry są szczególnie istotne dla procesów przemysłowych charakteryzujących się dużą skalą emisji CO₂. Przykładem adsorbentów wykorzystywanych przemysłowo mogą być, np. zeolity, szkielety metaloorganiczne (MOFs), polimery o strukturze mikroporowatej [156]. Analizując potencjalne adsorbenty zwraca się uwagę na ich dostępność (koszt, powszechność), stopień krystaliczności struktury, dostępną powierzchnię adsorpcyjną, możliwość pośredniego wpływu na regulację wielkości i objętości porów (oraz właściwości dostępnej powierzchni właściwej), stabilność mechaniczną i termiczną [157]. Adsorbat jest cieczą lub gazem, która ulega procesowi adsorpcji. W przypadku badań opisywanych w tym rozdziale, rolę adsorbentu pełniły popioły paleniskowe, natomiast dwutlenek węgla jest w tym przypadku adsorbentem.

8.1.2. Modele adsorpcji

W celu opisanego procesu adsorpcji używane są różnego rodzaju modele matematyczne, przy czym, w przypadku modelowania adsorpcji na powierzchni popiołów paleniskowych zakładamy, że wszystkie procesy, które wpływają na spadek ciśnienia objętości kontrolnej wynikają tylko i wyłącznie ze zjawiska adsorpcji – zakładamy tym samym, że w próbie nie zachodzi proces absorpcji (wnikanie fazy gazowej do fazy stałej), który z uwagi na swój charakter wymaga zazwyczaj fazy ciekłej jako absorbentu. Modele uwzględniają silną zależność procesu adsorpcji od temperatury, w której przebiega proces. Przybierają one postać izoterm, co narzuca konieczność wykonywania pomiarów w układzie o stałej temperaturze. Poniżej znajdują się modele, wg których interpretowane były wyniki przeprowadzonych badań laboratoryjnych opisanych w dalszej części rozprawy:

- Model Freundlicha – dwuparametrowy model matematyczny izotermi stworzony w 1859 r. przez Boedekera [158]. W 1909 roku model ten został wypromowany przez niemieckiego chemika Herberta Freundlicha, od którego zyskał późniejszą nazwę. Bazuje on na empirycznej obserwacji i nie posiada dokładnie sprecyzowanych założeń teoretycznych. Izoterma ta jest właściwa dla powierzchni heterogenicznych i zakłada niejednorodność miejsc aktywnych (adsorpcji) i ich energii [159]. Z tego względu model ten może być nieprecyzyjny, zwłaszcza przy wysokich ciśnieniach oraz w szerokim zakresie zmienności ciśnienia. Dzięki swojej prostocie stanowił przez lata prosty i szybki w zastosowaniu, jakościowy wskaźnik adsorpcji.

$$q_{eq} = K_F * p_{eq}^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad 7.1$$

, gdzie $q_{eq} \left[\frac{mmol}{g}\right]$ oznacza ilość zaadsorbowanego gazu w stanie równowagi, $p_{eq} [bar]$ jest ciśnieniem, a $K_F \left[\frac{mmol*bar}{g}\right]$ oraz $n [-]$ są parametrami modelu.

- Model Langmuira – podstawowa izoterma adsorpcji opracowana w 1916 r. przez Irvinga Langmuira, amerykańskiego laureata Nagrody Nobla z 1932 r. Znajduje ona szerokie zastosowanie niezależnie od rodzaju adsorbentów/adsorbatów [160]. Bazuje ona na teorii opisującej tworzenie się na powierzchni tzw. monowarstwy. Zakłada ona, że cząsteczki gazu oddziałują tylko z materiałem stałym (miejscami adsorpcyjnymi, których ilość zależy od dostępnej powierzchni, a co za tym idzie powierzchni właściwej ciała stałego), a nie oddziałują ze sobą wzajemnie. Dzięki temu możliwe jest stworzenie tylko jednej warstwy „oklejającej” adsorbent. Prawdopodobieństwo zaadsorbowania cząstki rośnie wraz z dostępną wolną powierzchnią, która jednocześnie maleje wraz z ilością zaadsorbowanego gazu. Ciśnienie powoduje wzrost ilości kontaktów pomiędzy ciałem stałym, a cząsteczkami gazu, dzięki czemu wpływa na zmniejszenie wolnej powierzchni, a tym samym zwiększenie się ilości zaadsorbowanego gazu [161]. Model ten zakłada także jednakową energię adsorpcji wszystkich cząstek. Jest to jeden z prostszych modeli adsorpcji opisywany równaniem:

$$q_{eq} = \frac{q_l * K_L * p_{eq}}{1 + K_L * p_{eq}} \quad 7.2$$

, gdzie $q_{eq} \left[\frac{mmol}{g}\right]$ oznacza ilość zaadsorbowanego gazu w stanie równowagi, $p_{eq} [bar]$ jest ciśnieniem, a $K_L \left[\frac{1}{bar}\right]$ oraz $q_l \left[\frac{mmol}{g}\right]$ są parametrami modelu.

- Model Temkina – najbardziej zaawansowany z wszystkich analizowanych, dwuparametrowy model izotermy adsorpcji. W przeciwieństwie do modelu Langmuira, model Temkina zakłada, że ciepło adsorpcji wszystkich cząstek w warstwie spada liniowo wraz ze spadkiem wolnej powierzchni [162]. Jest to główna różnica pomiędzy tymi modelami.

$$q_{eq} = \frac{MR * T}{B_T} * \ln(K_T * p_{eq}) \quad 7.3$$

, gdzie $q_{eq} \left[\frac{mmol}{g} \right]$ oznacza ilość zaadsorbowanego gazu w stanie równowagi, $p_{eq} [bar]$ jest ciśnieniem, $MR \left[\frac{kJ}{kg \cdot K} \right]$ jest uniwersalną stałą gazową, a $K_T \left[\frac{1}{bar} \right]$ oraz $B_T \left[\frac{kJ \cdot g}{kg \cdot mmol} \right]$ są parametrami modelu.

Oprócz przytoczonych modeli izoterm istnieje jeszcze wiele innych, które w sposób mniej lub bardziej dokładny (ilość założeń, stopień skomplikowania) opisują proces adsorpcji fazy gazowej na ciele stałym, jakim jest materiał sypki w postaci popiołów lotnych czy żużla. Bardzo częstą sytuacją jest modyfikacja przez naukowców jednego z założeń, tym samym wprowadzanie poprawki do któregoś z modeli, a następnie firmowanie go swoim nazwiskiem. Przykładem może być model Jovanovica, który bazuje na modelu Langmuira, z tą różnicą, że dopuszcza jeszcze oddziaływania mechaniczne (kontakt) pomiędzy adsorbentem, a adsorbentem [163]. Oprócz przytaczanych modeli dwuparametrowych występują także modele izoterm adsorpcji, w których używa się trzech, czterech oraz pięciu parametrów. Wpływa to oczywiście na stopień skomplikowania oraz dokładność funkcji [164].

W niniejszej pracy zdecydowano się na zastosowanie trzech modeli dwuparametrowych o różnym poziomie uproszczenia, w celu weryfikacji ich wpływu na stopień dopasowania do rzeczywistych wartości pomiarowych.

8.2. Popioły w adsorpcji dwutlenku węgla

Jedną z tanich i szeroko dostępnych substancji o bardzo rozwiniętej powierzchni właściwej, są popioły [165 – 171]. Dodatkową korzyścią wynikającą z zastosowania popiołów jest fakt, że nie muszą być one w żaden sposób celowo wytwarzane, a mogą być odbierane od producentów jako produkt uboczny innego procesu. Możliwe jest także wytwarzanie syntetycznych sorbentów na bazie popiołu lotnego. Istnieje możliwość otrzymania, np. stałych sorbentów aminowych na drodze syntezy chemicznej z użyciem popiołu lotnego jako głównego substratu. Otrzymane w ten sposób struktury okazały się dobrymi adsorbentami CO₂ [172].

Możliwości adsorpcji CO₂ z użyciem zeolitów z popiołu lotnego zostały zweryfikowane eksperymentalnie [173]. Zeolity z popiołu lotnego syntetyzowane w różnych warunkach oraz różnymi metodami wykazywały zdolność adsorpcji CO₂ w zakresie 0,24–4,16 mmol/g. Stwierdzono wyraźne podobieństwa pomiędzy dostępnymi na rynku zeolitami

a syntetycznymi zeolitami otrzymanymi z popiołu lotnego, a także w pełni odwracalny (w pewnych warunkach) mechanizm fizysorpcji [174].

Popioły z biomasy, ze względu na skład chemiczny biomasy (lignina, hemiceluloza, białka, lipidy, woda, różne cukry – także proste, skrobia, węglowodory) [175] wykazują duże zróżnicowanie strukturalne. Charakteryzują się także powinowactwem do różnych związków chemicznych, dzięki czemu mogą być modyfikowane różnymi metodami, celem zwiększenia aktywnych miejsc adsorpcji i zwiększenia zdolności adsorpcyjnej i/lub selektywności adsorpcji [176, 178]. Badaniami objęto m.in. zdolności adsorpcyjne: popiołu ze słomy jęczmiennej [179], popiołu lotnego z bagasy [180, 181], popiołu z łusek ryżowych [181], popiołu ze słomy pszennej i ryżowej [182], odpadów drzewnych i słomy [183].

Jedną z możliwości poprawy właściwości sorpcyjnych popiołów pochodzących ze spalania biomasy mogą stanowić glinokrzemiany stosowane w charakterze dodatków przed procesem spalania. Takimi dodatkami są haloizyt oraz kaolin. Dzięki swojemu rozkładowi ziarnowemu, popiół może zapewnić odpowiednio rozwiniętą powierzchnię właściwą, umożliwiającą odpowiednią ekspozycję cząstek haloizytu czy kaolinu, których unikalna nanostruktura pozwala na osiągnięcie pożądanej selektywności w zdefiniowanym układzie procesowym.

Należy również zwrócić uwagę na ważny aspekt ekologiczny związany z możliwością bieżącego wykorzystania popiołu produkowanego w stosunkowo dużych ilościach. Dodatkowo haloizyt oraz kaolin, jako dodatki nanostrukturalne, mogą być dodawane do biomasy przed/podczas procesu spalania, gdzie w warunkach wysokiej temperatury wpływają pozytywnie na sam proces. Działania te zostały opisane we wcześniejszej części rozprawy. Wysoce porowate struktury przestrzenne popiołu z osadzonymi cząsteczkami haloizytu lub kaolinu charakteryzujące się unikalnymi właściwościami adsorpcyjnymi, mogą być stosowane bezpośrednio jako adsorbent.

Łuski ryżowe (wstępnie przetworzone w procesie kalcynacji w temperaturze 600°C w środowisku azotu i pary) wykazały maksymalną zdolność adsorpcji CO₂ na poziomie 0,86 mmol/g [184]. Badania eksperymentalne zdolności adsorpcji CO₂ koncentrowały się zarówno na istotnym wpływie wewnętrznych właściwości strukturalnych (takich jak mikroporowatość, rozwinięcie powierzchnia właściwej), jak i właściwościach chemicznych powierzchni (zwłaszcza chemicznie aktywowanego karbonizatu z łusek ryżowych) [185, 186]. Eksperymenty ze spalaniem otrębów pszennych (biomasy agrarnej) dostarczyły

popioły lotny i denny, które badano w różnych temperaturach pod kątem zdolności adsorpcji CO₂. Popiół denny wykazywał większą maksymalną zdolność adsorpcji – peletyzowany 0,07 mmol CO₂/g, niepeletyzowany 0,06 mmol CO₂/g (25°C). W przypadku popiołu dennego zidentyfikowany został wyłącznie fizyczny charakter adsorpcji, podczas gdy dla popiołu lotnego odnotowano oba mechanizmy fizyczny i chemiczny [177]. Na przykładzie porównania dwóch opisywanych powyżej paliw biomasowych ukazana została zasadność stosowania preprocesingu, który w efekcie końcowym pozwala na uzyskanie dużo wyższych zdolności adsorpcji.

Dodatki paliwowe same w sobie również wykazują zdolności adsorpcyjne CO₂. Jedną z testowanych grup pośród glinokrzemianów były geopolimery. Są to związki amorficzne powstające w temperaturze 30–90°C przy zastosowaniu alkalicznej obróbki wybranych minerałów naturalnych, a także odpadów przemysłowych [187]. Udowodniono eksperymentalnie, że geopolimery zsyntetyzowane na bazie K-krzemianu i metakaolinu [188] wykazują znaczną adsorpcję CO₂ (0,27–0,29 mmol/g) przy stosunkowo wysokiej selektywności biorąc pod uwagę pary adsorbatów CO₂/CH₄ oraz CO₂/N₂. Modyfikowany termicznie (kalcynowany) lub chemicznie (obróbka kwasem) haloizyt, o stosunkowo niskich początkowych zdolnościach adsorpcyjnych, można waloryzować. Charakteryzuje się on dużą szybkością adsorpcji, bowiem 85%–89% pojemności adsorpcji CO₂ osiągane jest w ciągu 7–16 s [189]. Również haloizyt modyfikowany powierzchniowo za pomocą EDTA wykazuje poprawę w kierunku zwiększenia zdolności adsorpcji CO₂, zwłaszcza przy niskim ciśnieniu (do 3 MPa) [190]. W jednej z prac, do wyznaczenia izoterm sorpcji CO₂ (0–1,5 MPa, 313 K) wykorzystano metodę grawimetryczną, uzyskując pojemności adsorpcyjne 0,54–0,63 mmol/g [37]. Inni autorzy publikowali podobne obserwacje. Zbadano także nanorurki haloizytu (HNT – Halloysite Nano Tubes) pod kątem adsorpcji CO₂. Rozważono dwa rodzaje HNT z grupami aminowymi: HNT funkcjonalizowane (3-aminopropylotrietoksylsilanem (APTES) oraz polietylenoiminą (PEI), co pozwoliło uzyskać kolejno 0,15 (APTES-HNT) i 0,21 (PEI-HNT) mmol CO₂ zaadsorbowanego na mmol grupy aminowej. Stwierdzono stabilne warunki pracy adsorbentu po dziesięciu cyklach adsorpcji/desorpcji CO₂, co potwierdza pozytywny wpływ struktury HNT na wychwytywanie CO₂ [191]. Inne badanie na funkcjonalizowanych HNT (PEI) również dostarczyło korzystnych wyników (najwyższa zdolność adsorpcji CO₂ 3,559 mmol/g-PEI, optymalna zdolność adsorpcji 1,245 mmol/g adsorbentu) wraz z wysoką stabilnością

w 80°C, dobrą odwracalnością i stabilnością w cyklicznym trybie adsorpcyjno-regeneracyjnym [192].

Przedstawione powyżej przykłady pokazują, że zasadne jest łączenie unikalnej struktury haloizytu czy kaolinu z popiołami ze spalania biomasy. Taką kombinację można uzyskać już przed procesem energetycznego spalania biomasy, gdzie dodatek glinokrzemianowy poza korzystnym wpływem na proces spalania pozwala na wytworzenie złożonych struktur adsorbentu w wysokiej temperaturze dla wybranej aplikacji docelowej. Niemniej jednak takie układy powinny zostać poddane eksperymentalnej weryfikacji przed praktycznym zastosowaniem. Istnieje konieczność zidentyfikowania możliwości celowego, bezpośredniego lub pośredniego wpływu (rodzaj dodatku, udziału masowego, parametrów procesowych) na powstałą mieszaninę i jej zdolności adsorpcji.

8.3. Cel i zakres badań

W pracy przedstawiono analizę możliwości wykorzystania popiołu ze spalania biomasy wraz z dodatkami paliwowymi, jako potencjalnego adsorbentu do separacji i magazynowania CO₂. Wybrano słomę, ponieważ jest ona odpadem rolniczym powodującym określone trudności podczas procesu spalania, które mogą zostać skorygowane za pomocą dodatków paliwowych. Słoma rolnicza po spaleniu daje popiół o określonych właściwościach i składzie chemicznym, który może stać się w pełni funkcjonalnym i stosunkowo niedrogim, proekologicznym adsorbentem CO₂. Należy podkreślić, że funkcjonalizacja popiołu lotnego (wytworzenie korzystnych technologicznie struktur adsorpcyjnych) zachodzi samoistnie na etapie procesu spalania, a całość koncepcji wpisuje się jednoznacznie w ramy GOZ.

Zastosowanymi dodatkami nanostrukturalnymi były 4 rodzaje glinokrzemianów:

- haloizyt surowy w postaci mielonej kopaliny (HR)
- haloizyt kalcynowany (HK)
- haloizyt suszony (HS)
- kaolin (K)

Dla każdego z dodatków zbadane zostały 2 udziały masowe: 2% i 4%. Próbkę referencyjną stanowiła słoma spopieleną bez dodatków paliwowych. Z uwagi na konieczność wyznaczenia izoterm adsorpcji, które stanowią opis procesu, wszystkie pomiary wykonywane były w stałej temperaturze 30°C w zakresie ciśnienia bezwzględnego od ok. 2

bar do 10 bar (maksymalne nadciśnienie w układzie wynosiło ok. 9 bar). W Tabeli 8.1 przedstawiono opis symboli wykorzystywanych na wykresach odnoszących się do wykorzystywanych próbek:

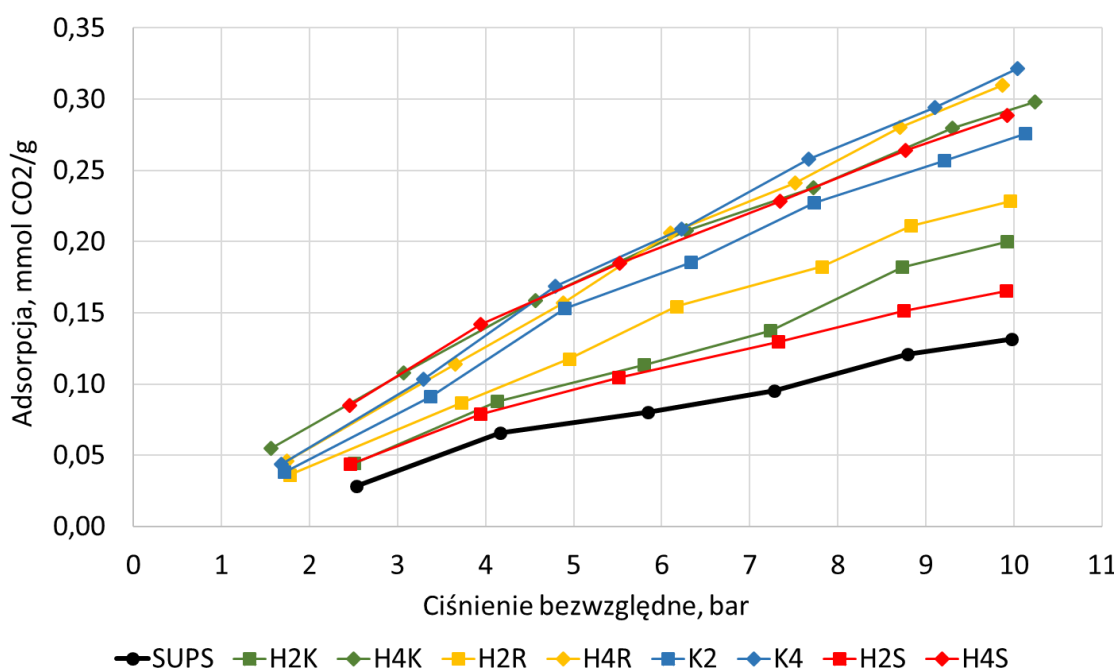
Tabela 8.1 Opis badanych próbek

Nazwa próbki	Symbol próbki
Słoma pszenna – próbka referencyjna	SUPS
Słoma z 2% masowym dodatkiem haloizytu surowego	H2R
Słoma z 4% masowym dodatkiem haloizytu surowego	H4R
Słoma z 2% masowym dodatkiem haloizytu suszonego	H2S
Słoma z 4% masowym dodatkiem haloizytu suszonego	H4S
Słoma z 2% masowym dodatkiem haloizytu kalcynowanego	H2K
Słoma z 4% masowym dodatkiem haloizytu kalcynowanego	H4K
Słoma z 2% masowym dodatkiem kaolinu	K2
Słoma z 4% masowym dodatkiem kaolinu	K4

Badania adsorpcji CO₂ przez opisywane powyżej próbki popiołów zostały wykonane zgodnie z metodologią opisaną wcześniej.

8.4. Wyniki adsorpcji CO₂

Poniżej zaprezentowane zostały wyniki adsorpcji dwutlenku węgla przez poszczególne próbki poddane analizie w układzie adsorpcji ciśnieniowej. Wykres (Rys. 8.1) przedstawia zdolności adsorpcyjne poszczególnych próbek wyrażone w mmol CO₂/g substancji w funkcji ciśnienia całkowitego panującego w układzie.



Rys. 8.1 Wyniki pomiarów adsorpcji CO₂

Kolejne wykresy przedstawiają wyniki adsorpcji CO₂ wraz z dopasowanymi modelami procesu adsorpcji Freundlicha, Langmuira i Temkina. Wykresy te zostały przygotowane na podstawie danych zawartych w Tabeli 8.2, w której przedstawione zostały współczynniki (stałe) każdego z modeli adsorpcji, wraz z odchyleniem standardowym. Modele te zostały obliczone z pomocą oprogramowania – CAVS Adsorption Evaluation [193] stworzonego na Uniwersytecie w Paranie (Kurytyba, Brazylia).

Tabela 8.2 Parametry modeli izoterm adsorpcji

Model	Langmuir			Temkin			Freundlich		
Stała	q_L	K_L	R^2	B_T	K_T	R^2	K_F	n	R^2
Jedn.	mmol/g	1/bar	-	(kJ*g)/(kg*mmol)	1/bar	-	(mmol *bar)/g	-	-
SUPS	1,788	0,0080	0,982	34653,71	0,566	0,975	0,0146	1,040	0,981
H2R	5,037	0,0049	0,995	22284,58	0,665	0,958	0,0242	1,014	0,994
H4R	13,621*	0,0024*	0,995*	16446,3	0,662	0,957	0,0317	0,995	0,995
H2K	1,754	0,0119	0,984	29303,95	0,665	0,997	0,0207	1,038	0,982
H4K	1,153	0,0342	0,999	19228,62	0,834	0,970	0,0430	1,192	0,998
H2S	0,775	0,0275	0,995	29142,6	0,642	0,991	0,0230	1,155	0,993
H4S	1,041	0,0387	0,998	17458,48	0,695	0,989	0,0448	1,225	0,996
K2	2,832	0,0109	0,990	18381,02	0,668	0,972	0,0306	1,040	0,988
K4	47,432*	0,0007*	0,995*	16045,71	0,674	0,966	0,0338	1,016	0,993

* zredukowana ilość punktów pomiarowych

Wyniki, które oznaczone zostały gwiazdką, wymagały zredukowania ilości punktów pomiarowych, z uwagi na problemy z dopasowaniem modelu do wszystkich punktów pomiarowych z narzuconym przez program poziomem ufności. Wynika to z ograniczeń oprogramowania, a może świadczyć gorszym dopasowaniu izotermy adsorpcji danego modelu do zmierzonych wartości.

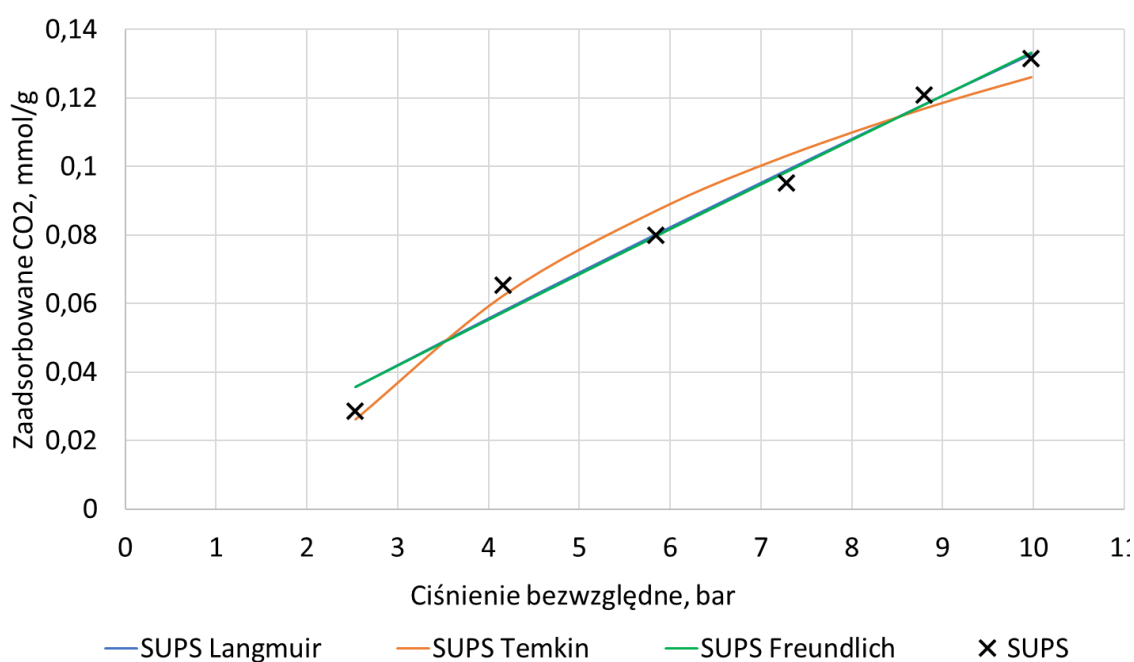
Dodatkowo w Tabeli 8.3 zestawione zostało odchylenie standardowe obliczone dla każdego z modeli i punktów pomiarowych.

Tabela 8.3 Odchylenie standardowe stałych modeli adsorpcji

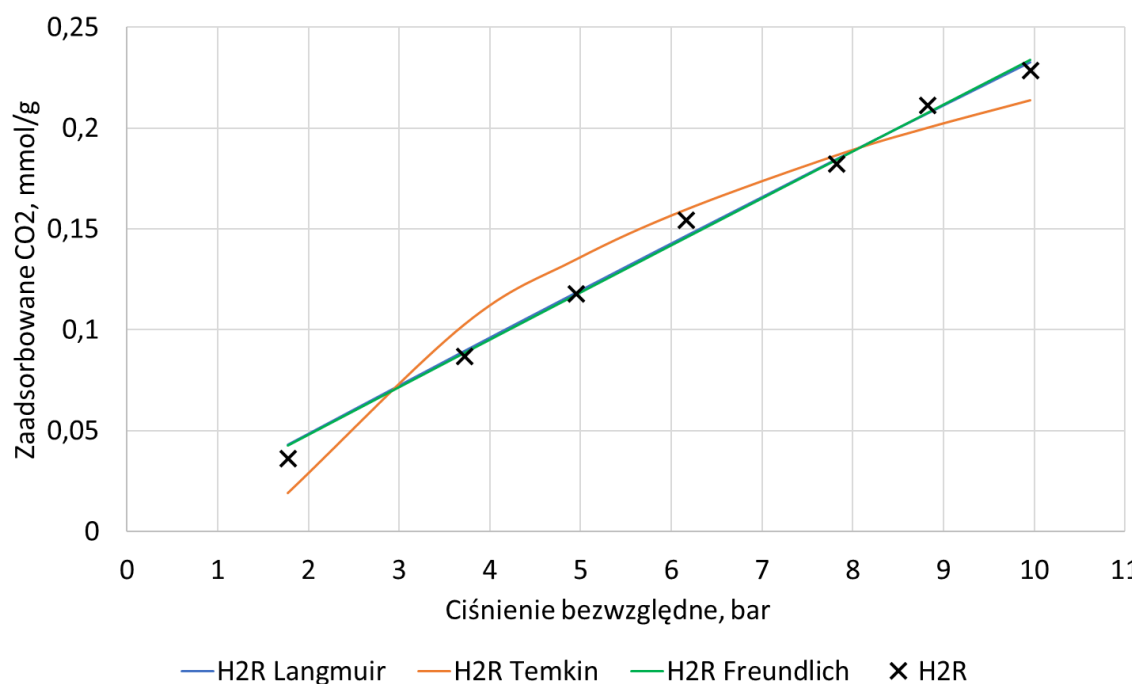
Model	Langmuir		Temkin		Freundlich	
Stala	q_L	K_L	B_T	K_T	K_F	n
Jedn.	mmol/g	1/bar	(kJ g)/ (kg mmol)	1/bar	mmol *bar/g	-
SUPS	3,004	0,0144	2750,991	0,0577	0,00256	0,0914
H2R	7,197	0,0072	2094,607	0,0875	0,00224	0,0459
H4R	48,84	0,0088	1567,704	0,087	0,00281	0,0427

H2K	3,35	0,0243	1074,89	0,0288	0,00406	0,119
H4K	0,107	0,004	1512,243	0,1044	0,00254	0,0404
H2S	0,19	0,0082	1365,782	0,0416	0,00214	0,0604
H4S	0,109	0,0052	899,78	0,0522	0,00285	0,0466
K2	2,615	0,011	1390,547	0,0709	0,00416	0,0702
K4	671,371	0,0099	1352,218	0,0795	0,00353	0,0517

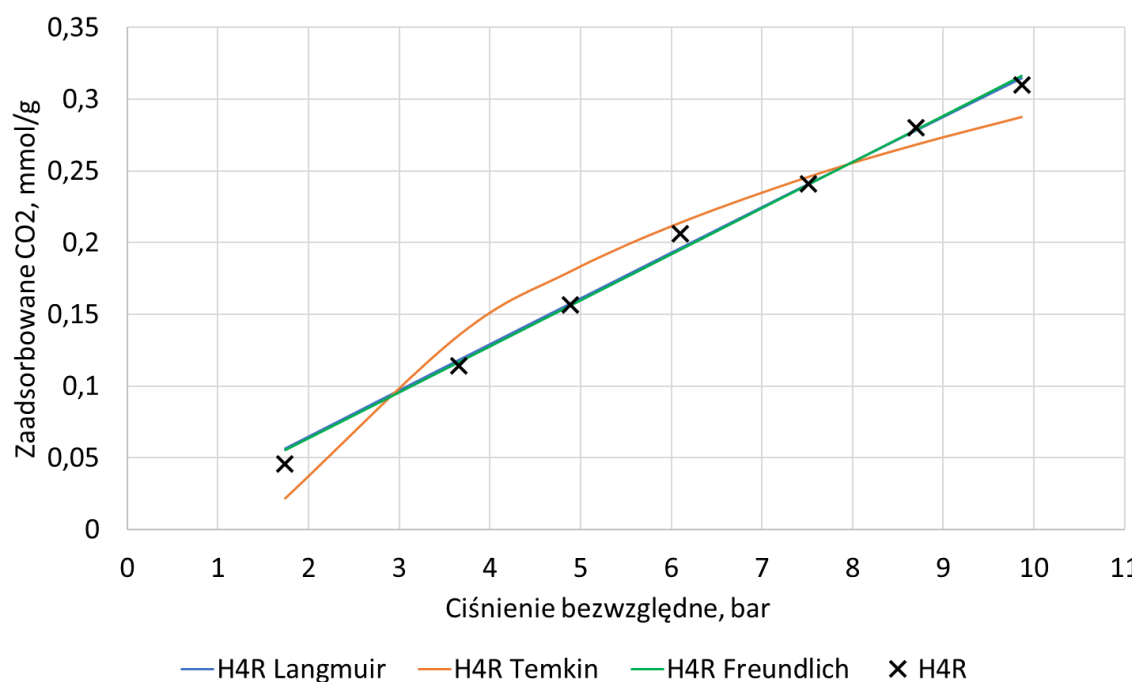
Wykresy (Rys. 8.2 – 8.10) przygotowane dla każdej z próbek przedstawiają przebiegi funkcji obliczone w oparciu o konkretne modele procesu adsorpcji (linia niebieska – model Langmuir’a, linia pomarańczowa – model Temkina, linia zielona – model Freundlicha).



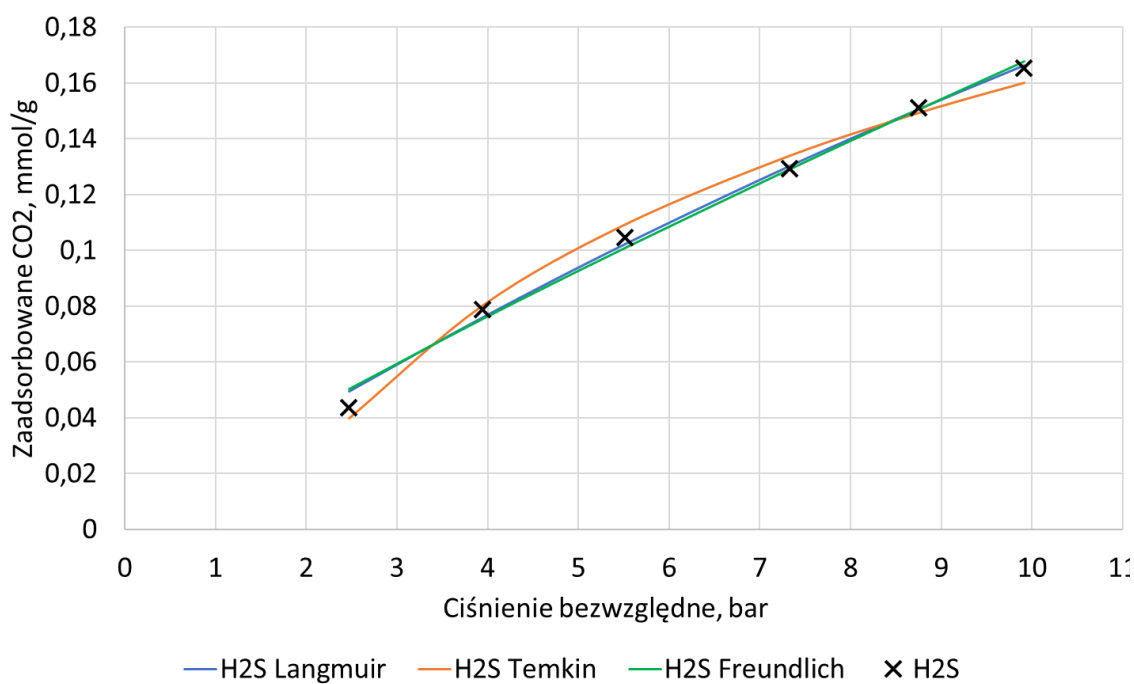
Rys. 8.2 Wykres wartości pomiarowych oraz modeli procesu adsorpcji CO₂ w funkcji ciśnienia bezwzględnego próbki SUPS



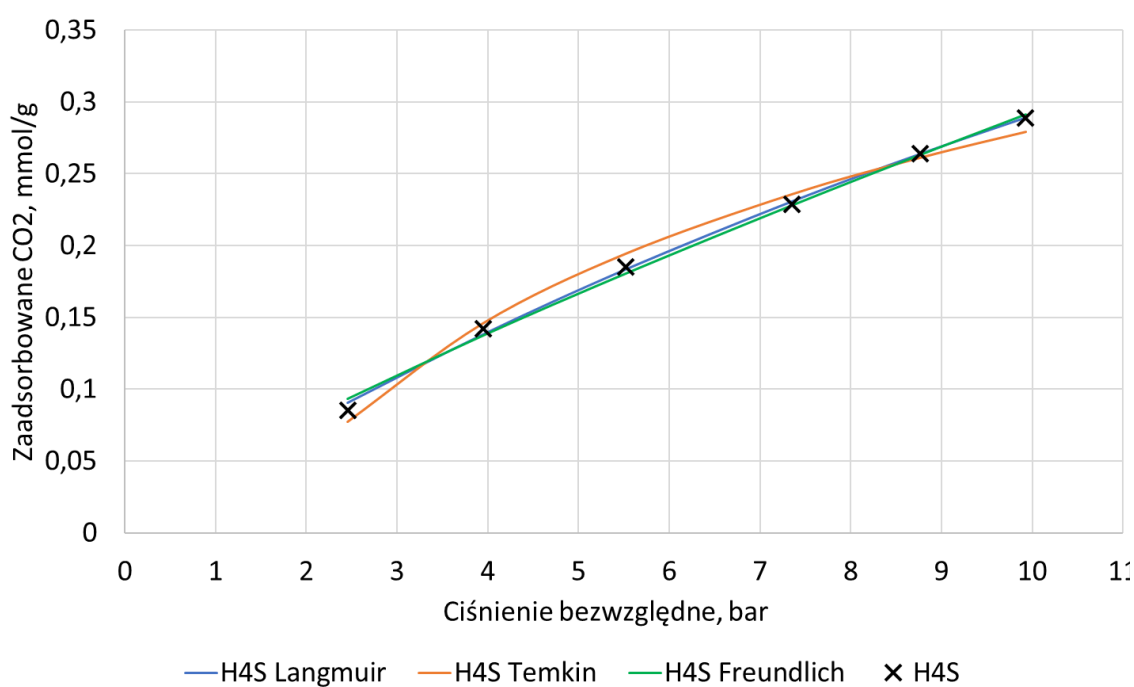
Rys. 8.3 Wykres wartości pomiarowych oraz modeli procesu adsorpcji CO₂ w funkcji ciśnienia bezwzględnego próbki H2R



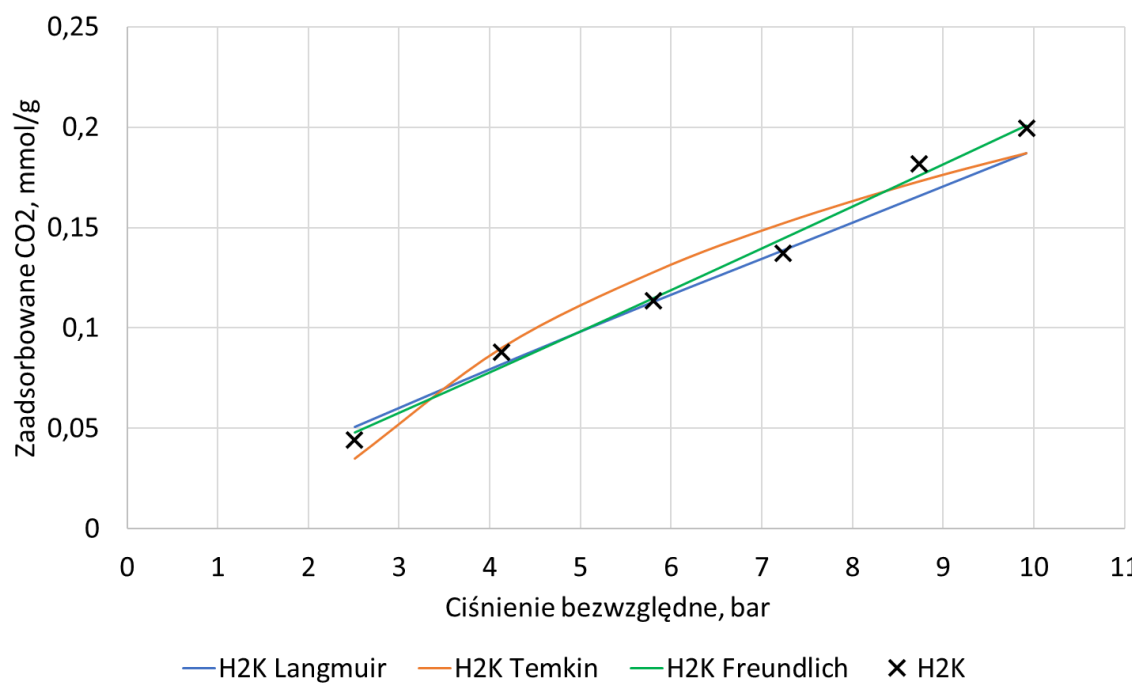
Rys. 8.4 Wykres wartości pomiarowych oraz modeli procesu adsorpcji CO₂ w funkcji ciśnienia bezwzględnego próbki H4R



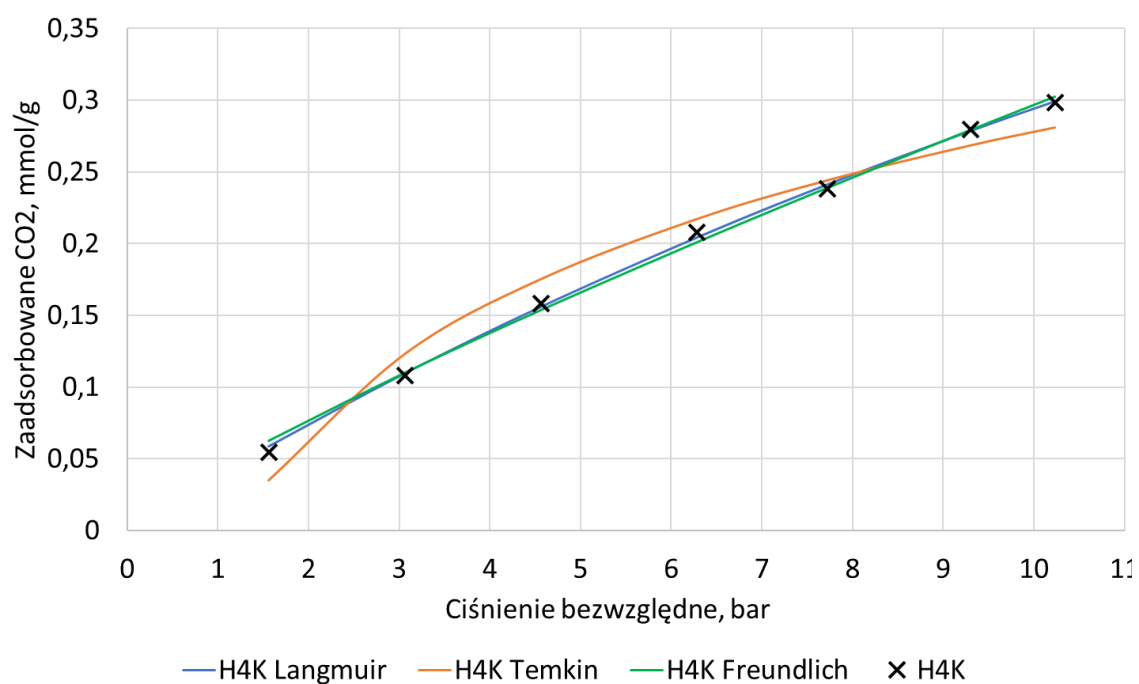
Rys. 8.5 Wykres wartości pomiarowych oraz modeli procesu adsorpcji CO₂ w funkcji ciśnienia bezwzględnego próbki H₂S



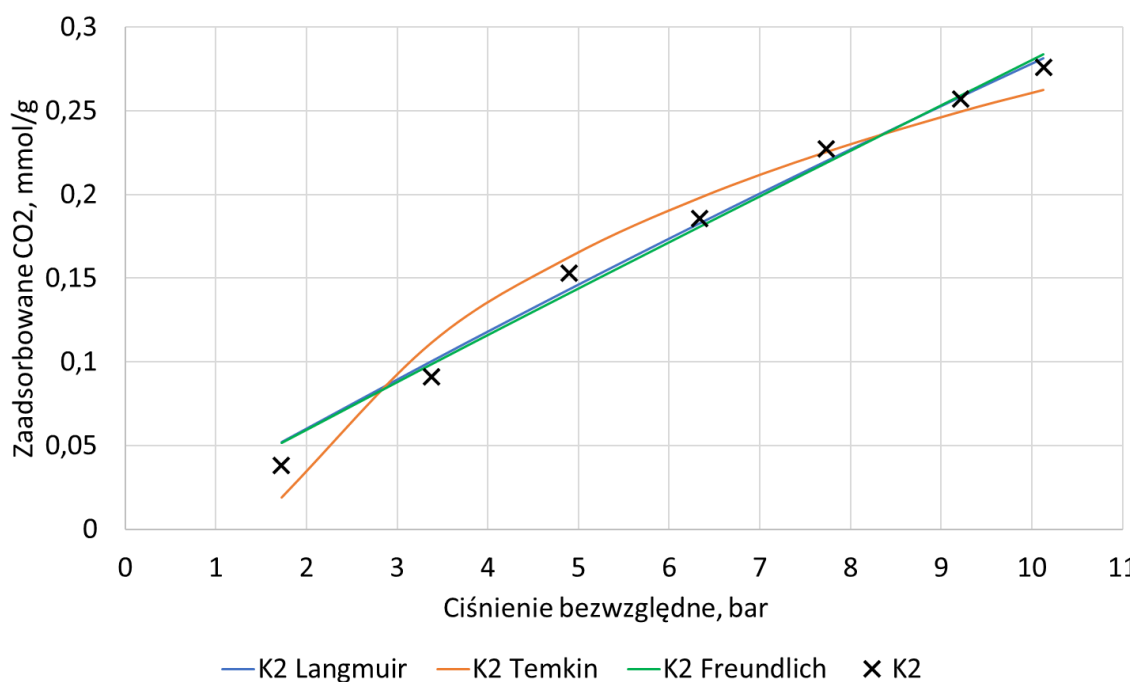
Rys. 8.6 Wykres wartości pomiarowych oraz modeli procesu adsorpcji CO₂ w funkcji ciśnienia bezwzględnego próbki H₄S



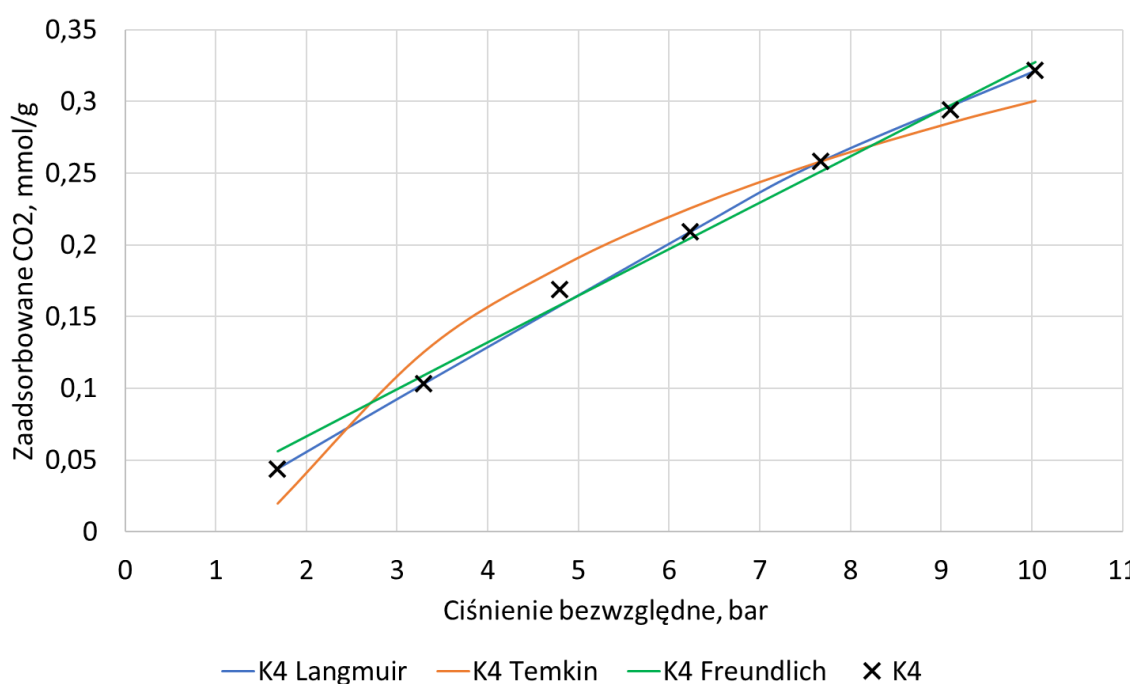
Rys. 8.7 Wykres wartości pomiarowych oraz modeli procesu adsorpcji CO₂ w funkcji ciśnienia bezwzględnego próbki H2K



Rys. 8.8 Wykres wartości pomiarowych oraz modeli procesu adsorpcji CO₂ w funkcji ciśnienia bezwzględnego próbki H4K



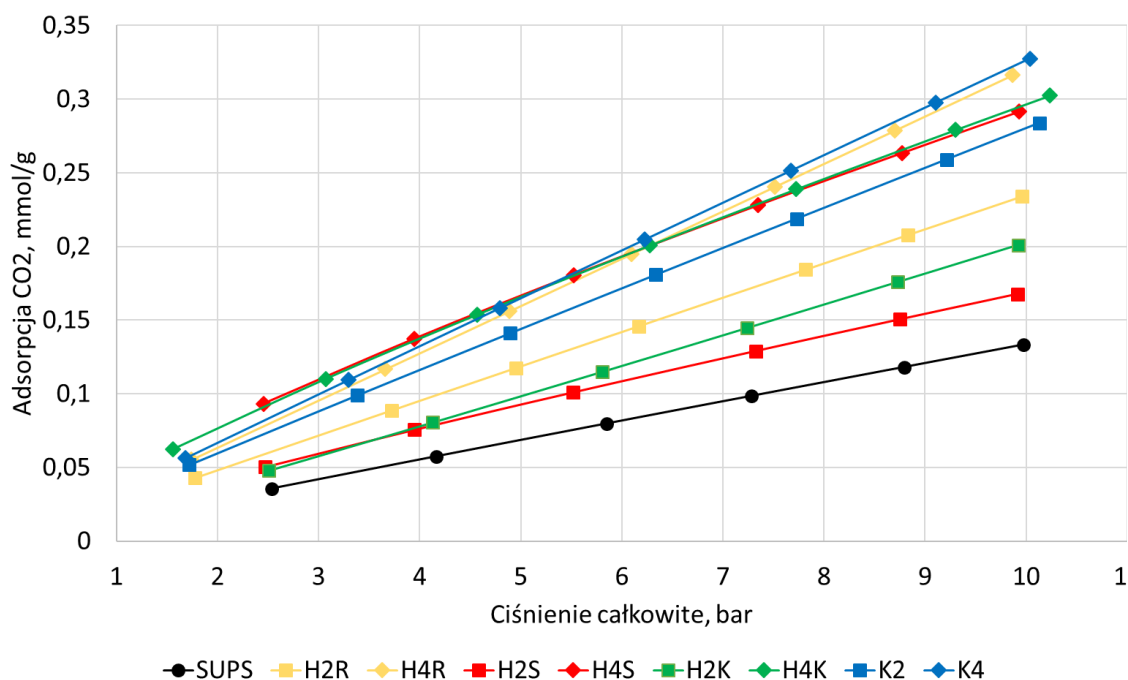
Rys. 8.9 Wykres wartości pomiarowych oraz modeli procesu adsorpcji CO₂ w funkcji ciśnienia bezwzględnego próbki K2



Rys. 8.10 Wykres wartości pomiarowych oraz modeli procesu adsorpcji CO₂ w funkcji ciśnienia bezwzględnego próbki K4

Na podstawie powyższych wyników stworzony został wykres zbiorczy (Rys. 8.11) oparty o model Freundlicha, który obok modelu Langmuira, w najlepszym stopniu oddaje

charakter adsorpcji dwutlenku węgla na powierzchni materiałów sypkich w postaci popiołu lotnego uzyskanego ze spalania słomy, także tej addytywowanej. W przeciwieństwie do modelu Langmuira, model Freundlicha pozwolił na opisanie każdej z próbek w pełnym zakresie pomiarowym (brak konieczności redukcji punktów pomiarowych). Wykres (Rys. 8.11), podobnie jak wykres (Rys. 8.1) pozwala na bezpośrednie porównanie właściwości adsorpcyjnych badanych materiałów.



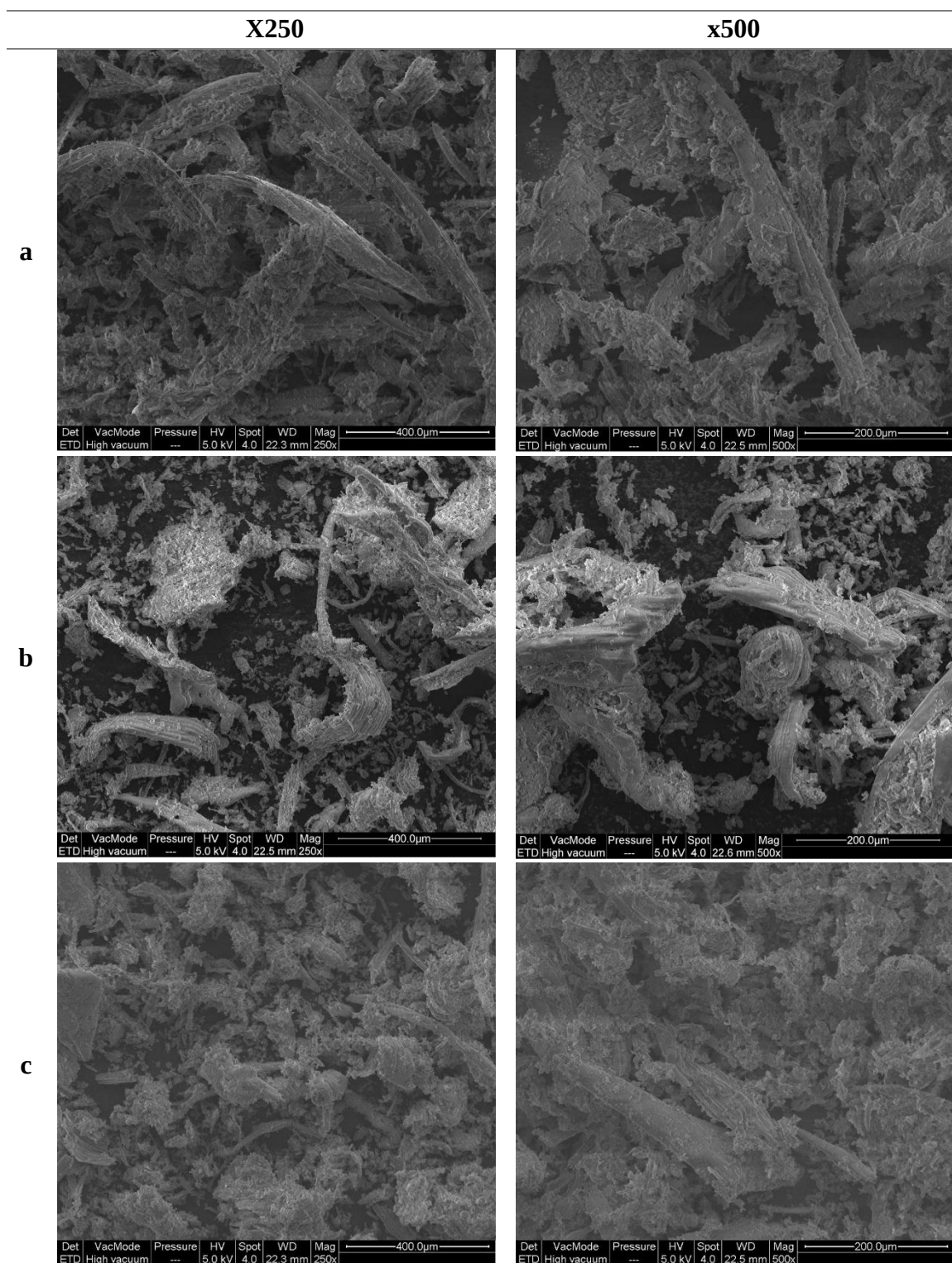
Rys. 8.11 Proces adsorpcji dla każdej z próbek reprezentowany modelem Freundlicha

8.5. Mikrostruktura, badania porozymetryczne oraz powierzchnia właściwa

Dla wybranych próbek wykonane zostały dodatkowe analizy materiałowe mające na celu wskazanie różnic pomiędzy próbką referencyjną (SUPS), a dwiema próbkami o najlepszych właściwościach adsorpcyjnych: K4 oraz H4R [194]. Na Rys. 8.12 przedstawione zostały wyniki analizy SEM próbek wykonane w powiększeniu 250x oraz 500x.

Wszystkie 3 próbki charakteryzują się cząstkami o charakterze włóknistym (jeden z wymiarów liniowych znacznie większy od 2 pozostałych). W przypadku próbek zawierających dodatki paliwowe możliwe jest dostrzeżenie małych cząstek, które oblepiają

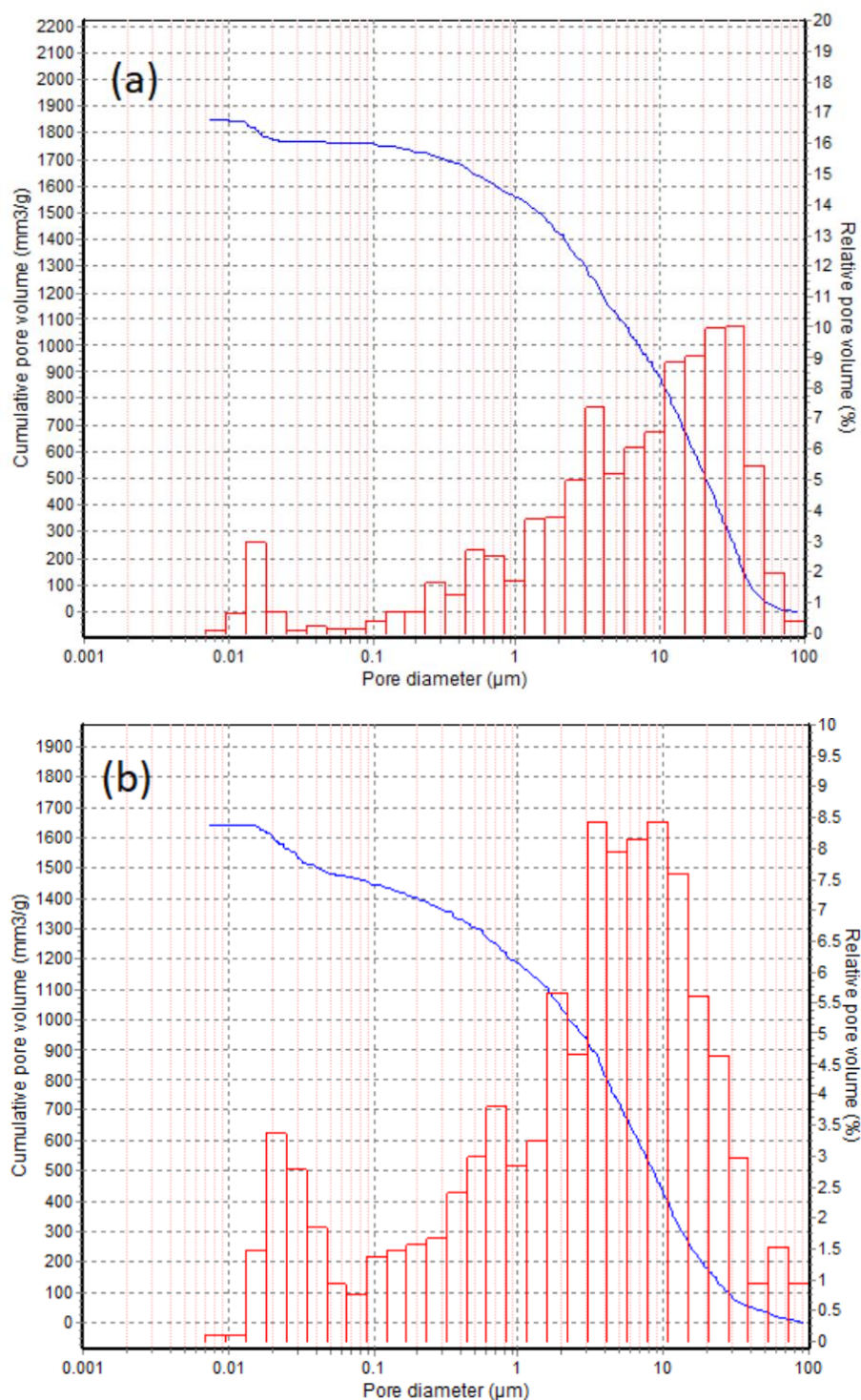
większe włókniste cząstki popiołu. Są to prawdopodobnie cząstki dodatków paliwowych użytych w przygotowaniu paliwa.

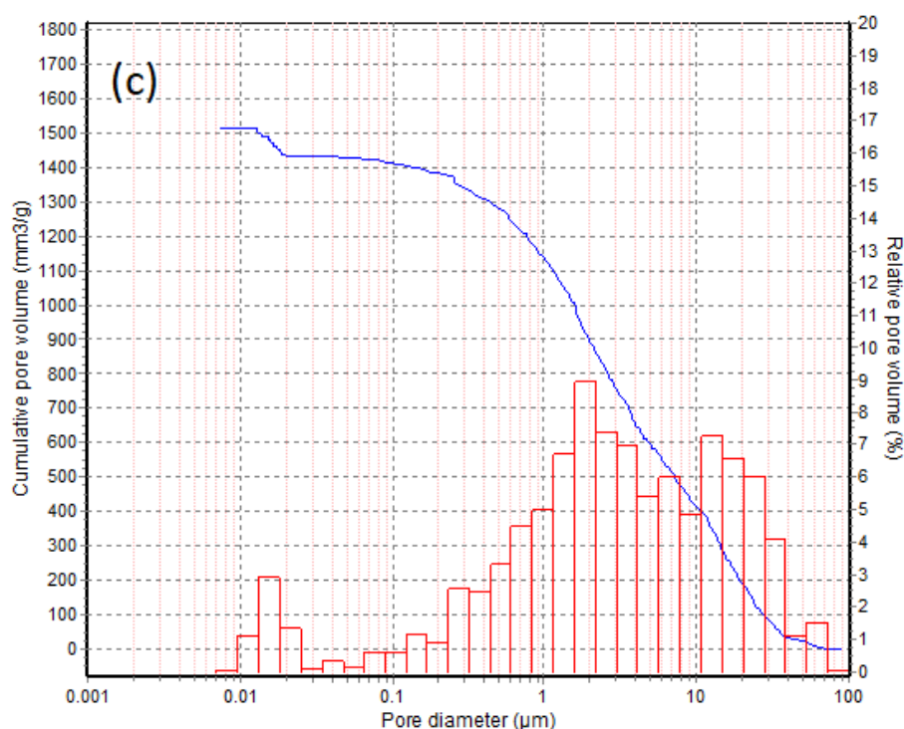


Rys. 8.12 Wyniki analizy SEM. (a) SUPS, (b) H4R, (c) K4

Dodatkowo wykonane zostały analizy porozymetryczne próbek, które wskazują, że dodatek addytywów powoduje wzrost średnicy porów pomiędzy 0,01 a 0,1 μm . Skutkuje

to poprawą zdolności adsorpcyjnych. Powyżej 0,1 μm rozkład porów dla wszystkich 3 próbek jest bardzo podobny. Różnice występują także w skumulowanej objętości jednostkowej porów (mm^3/g), która jest największa w przypadku próbki referencyjnej SUPS ($1850 \text{ mm}^3/\text{g}$) w porównaniu do $1650 \text{ mm}^3/\text{g}$ oraz $1520 \text{ mm}^3/\text{g}$ kolejno dla próbek H4R oraz K4. Na Rys. 8.13 zamieszczone zostały wykresy z wynikami analiz porozymetrycznych.





Rys. 8.13 Wyniki analizy porozymetrycznej. (a) SUPS, (b) H4R, (c) K4

Ostatnimi badanymi właściwościami natury materiałowej była analiza gęstości rzeczywistej próbki oraz powierzchni właściwej (SSA z j.ang. Specific Surface Area). Dodatek glinokrzemianów w znaczącym stopniu wpłynął na zwiększenie powierzchni właściwej, która w dużym stopniu odpowiada za proces adsorpcji. W przypadku obu dodatków SSA zwiększyła się ponad 5 krotnie (nieznacznie bardziej w przypadku dodatku kaolinu). Gęstość rzeczywista próbki uległa nieznacznemu zwiększeniu, co w głównej mierze wynika z gęstości dodatków paliwowych. Wyniki zostały przedstawione w Tabeli 8.4.

Tabela 8.4 Właściwości materiałowe wybranych próbek

Nazwa próbki	Gęstość rzeczywista, g/cm^3	SSA, m^2/g	Wzrost powierzchni właściwej SSA, krotność
SUPS	2,42	12,31	-
H4R	2,54	63,55	5,16
K4	2,49	65,84	5,35

8.6. Właściwości adsorpcyjne dodatków paliwowych oraz efekt synergii

Dodatkowo przeprowadzone zostały badania pozwalające określić zdolność adsorpcyjną dwóch dodatków paliwowych, dla których uzyskano najlepsze wyniki. W tym celu dla dwóch dodatków: haloizytu surowego (HR) oraz kaolinu (K), powtórzone zostały procedury badania adsorpcji opisywane powyżej. Badania te miały na celu sprawdzenie czy w procesie spalania paliwa wymieszanego z dodatkiem paliwowym występuje efekt synergii (czy zdolności adsorpcji wynikają z reakcji i oddziaływania pomiędzy paliwem i dodatkiem paliwowym), czy ilość zaadsorbowanego dwutlenku stanowi sumę adsorpcji dla każdego ze składników mieszaniny. W tym celu oprócz wykonania badań, przeprowadzone zostały obliczenia w oparciu o wyniki uzyskane dla dodatków paliwowych oraz te, uzyskane dla mieszanin.

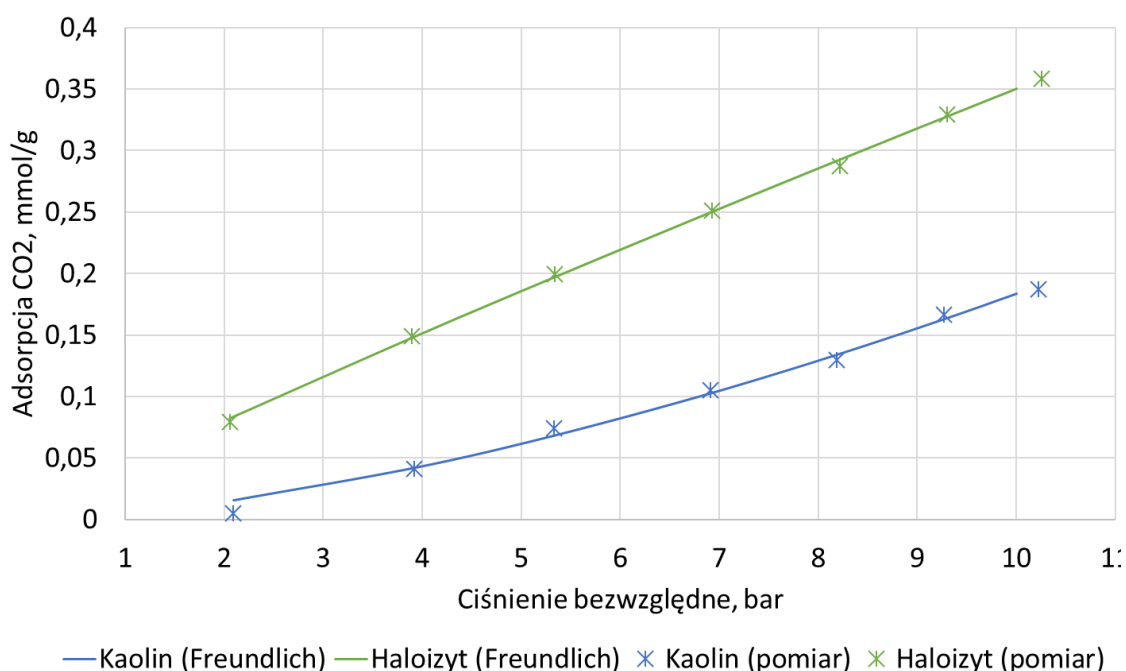
W Tab. 8.5, 8.6 oraz na Rys. 8.14 przedstawione zostały wyniki adsorpcji CO₂ przez haloizyt surowy (HR) oraz kaolin (K). Wyniki zaprezentowane zostały jako dane pomiarowe z zaimplementowanym modelem Freundlicha, który ponownie okazał się modelem o najwyższych współczynnikach dopasowania R² (dla każdego z addytywów wyznaczone zostały pierwotnie parametry wszystkich 3 izoterm adsorpcji).

Tabela 8.5 Stałe izoterm Freundlicha badanych addytywów wraz z odchyleniem standardowym

	Wartości współczynników		Odchylenie Standardowe		R ²
	K _F	n	K _F	n	
HR	0,0426	1,0928	0,0013	0,0177	0,9992
K	0,0049	0,6359	0,001	0,0379	0,9926

Tabela 8.6 Wartości adsorpcji w funkcji ciśnienia izoterm Freundlicha

P, bar	n _{ad/1g} , mmol/g			
	2	5	8	10
HR	0,0803	0,1857	0,2855	0,3501
K	0,0146	0,0616	0,1291	0,1833



Rys. 8.14 Wykres adsorpcji CO₂ przez haloizyt oraz kaolin (modele Freundlicha)

W celu obliczenia zdolności adsorpcyjnych mieszanin metodą analityczną, a tym samym sprawdzeniu występowania efektu synergii obliczone zostały udziały dodatku paliwowego w popiele (Tabela 8.7). Obliczenia bazują na zawartości popiołu w paliwie równej $A^d=8,26\%$ oraz zakładają, że cała masa dodatku paliwowego przechodzi do masy popiołu (glinokrzemiany nie zawierają części palnych). W Tabeli 8.8 przedstawione zostały wyniki wraz z obliczoną różnicą pomiędzy wartością uzyskaną w eksperymencie, a wartością obliczoną w przypadku, gdyby zjawisko adsorpcji zależało od sumy CO₂ zaadsorbowanego przez każdy ze składników. Z uwagi na fakt, że pomiary nie były wykonywane przy tym samym ciśnieniu, wszystkie obliczenia zostały wykonane dla najbardziej dokładnego modelu adsorpcji – modelu Freundlich’a, dla którego możliwe było obliczenie wartości teoretycznych przy ciśnieniu bezwzględnym równym 2, 5, 8 oraz 10 bar.

Tabela 8.7 Udział addytywu w badanych próbkach

Próbka	Zawartość popiołu, A^d , %	Udział addytywu w mieszaninie, %
HR	100	-
K	100	-
SUPS	8,26	-
H2R	10,09	19,81%
H4R	11,93	33,53%
K2	10,09	19,81%

K4	11,93	33,53%
-----------	-------	--------

Tabela 8.8 Porównanie adsorpcji eksperymentalnej i teoretycznej analizowanych próbek

Ciśnienie , bar	Adsorpcja eksperymentalna, mmol/g				Adsorpcja obliczona, mmol/g			
	2	5	8	10	2	5	8	10
HR	0,080	0,186	0,285	0,350	-	-	-	-
K	0,015	0,062	0,129	0,183	-	-	-	-
SUPS	0,028	0,069	0,108	0,134	-	-	-	-
H2R	0,048	0,119	0,188	0,235	0,039	0,092	0,143	0,177
H4R	0,064	0,160	0,256	0,321	0,046	0,108	0,167	0,206
K2	0,060	0,144	0,226	0,280	0,026	0,067	0,112	0,143
K4	0,067	0,165	0,262	0,326	0,024	0,066	0,115	0,150

W Tabeli 8.9 przedstawiona została różnica procentowa pomiędzy adsorpcją wyznaczoną na drodze eksperymentu, a adsorpcją obliczoną. Wyniki wskazują na pojawienie się efektu synergii oraz wzajemnego oddziaływania na siebie pomiędzy cząstkami paliwa/popiołu oraz addytywu.

Tabela 8.9 Efekt synergii w procesie adsorpcji

Próbka	Ciśnienie, bar			
	2	5	8	10
H2R	24,1%	29,1%	31,7%	33,0%
H4R	38,7%	48,1%	53,0%	55,5%
K2	132,2%	114,1%	101,9%	95,4%
K4	181,1%	148,7%	127,8%	117,0%

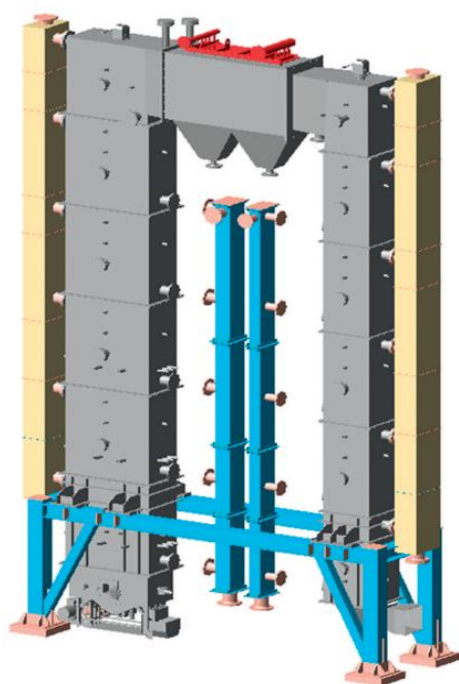
8.7. Popiół uzyskany w skali półtechnicznej.

Popioły wykorzystywane w badaniach opisywanych powyżej zostały wytworzone w warunkach laboratoryjnych aby pozbawić je zawartości części palnych (LOI = 0%). W celu porównania właściwości adsorpcyjnych wykonane zostały badania próbki surowej (bez dodatków paliwowych) z wykorzystaniem infrastruktury badawczej powstałej w ramach projektu UPS Plus prowadzonego na Politechnice Śląskiej. Próbka popiołu pochodzi ze spalania na stanowisku testowym kotła rusztowego o mocy nominalnej 0,5 MW. W przeciwieństwie do wielu badanych próbek nie mamy w tym miejscu do czynienia

z popiołem lotnym (z j.ang. Fly Ash, FA), a z popiołem dennym (z j.ang. Bottom Ash, BA) pochodzącym z rusztu.

Próbka popiołu dennego uzyskana ze stanowiska rusztowego podzielona została na dwie części, z których wykonane zostały dwie osobne próbki badawcze użyte w badaniach pojemności adsorpcyjnej z użyciem CO₂ w charakterze adsorbentu. Pierwsza z próbek (SUPS ST) to popiół pochodzący wprost ze stanowiska, który przed procesem adsorpcji został poddany procesowi suszenia. Druga próbka (SUPS STM) została zmodyfikowana poprzez zastosowanie kąpieli wodnej, czyli wymywanie. Proces ten polegał na przesypaniu próbki do naczynia z wodą, wymieszaniu, a następnie odsączeniu i dokładnym wysuszeniu w suszarce laboratoryjnej. Celem procesu było odblokowanie porów poprzez wymycie zanieczyszczeń, np. sadzy.

Na Rys. 8.15 oraz 8.16 przedstawione zostało stanowisko rusztowe wykorzystane do wytworzenia próbki popiołu dennego użytej w badaniach sorpcji CO₂.



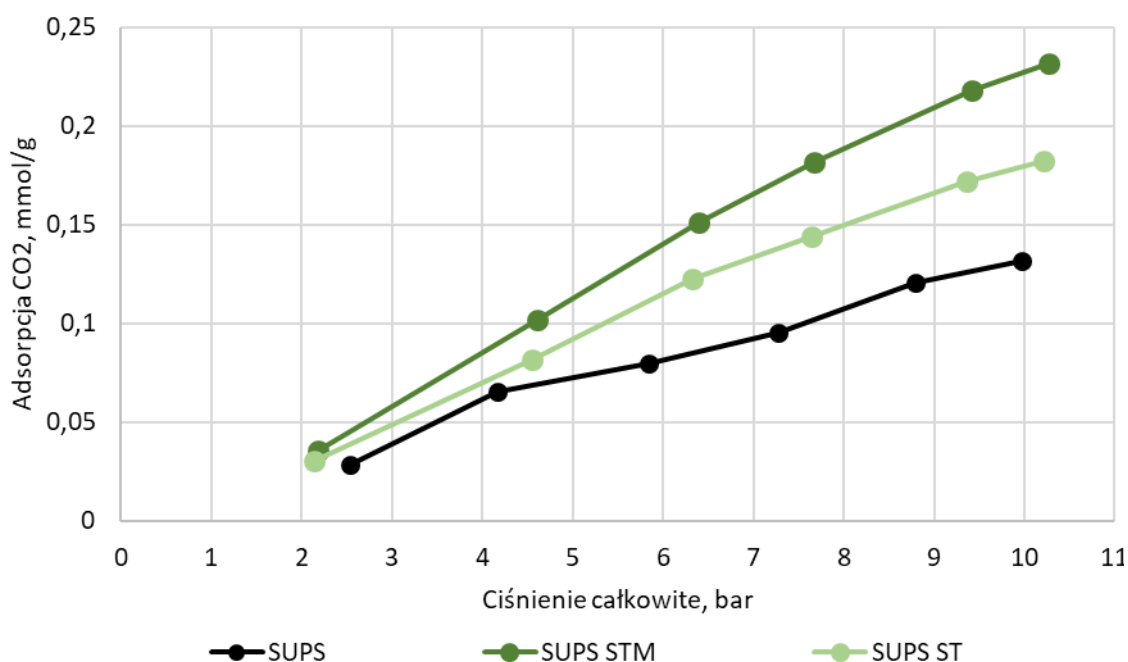
Rys. 8.15 Schemat ideowy stanowiska rusztowego oraz stanowisko laboratoryjne 0,5 MWt



Rys. 8.16 Ruszt wibracyjny na stanowisku laboratoryjnym 0,5 MWt

Zgodnie z metodologią opisaną wcześniej, wyznaczona została zawartość części palnych (strata prażenia, LOI), która w tym przypadku ma bardzo duże znaczenie. Zawartość części palnych wskazuje bowiem na zawartość węgla w postaci organicznej lub karbonizatu (odgazowany węgiel), który to ma duży wpływ na proces adsorpcji CO_2 . Dla obu próbek (SUPS ST oraz SUPS STM) wartość $\text{LOI} = 5,211\%$.

Badania zdolności adsorpcji CO_2 popiołu zostały wykonane zgodnie z metodologią opisaną w rozdziale 6.8. Na Rys. 8.17 znajduje się porównanie wyników adsorpcji dla próbek uzyskanych w skali półtechnicznej.

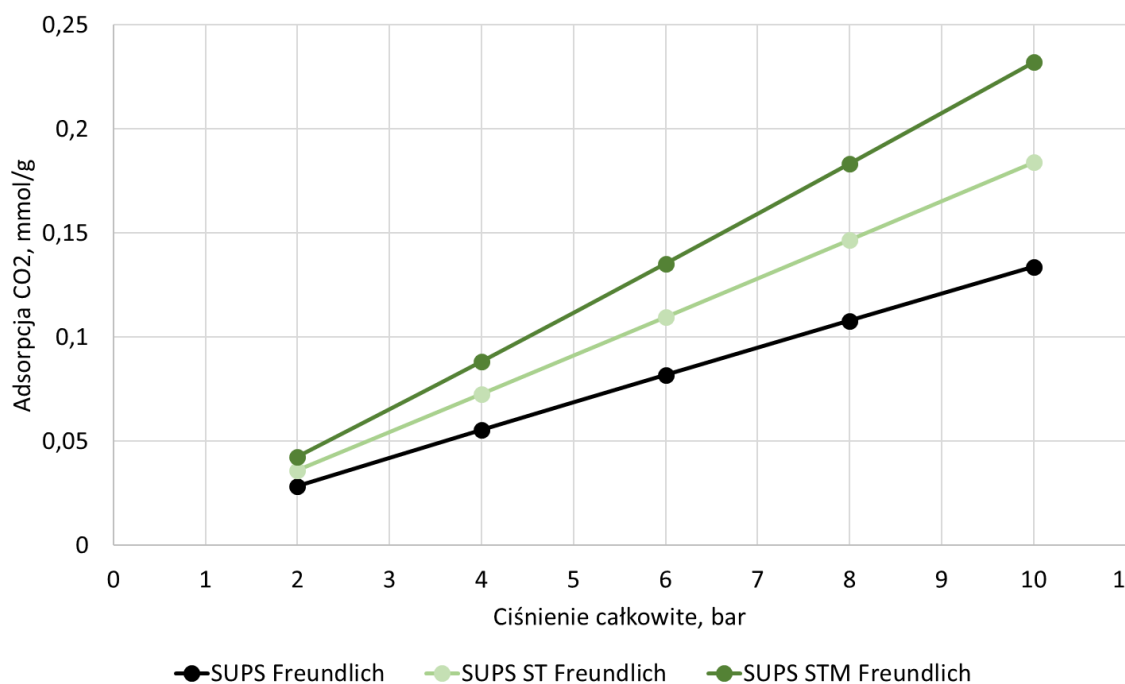


Rys. 8.17 Wykres adsorpcji CO₂ przez popiół ze stanowiska rusztowego

Dla wyników przedstawionych na Rys. 8.17 obliczone zostały wybrane modele izoterm adsorpcji. W przypadku próbki SUPS STM aby wyznaczyć izotermę Langmuir’a konieczna była redukcja liczby punktów pomiarowych, gdyż program CAVS Adsorption Evaluation nie był w stanie wyznaczyć jej z zadaną dokładnością dla oryginalnych danych pomiarowych, podobnie jak miało to miejsce w przypadku niektórych próbek opisywanych we wcześniejszych badaniach. W Tabeli 8.10 przedstawione zostały wyniki modelowania. Na Rys. 8.18 przedstawione zostały izotermy Freundlicha.

Tabela 8.10 Parametry modeli izoterm adsorpcji

	Langmuir			Temkin			Freundlich		
	Stała	q_L	K_L	R^2	B_T	K_T	R^2	K_F	n
Jedn.		mmol/g	1/bar	-	(kJ*g)/(kg*mmol)	1/bar	-	(mmol*bar)/g	-
SUPS		1,788	0,008	0,982	34653,709	0,566	0,975	0,015	1,040
SUPS STM		9,836	0,002	0,996	19778,419	0,554	0,975	0,020	0,947
SUPS ST		8,954	0,002	0,990	25585,197	0,580	0,977	0,018	0,986



Rys. 8.18 Wykres adsorpcji CO₂ popiołów ze stanowiska rusztowego i popiołu referencyjnego (modele Freundlicha)

8.8. Dyskusja wyników i wnioski

Dodatki paliwowe zastosowane podczas eksperymentu znacząco wpływają na zdolność adsorpcji CO₂ przez adsorbenty uzyskane na bazie procesu spalania słomy. Najlepszy efekt przynosi zastosowanie dodatków w ilości 4% udziału masowego w postaci kaolinu oraz surowego haloizytu, które poprawiają zdolności adsorpcji z poziomu 0,131 mmol/g do wartości 0,321 mmol/g (kaolin K) oraz 0,310 mmol/g (haloizyt surowy HR). Stanowi to wzrost kolejno o 145% oraz 137%. Suszony haloizyt w ilości 2% wag. dodatku wykazuje najniższy efekt poprawy zdolności adsorpcji popiołu (0,165 mmol/g – wzrost o 26%). Jednak zwiększenie jego udziału do 4% wag. prowadzi do stosunkowo wysokiej ilości zaadsorbowanego gazu równej 0,288 mmol/g (wzrost o około 120% w stosunku do czystego popiołu ze słomy - SUPS). Poddanie haloizytu procesowi kalcynacji zwiększa zdolność adsorpcji tak otrzymanej mieszaniny do 0,200 mmol/g (2% wag. dodatku – wzrost o około 53%) i 0,298 mmol/g (4% wag. – wzrost o ponad 127%).

Analizując trendy jakościowe w zbiorze danych można zauważyć, że dla obu analizowanych ilości dodatku – 2 i 4% wag. najlepsze wyniki zdolności adsorpcyjnej CO₂ modyfikowanego popiołu uzyskuje się w przypadku surowego haloizytu (HR) oraz kaolinu (K). Kalcynacja oraz suszenie haloizytu przed jego dodaniem do procesu spalania słomy

znacznie obniżają zdolność adsorpcji CO₂ uzyskanego w ten sposób popiołu. Należy jednak podkreślić, że oba wyniki pozostają w dalszym ciągu wyższe od wartości referencyjnej, którą stanowi popiół bez dodatków SUPS (0,131 mmol/g). W przypadku niższych wartości ciśnienia obserwowane trendy jakościowe w większości pokrywają się z obserwacjami dotyczącymi najwyższych wartości.

Teoretyczna interpretacja wyników eksperymentalnych dokonana została na podstawie parametrów izoterm adsorpcji. Wartości R^2 dla dwóch analizowanych modeli izoterm: Freundlicha i Langmuira, są praktycznie takie same i osiągają wartości $>0,98$. Średnie wartości dla wszystkich 9 próbek wynoszą kolejno 0,991 dla modelu Freundlicha oraz 0,993 dla modelu Langmuira. Wyraźnie niższe wartości R^2 obserwuje się w przypadku modelu izotermi Temkina - średnio 0,975 (Tabela 8.2)

Wartości parametrów izotermi Freundlicha (stosowanych do modelowania adsorpcji na powierzchniach o niejednorodnej, heterogenicznej strukturze) odnoszą się zarówno do pojemności adsorpcyjnej (K_F), jak i intensywności tego procesu (n). Wyższe wartości parametru K_F wskazują na większe powinowactwo adsorbentu do adsorbentu. Analizując wartości współczynnika K_F można zauważyć, że wszystkie popioły z dodatkami charakteryzują się znacznie wyższymi wartościami K_F (0,021 – 0,045) niż wartość K_F odpowiadająca układowi odniesienia (SUPS wartość 0,015). Model ten wyraźnie uwidacznia pozytywny wpływ dodatku haloizytu lub kaolinu na strukturę powierzchni adsorpcyjnej wytwarzanego popiołu, zwiększający jego powinowactwo do CO₂. W przypadku suszonego i kalcynowanego haloizytu zwiększenie ilości dodatku nanostrukturalnego (od 2 do 4% wag.) powoduje prawie dwukrotny wzrost wartości parametru K_F (a tym samym reprezentowanego powinowactwa do CO₂). Z danych w tabeli 8.2 wynika, że w przypadku dawki 2% udziału masowego, niezależnie od rodzaju haloizytu, poziom powinowactwa struktury adsorbentu do CO₂ jest praktycznie identyczny (0,021 – 0,024). Dopiero zwiększenie jego dawki do 4% udziału dodatku w mieszaninie wyraźnie zwiększa powinowactwo haloizytu suszonego (0,045) i kalcynowanego (0,043) w porównaniu z haloizytem surowym (0,032). W przypadku kaolinu, jego dodatek w ilości 2% wag. powoduje ponad dwukrotny wzrost powinowactwa do CO₂ w porównaniu do popiołu ze spalania czystej słomy (0,015 – 0,031). Dalszy wzrost udziału masowego powoduje nieznaczny wzrost do wartości K_F równej 0,034.

Ważna jest również interpretacja drugiego parametru izotermy Freundlicha (n), reprezentującego intensywność procesu. W praktyce w modelu używany jest wykładnik $1/n$. Im bliżej wykładnikowi $1/n$ do wartości równej 1, tym większa jest intensywność procesu, a tym samym, tym większa ilość zaadsorbowanego gazu. Wykładnik $1/n$ może być również interpretowany jako parametr niejednorodności. Niższa wartość $1/n$ oznacza większą oczekiwaną niejednorodność. W przypadku próbki H4R wartość ta przekracza 1, co świadczy o bardzo wysokiej intensywności. Podobne wartości (nieznacznie niższe od 1) występują w przypadku popiołów z dodatkiem kaolinu (K2 oraz K4). W przypadku analizy współczynników tworzących izotermy adsorpcji należy także pamiętać o parametrze R^2 . Im niższa wartość parametru R^2 tym większa różnica pomiędzy danymi pomiarowymi, a modelem. W przypadku niższych wartości R^2 analiza parametrów modeli matematycznych adsorpcji ma mniejszy sens i może prowadzić do gorszej jakości wniosków.

Model izotermy Langmuira, oparty jest na założeniu braku interakcji pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami. Na powierzchni adsorbentu tworzy się jedna warstwa adsorbatu, a adsorbent może wykazywać ściśle określoną liczbę miejsc aktywnych. Model umożliwia wyznaczenie m.in. maksymalnej pojemności adsorpcji. Analizując dostępne maksymalne pojemności adsorpcyjne (q_L) zgodnie z przyjętym modelem monowarstwy, widać wyraźnie, że najwyższa wartość tego parametru odpowiada dodatkowi surowego haloizytu HR (5,037 mmol/g – dla dodatku 2% wag. i 13,621 mmol/g dla 4% wag.) oraz kaolinu K (2,853 mmol/g – dla dodatku 2% wag. oraz 47,432 mmol/g dla 4% wag.). Należy również zauważyć, że odpowiada to trendom obserwowanym bezpośrednio w danych eksperymentalnych. Drugim z parametrów jest parametr K_L . W tym przypadku parametr K_L można tłumaczyć jako określoną zależność od ciśnienia (1/bar). Im wyższa jego wartość, tym gorzej zachodzi proces, a tym samym, tym niższe są wyniki adsorpcyjności powierzchni. Najlepsze wyniki notowane są dla dwóch najlepiej adsorbujących popiołów K4 oraz H4R, kolejno 0,001 oraz 0,002. Co ciekawe, mieszanina referencyjna (SUPS) charakteryzuje się stosunkowo niską wartością K_L równą 0,008. Należy jednak mieć na uwadze niską wartość q_L , a także najniższą wartość współczynnika dopasowania modelu R^2 równą 0,982 (co w dalszym ciągu reprezentuje dobre dopasowanie).

Biorąc pod uwagę dobre dopasowanie obu modeli matematycznych procesu adsorpcji do danych pomiarowych, trudno jest jednoznacznie wskazać mechanizmy procesu adsorpcji dominujące w każdym z przypadków, gdyż oba te modele charakteryzują się innymi

założeniami. Jeden z nich (model Freundlicha) oparty jest o teorię heterogeniczności i bazuje na doświadczeniach empirycznych (jako najstarszy z modeli). Z drugiej strony model Langmuira bazuje na homogeniczności, monowarstwie oraz ilości miejsc aktywnych, w których cząsteczka gazu może zostać „przyłączona” do ciała stałego. Najmniej dokładnym jest w tym przypadku model Temkina uwzględniający nieliniowy rozkład ciepła adsorpcji malejący wraz ze spadkiem wolnej przestrzeni, czyli miejsc aktywnych dostępnych dla adsorbentu. Model ten jest najbardziej złożony teoretycznie. Sytuacja ta pokazuje, że popioły lotne, także te modyfikowane powierzchniowo za pomocą dodatków paliwowych, są strukturami niezwykle skomplikowanymi i złożonymi pod względem zarówno chemicznym, jak i fizycznym. Nie można jednoznacznie określić mechanizmów adsorpcji zachodzących pomiędzy warstwą przyścienną cząsteczki ciała stałego oraz cząsteczkami gazu. Można jednoznacznie stwierdzić, że dodatki paliwowe wpływają pozytywnie na zdolności adsorpcji CO₂ m.in. poprzez zwiększenie powierzchni właściwej, a tym samym zwiększenie ilości miejsc aktywnych w popiele. Dane dotyczące badań powierzchni właściwej przedstawione zostały w Tabeli 8.4.

Analiza porozymetryczna próbki SUPS wykazała obecność dwóch wyraźnych maksimów w rozkładzie objętości porów, odpowiadających średnicom ok. 0,02 μm i 30 μm . Przeważająca względna frakcja objętości porów jest skoncentrowana w zakresie średnic porów adsorbentu 0,3 - 70 μm (Rys. 8.13). W przypadku próbki popiołu H4R rozkład porów jest podobny. Pierwsze maksimum odpowiada wartości średnicy porów ok. 0,02 μm , natomiast drugie występuje przy średnicy ok. 20 μm . Dominujący względny udział objętości porów obejmuje nieco szerszy zakres średnicy porów adsorbentu: 0,2 – 100 μm w porównaniu z poprzednim przypadkiem. Analiza próbki popiołu K4 wykazała, że zakres wielkości odpowiadający dominującemu względnemu udziałowi objętości porów odpowiada praktycznie takiemu samemu zakresowi wielkości porów jak w przypadku dwóch pozostałych próbek. Rozkład ten jest bardziej spłaszczony, co wskazuje na bardziej jednorodny rozkład wielkości porów w strukturze adsorbentu.

W przypadku próbek popiołu H4R i K4 obserwuje się wyraźny wzrost niejednorodności powierzchni i jej porowatości w stosunku do próbki referencyjnej. Porowatość, zgodnie z tym co zostało opisane wcześniej, związana jest w szczególności ze zwiększeniem dostępnej powierzchni adsorpcji. Obecność dodatków nanostrukturalnych jest bezpośrednio odpowiedzialna za wyższą mezoporowatość (pory klasyfikowane jako pory średniej wielkości) powstałych popiołów, zapewniając lepsze warunki dyfuzji

wewnętrznej, co w połączeniu z ponad 5-krotnie wyższą powierzchnią właściwą (SSA), przyczynia się do zwiększenia zdolności adsorpcji CO₂ tak modyfikowanych termicznie popiołów słomy. Wszystko to pomimo ich nieco mniejszej skumulowanej objętości porów.

Dodatkowo przeprowadzone zostały badania procesu adsorpcji dla dodatków paliwowych w postaci kaolinu (K) oraz surowego haloizytu (HR) (Rys. 8.14). Zastosowanie tych dodatków skutkowało osiągnięciem najlepszych zdolności adsorpcji. Dla obu dodatków paliwowych obliczone zostały (podobnie jak w przypadku 9 próbek podstawowych) 3 modele matematyczne procesu adsorpcji. W pracy zaprezentowany został jeden z modeli, o najlepszym współczynniku dopasowania R^2 . Podobnie jak dla popiołu referencyjnego (SUPS) oraz 8 pozostałych próbek, model Freundlicha okazał się reprezentatywną interpretacją matematyczną izotermy procesu adsorpcji. Wartości parametru dopasowania modelu R^2 wyniosły kolejno 0,999 w przypadku haloizytu surowego (HR) oraz 0,993 w przypadku kaolinu (K). Co ciekawe, oba dodatki charakteryzują się zupełnie innymi wartościami współczynników K_F oraz n . Próbką HR charakteryzuje się wysokim powinowactwem adsorbentu do adsorbatu (wysoka wartość $K_F = 0,043$) oraz niższą intensywnością procesu ($n > 1$) w stosunku do wysokiej intensywności ($n = 0,636$) reprezentowanej przez próbkę K, przy jednocześnie niskim powinowactwie K_F równym 0,005 (Tabela 8.5). Dzięki bardzo dobremu dopasowaniu modeli matematycznych do wartości pomiarowych, możliwe jest dokładne obliczenie ilości zaadsorbowanego gazu w zależności od ciśnienia procesu. W tym przypadku przy maksymalnym ciśnieniu całkowitym równym 10 bar, ilość zaadsorbowanego gazu wynosi kolejno 0,350 mmol/g dla próbki HR oraz 0,183 mmol/g dla próbki K. Haloizyt wykazuje więc niespełna 2 krotnie większą zdolność adsorpcji CO₂ w porównaniu do kaolinu. Biorąc pod uwagę analizy obu glinokrzemianów przedstawionych w Rozdziałach 4.1.3 oraz 4.1.4, dużą rolę w tym procesie mogą odgrywać różnice w rozkładzie ziarnowym obu surowców, różnice w morfologii widoczne w analizie SEM (struktura płytkowa kaolinu w porównaniu do nanorurek haloizytu), jak i różnice wynikające z analizy tlenkowej (zanieczyszczenia w postaci tlenków żelaza, a także większy udział tlenków tytanu oraz wapnia).

Uzyskane wyniki pozwoliły na sprawdzenie, czy zastosowanie dodatków paliwowych w procesie spalania powoduje efekt synergii – zwiększenie zdolności adsorpcji mieszaniny paliwowo-addytywowej w stosunku do oddzielnego zastosowania dwóch substancji o obliczonym udziale masowym. W tym celu określona została ilość każdego ze składników (popiół ze spalania słomy, dodatek paliwowy) w produkcie spalania (Tabela

8.7). Następnie w Tabeli 8.8 wyznaczone zostały dwie wartości adsorpcji CO₂ dla każdej z próbek. Pierwsza z nich została wyznaczona eksperymentalnie – stanowią ją wyniki uzyskane w procesie adsorpcji na stanowisku badawczym. Druga z wartości została obliczona w oparciu o wyniki uzyskane dla każdego z dodatków (HR oraz K) oraz czystej słomy (SUPS). Wartości te zostały obliczone w oparciu o udziały masowe z Tabeli 8.7. Otrzymane wyniki pokazują jednoznacznie, że dzięki zastosowaniu dodatku glinokrzemianowego przed procesem spalania, możliwe jest uzyskanie efektu synergii. Efekty te zostały zaprezentowane w Tabeli 8.9, gdzie przedstawiony został procentowy przyrost zdolności adsorpcji CO₂ dla różnych ciśnień.

Wyniki pokazują, że wraz ze wzrostem udziału masowego dodatku paliwowego, wzrasta także efekt synergii. Ciekawa zależność wynika także z analizy procesu adsorpcji w funkcji ciśnienia. Dla próbki haloizytu (HR) wraz ze wzrostem ciśnienia następuje wzrost efektu synergii (od 24,1% do 33% dla próbki H2R oraz od 38,7% do 55,5% dla próbki H4R). W przypadku kaolinu obserwujemy odwrócony trend – wzrost ciśnienia powoduje spadek efektu synergii (od 132,2% do 95,4% dla próbki K2 oraz od 181,1% do 117% dla próbki K4). Kaolin reprezentuje także dużo bardziej zauważalny efekt synergii, co może wynikać z prawie dwukrotnie gorszych referencyjnych zdolności adsorpcyjnych w przypadku analizy samego glinokrzemianu. Badania te pokazują, że połączenie dodatku paliwowego i paliwa przed procesem spalania powoduje znacznie bardziej korzystne efekty związane z procesem adsorpcji, niż zastosowanie nanostrukturalnych glinokrzemianów, bądź też popiołów jako osobne, niezależne adsorbenty.

Ze względu na rozkład wielkości cząstek, który determinuje rozwój dużej powierzchni właściwej, a co za tym idzie dużą powierzchnię kontaktu z medium gazowym oraz naturalne właściwości powierzchniowe cząstek biomasy (grup funkcyjnych), popioły powstające jako produkty uboczne energetycznego wykorzystania biomasy mogą być wykorzystywane jako materiał do adsorpcji CO₂. Nowoczesne technologie spalania słomy, wykorzystujące określone dodatki paliwowe, wprowadzają modyfikacje nie tylko w trakcie samego procesu, ale również znacząco wpływają na ostateczny skład chemiczny i struktury morfologiczne otrzymywanego popiołu. Przedstawione dane pomiarowe potwierdzają, że dodatki procesowe w postaci nanostrukturalnych glinokrzemianów (haloizytu i kaolinu), oprócz korzystnego wpływu na parametry procesu spalania, umożliwiają otrzymywanie popiołów o bardziej złożonym składzie chemicznym i strukturalnym, wykazujących bardziej korzystne właściwości adsorpcji w stosunku do CO₂.

Najkorzystniejszymi dodatkami do procesu spalania słomy (w badanym laboratoryjnie zakresie), z punktu widzenia efektywnego wykorzystania pozostałości po spalaniu (popiołu) jako sorbentu CO₂, okazał się kaolin i surowy haloizyt (2–4% wag.), dla których odnotowano prawie 2,5-krotny wzrost pojemności adsorpcyjnej. Znacznie mniejszy efekt (jednak nadal korzystny) zaobserwowano w przypadku suszonych i kalcynowanych dodatków haloizytowych. Świadczy to o tym, że zmiana właściwości powierzchniowych haloizytu poprzez suszenie i kalcynację przed procesem spalania, zmniejsza zdolność adsorpcji CO₂ powstałego popiołu. Najkorzystniejsze jest więc wzajemne oddziaływanie paliwa i dodatku w warunkach procesu. Z przedstawionych badań wynika, że poprzez odpowiedni dobór rodzaju i dawki dodatku, możliwe jest zoptymalizowanie, zgodnie z założeniami i standardami GOZ, całego cyklu spalania. Odbywa się to z wykorzystaniem dodatku poprawiającego sam proces spalania, z jednoczesnym wytworzeniem odpowiedniej struktury popiołu o zwiększonej zdolności adsorpcji CO₂.

Porównanie popiołu wytworzonego w laboratorium (brak zawartości części palnych) z popiołem pochodzącym ze spalania paliwa w skali póltechnicznej (LOI = 5,211%) pokazuje, że zawartość części palnych pozytywnie wpływa na zdolność adsorpcji CO₂. Części palne zawarte w paliwie (a w szczególności karbonizat, odgazowany węgiel) charakteryzują się porowatą strukturą, która w procesie adsorpcji stanowi objętość, która może zostać wypełniona adsorbentem. Porównanie próbki, która została dodatkowo zmodyfikowana poprzez usunięcie zanieczyszczeń (odblokowanie porów) z użyciem kąpieli wodnej pokazuje, że zabieg ten ma pozytywny wpływ na zwiększenie zdolności adsorpcji CO₂ adsorbentu powstałego na bazie popiołu dennego. Analiza ta pokazuje, że popioły pochodzące ze spalania w warunkach przemysłowych charakteryzują się lepszymi zdolnościami adsorpcji (kolejno 72,6% dla próbki SUPS STM oraz 36,2% dla próbki SUPS ST dla wartości obliczonych wg izoterm Freundlich'a przy ciśnieniu 10 bar – Rys. 8.18) CO₂ w stosunku do popiołu wytworzonego w warunkach laboratoryjnych (SUPS) z tego samego paliwa.

Podsumowując wszystkie opisane powyżej badania, uzyskane wyniki można zastosować m.in. w projektowaniu technologicznym procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA) opartej na otrzymanych w ten sposób stosunkowo niedrogich adsorbentach z przemysłowego zastosowania dużych ilości paliwa biomasowego w postaci słomy. Ponadto popioły z biomasy, ze względu na ich stosunkowo dużą dostępność, mogą być również wykorzystywane do poprawy i stabilizacji składowania CO₂ na terenach

geologicznych jako adsorbenty stałe [195]. W ten sposób, materiał odpadowy może służyć jednocześnie jako wypełniacz wolnej przestrzeni, np. podsypka w wyeksploatowanej kopalni, jak i surowiec wiążący w swoich strukturach zatłaczany pod ziemię dwutlenek węgla.

9. WPLYW ROZKŁADU ZIARNOWEGO ORAZ STRATY PRAŻENIA NA PROCES ADSORPCJI CO₂ PRZEZ POPIOŁ LOTNY I ŻUŻEL

9.1. Wstęp

Proces adsorpcji został szeroko opisany w poprzednim rozdziale, w którym to analizie poddane zostały próbki popiołu wytworzone w warunkach laboratoryjnych z użyciem dodatków paliwowych oraz paliwa w postaci słomy pszennej. Próbki te były z zasady dopalone, czyli nie zawierały żadnych substancji palnych rozpoznawanych jako tzw. strata prażenia (LOI). Kolejny etap badań zdolności sorpcyjnych polegał na identyfikacji zdolności sorpcyjnych popiołu uzyskanego z instalacji w skali przemysłowej. Dodatkowo zdecydowano się na identyfikację zdolności adsorpcji poszczególnych frakcji UPS oraz wpływu zawartości części palnych na ilość adsorbowanego dwutlenku węgla. Na bazie popiołu lotnego wytworzone zostały dwa dodatkowe adsorbenty, których zdolności adsorpcyjne sprawdzono tą samą metodologią, która została opisana w rozdziale zawierającym opisy metodologii.

Popiół lotny jako mieszanina substancji mineralnych, może być bezpośrednio wykorzystywany w procesach adsorpcji [194]. Istnieje także inna ścieżka wykorzystania popiołu lotnego w charakterze adsorbentu. Możliwe jest ekstrahowanie związków o większej zdolności adsorpcji, wytwarzanie na bazie popiołu lotnego syntetycznego adsorbentu (np. zeolitów) lub jego całościowa modyfikacja, np. poprzez zastosowanie związków chemicznych, proces wymywania, suszenia, kalcynowania itp. [196, 197].

Jednym ze związków, który wykazuje wysokie zdolności sorpcyjne, a który znajduje się w popiele pochodzenia przemysłowego jest karbonizat. Są to niedopalone części palne (węgiel) charakteryzujące się wysoką powierzchnią właściwą. Obecny w takiej postaci węgiel jest częściowo aktywowany fizycznie. Aktywacja fizyczna polega na odgazowaniu surowca organicznego i jego karbonizacji [198], a zawarte w nim pory znacząco zwiększają zdolności adsorpcyjne. Możliwa jest także dalsza obróbka, np. aktywacja chemiczna lub fizyczna, mająca na celu uzyskanie jeszcze większej porowatości, a tym samym zwiększenie pojemności adsorpcyjnej takiego materiału.

Z powyższego wynika, że popiół lotny, czy też denny, zawierający pewne ilości niedopalonych części organicznych, może wykazywać lepsze właściwości adsorpcyjne, niż sama frakcja mineralna popiołu.

9.2. Cel i zakres badań

Celem badań było określenie zdolności adsorpcji (ilości zaadsorbowanego dwutlenku węgla na jednostkę fazy stałej w mmol/g) popiołu lotnego oraz mieszaniny popiołu lotnego i żużla pochodzących ze spalania biomasy w przemysłowym rusztowym kotle ciepłowniczym. Dodatkowo zdolność adsorpcji wyznaczona została w funkcji zawartości części palnych oraz z uwzględnieniem podziału na frakcje w zależności od wielkości cząstek próbek. Badania zostały wykonane w zakresie ciśnienia bezwzględnego od ok. 2 bar do 10 bar. Dla każdej z próbek wyznaczone zostały izotermy adsorpcji w oparciu o 3 opisywane w rozdziale 8.1.2 modele adsorpcji.

9.2.1. Paliwo i popiół

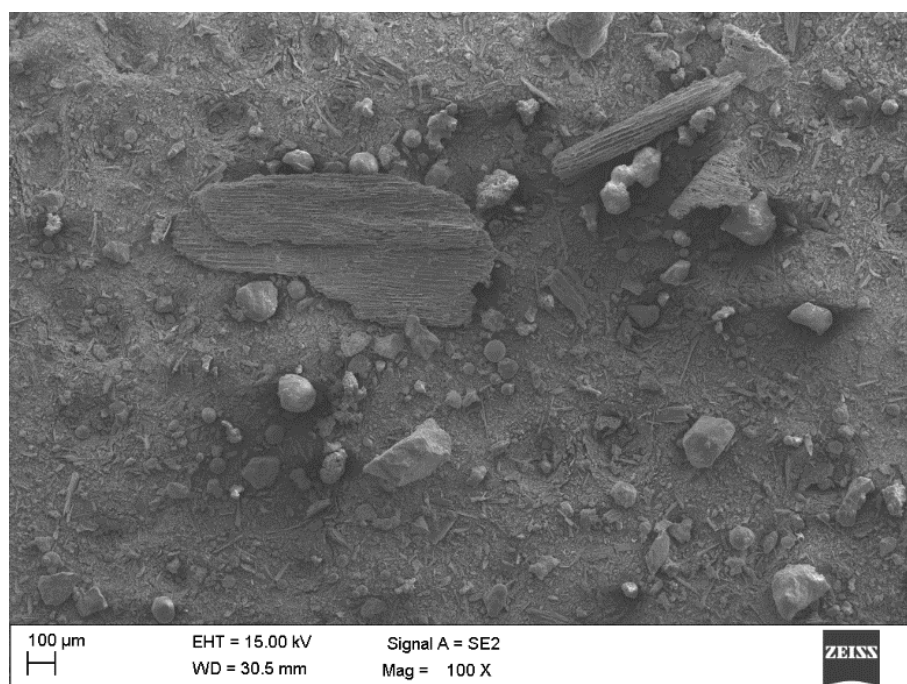
UPS wykorzystywane w badaniach pochodzą z przemysłowego spalania biomasy drzewnej pochodzącej ze ścinki drzew. W rozdziale 7.4 przedstawiona została analiza techniczna oraz elementarna tego paliwa opisanego symbolem „D”. Z uwagi na długie leżakowanie, charakteryzuje się ono dużą zawartością wilgoci oraz podwyższoną zawartością popiołu. Zawartość wilgoci przemijającej, która stanowi różnicę masy pomiędzy paliwem w stanie surowym, a paliwem przechowywanym w warunkach laboratoryjnych wyniosła 31,28% i została wyznaczona po miesięcznym leżakowaniu. Wartość ta stanowi średnią dla 4 próbek oraz została uzyskana dla stanu ustalonego (w 3 kolejnych pomiarach prowadzonych w kilkudniowym odstępie czasu masa próbki pozostawała niezmienna).

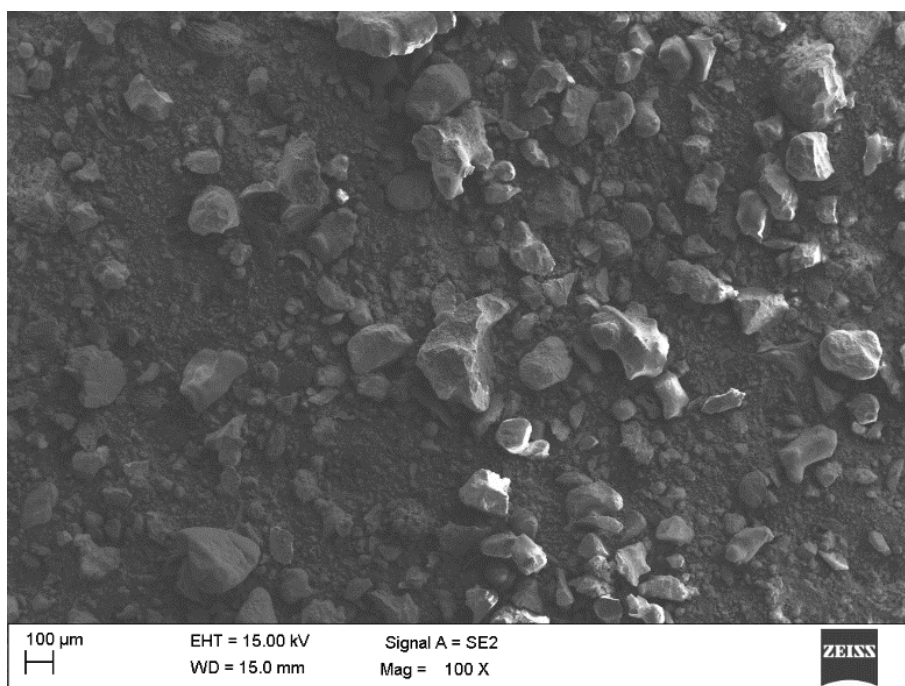
Podstawę badania stanowiły 2 próbki UPS. Pierwsza z próbek to popiół lotny (PL) odebrany spod filtra. Druga z próbek stanowi mieszaninę popiołu lotnego oraz żużla (PLZ) w proporcjach zgodnych z warunkami ruchowymi kotła rusztowego. Można przyjąć, że udział masowy żużla w mieszaninie stanowi ok. 85%, natomiast popiół lotny resztę. Mieszanina ta jest odbierana przez obsługę bloku ciepłowniczego na wyjściu z procesu i stanowi ona odpad, a tym samym jest potencjalnym materiałem przeznaczonym do składowania, bądź produktem handlowym o kodzie odpadu 10 01 03 – Popioły lotne z torfu i drewna nie poddanego obróbce chemicznej. Rys 9.1 przedstawia zdjęcia próbek PL oraz PLZ.



Rys. 9.1 Zdjęcia próbek: PL (lewa) oraz PLZ (prawa)

Na Rys. 9.2 przedstawione zostały zdjęcia SEM obu próbek wykonanych w powiększeniu x100





Rys. 9.2 Zdjęcia SEM (x100) próbek wykorzystywanych w badaniu: PL (góra) oraz PLZ (dół)

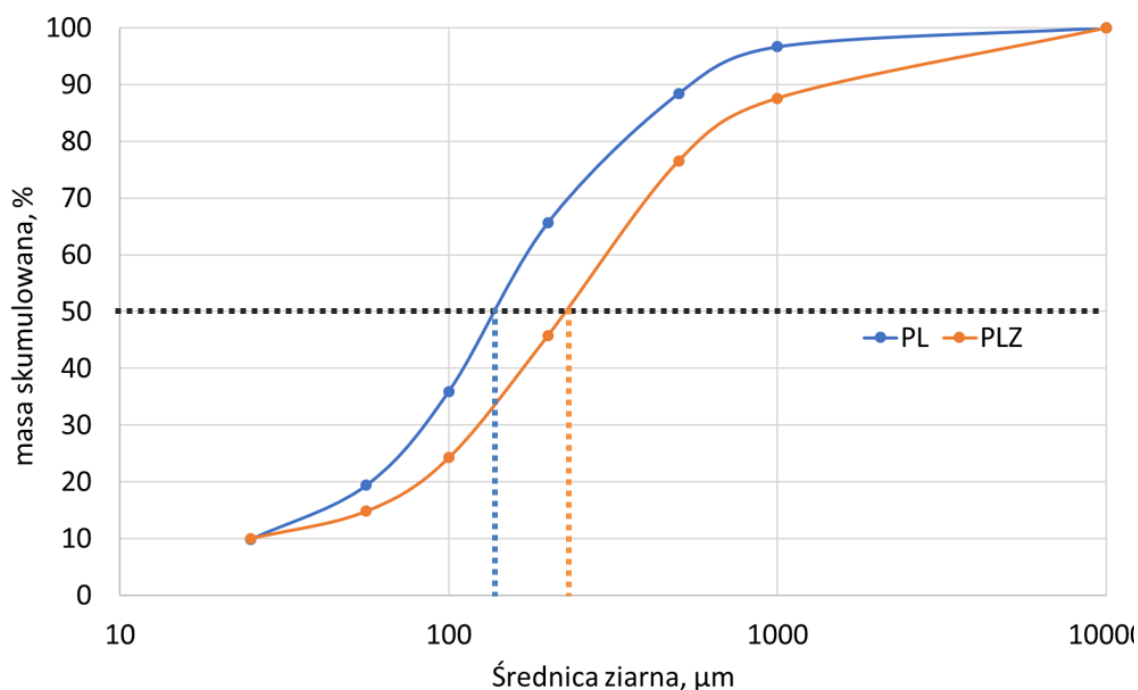
W pierwszej kolejności obie próbki zostały odsiane na sicie wibracyjnym o wielkości oczka 1 mm. W dalszej kolejności frakcje podsitowe zostały podzielone na sitach wibracyjnych na 5 frakcji w zależności od uziarnienia:

- $<25\ \mu\text{m}$
- $25\ \mu\text{m} - 56\ \mu\text{m}$
- $56\ \mu\text{m} - 100\ \mu\text{m}$
- $100\ \mu\text{m} - 200\ \mu\text{m}$
- $200\ \mu\text{m} - 500\ \mu\text{m}$

Każda z próbek została poddana procesowi suszenia w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 120°C przez 2 godziny. W dalszej części metodologia badań oraz schemat obliczeniowy pokrywa się z opisywaną metodologią badania procesu adsorpcji (bez mieszania i spopielenia próbek). Dodatkowo, oprócz łącznie 12 przygotowanych próbek (dwa różne UPS, po 5 próbek podzielonych na frakcje oraz po 1 próbce nieprzesianej) wytworzone zostały 2 próbki adsorbentu, które zostały opisane w dalszej części pracy.

9.3. Analiza sitowa próbek

Dla opisanych powyżej próbek (PL oraz PLZ) wykonana została analiza sitowa, której zadaniem było podzielenie próbek na opisywane frakcje, ale także wyznaczenie rozkładu ziarnowego próbek. Analiza wykonana została zgodnie z metodologią dotyczącą sit wibracyjnych opisywaną wcześniej. Na podstawie analizy sitowej obliczone zostały charakterystyczne wskaźniki d_{10} , d_{50} oraz d_{90} (Tabela 9.1). Oznaczają one średnice, dla których 10%, 50% oraz 90% próbki znajduje się we frakcji podsitowej, np. wskaźnik d_{50} dzieli próbkę na pół: połowa masy próbki (w przypadku analizy sitowej – masowej) charakteryzuje się średnicą mniejszą od tej średnicy, a połowa wielkością ziarna większą. W celu dokładnego obliczenia średnicy odpowiadającym wskaźnikom, wykonana została interpolacja (PL) oraz ekstrapolacja (PLZ) liniowa. Na Rys. 9.3 przedstawione zostały wyniki analizy sitowej próbek wykorzystywanych w badaniach. Na wykresie zaznaczony został także sposób wyznaczania średnicy d_{50} dla każdej z próbek.



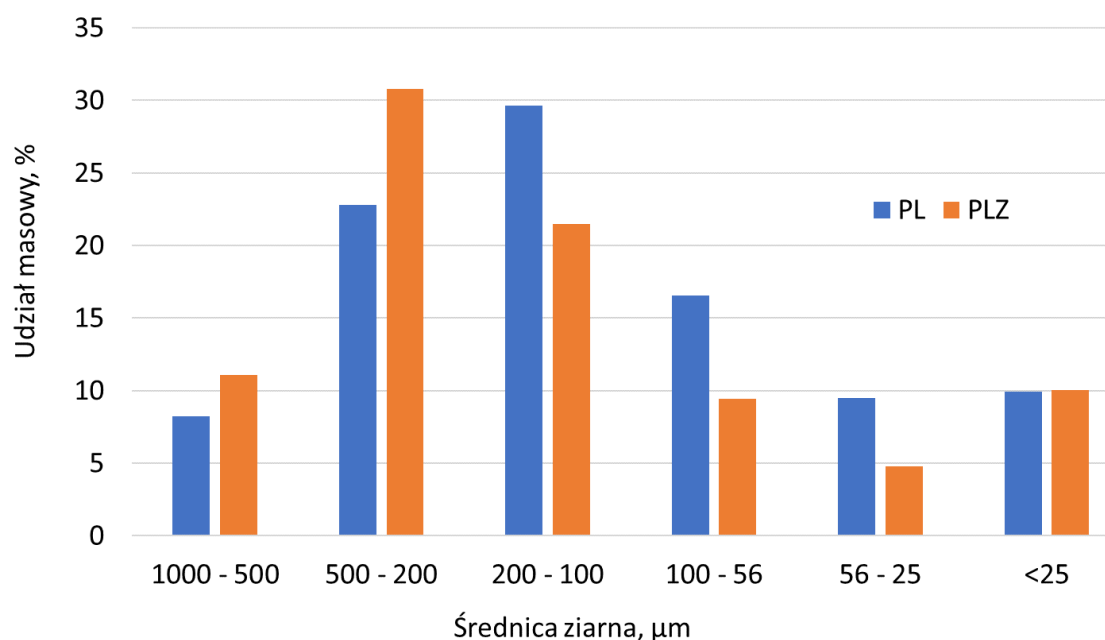
Rys. 9.3 Wykres skumulowany analizy sitowej próbek PL i PLZ wraz z zaznaczonym wskaźnikiem d_{50}

Tabela 9.1 Charakterystyczne wskaźniki rozkładu ziarnowego badanych próbek

Wskaźnik	PL, μm	PLZ, μm
d_{10}	25,25	24,81
d_{50}	147,34	241,43

d_{90}	596,74	2727,09
----------	--------	---------

Na Rys. 9.4 przedstawiony został rozkład masowy frakcji w masie popiołu lotnego (PL) oraz mieszaniny popiołu lotnego i żużla (PLZ).



Rys. 9.4 Rozkład frakcji ziarnowych w próbkach PL i PLZ

9.4. Wyniki badań części palnych (LOI) w popiele

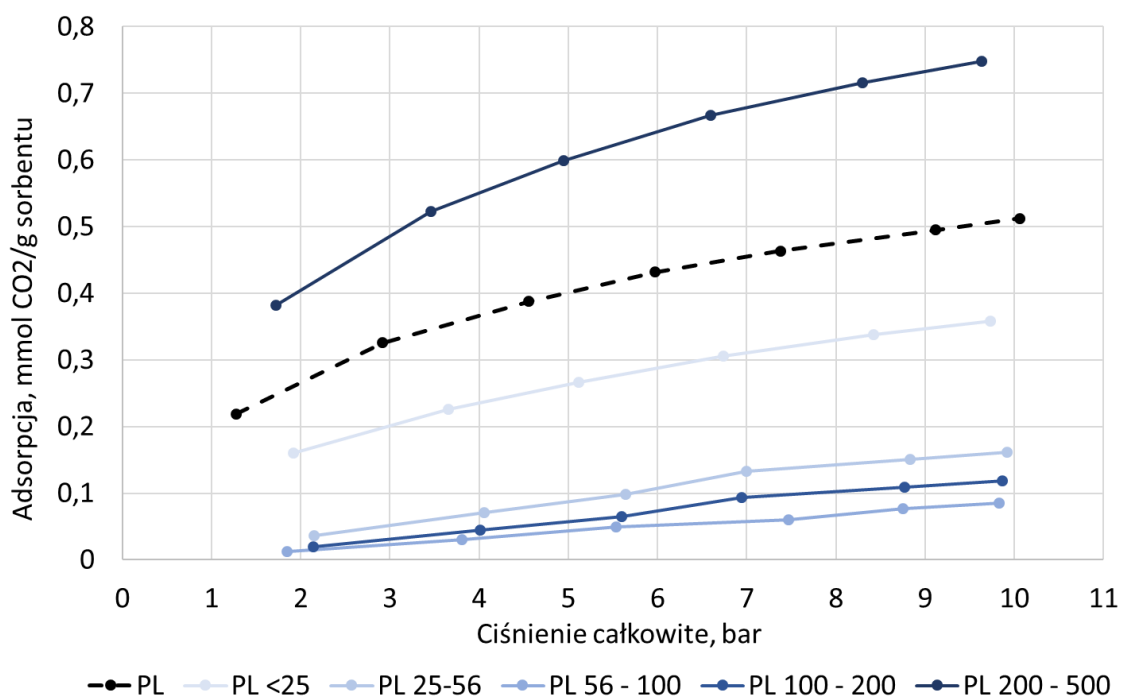
Dla wszystkich opisywanych powyżej frakcji wyznaczona została zawartość części palnych (LOI). Zawartość części palnych jest parametrem określającym ilość materii palnej (najczęściej węgla organicznego) pozostałej w popiele. Tabela 7.2 przedstawia zawartość części palnych (LOI) poszczególnych frakcji dla obu próbek.

Tabela 9.2 Zawartość części palnych (LOI) w badanych próbkach

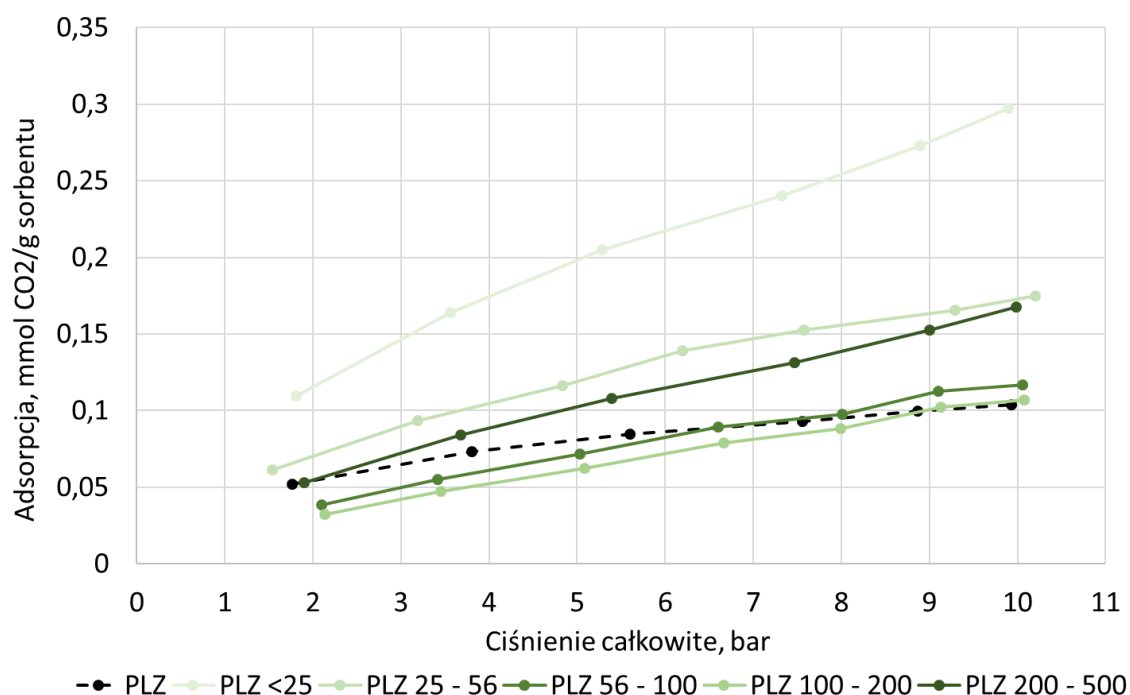
Frakcja, μm	PL, %	PLZ, %
1000 - 500	86,68	2,90
500 - 200	49,25	3,32
200 - 100	4,50	1,80
100 - 56	5,37	5,53
56 - 25	8,56	9,34
<25	22,26	17,60

9.5. Wyniki badań adsorpcji CO₂

Badania zdolności adsorpcyjnej (mmol CO₂/g) przeprowadzone zostały z wykorzystaniem materiałów sypkich w charakterze adsorbentu oraz dwutlenku węgla w roli adsorbentu. Podobnie jak w przypadku popiołów opisywanych w Rozdziale 8, głównym celem było wyznaczenie izoterm adsorpcji w temperaturze 30°C przy ciśnieniu bezwzględnym w zakresie od 2 bar do 10 bar. Badania adsorpcji ciśnieniowej oraz opracowanie wyników pomiarów zostało wykonane zgodnie z metodologią opisaną w rozdziale 6. Na Rys. 9.5 oraz 9.6 przedstawione zostały wyniki adsorpcji CO₂ dla każdej z próbek w funkcji ciśnienia całkowitego panującego w układzie.



Rys. 9.5 Wykres adsorpcji CO₂ w funkcji ciśnienia bezwzględnego próbki PL z podziałem na frakcje ziarnowe



Rys. 9.6 Wykres adsorpcji CO₂ w funkcji ciśnienia bezwzględnego próbki PLZ z podziałem na frakcje ziarnowe.

9.6. Adsorbent na bazie popiołu lotnego

Z dwóch frakcji (1000 μm - 500 μm oraz 500 μm - 200 μm) popiołu lotnego PL wykonane zostały dwa adsorbenty. Celem procesu było wytworzenie na bazie popiołu lotnego materiału o wysokiej zdolności adsorpcyjnej. Proces, w którym wytwarza się sorbent musi być jak najmniej kosztowny oraz jak najprostszy technologicznie, a uzyskane efekty muszą pokrywać nakład inwestycyjny potrzebny do wytworzenia tego typu materiału. Istotne są także inne czynniki jak, np. maksymalna objętość złoża adsorpcyjnego (dyktowana, np. przez rozmiar instalacji), czy kwestie transportowe. Poniżej znajdują się wymagania, wg których należałoby oceniać adsorbent i brać pod uwagę możliwość jego zastosowania:

- adsorpcyjność, czyli ilość zaadsorbowanej substancji w przeliczeniu na jednostkę masy i/lub objętości, np. mmol/g; g gazu/g substancji,
- stabilność cyklu adsorpcja/desorpcja oraz zdolność adsorpcji w funkcji ilości cykli (regeneracja),
- bezpieczeństwo dla środowiska, możliwości utylizacji,
- koszty wytworzenia, użytkowania, utylizacji,
- reaktywność chemiczna,

- odporność temperaturowa, wpływ temperatury na parametry pracy,
- możliwość regeneracji.

Adsorbenty wytworzone na bazie popiołu lotnego wpisują się w założenia GOZ. Dzięki wykorzystaniu produktu odpadowego ogranicza się zużycie materiałów pierwotnych, a co za tym idzie również nakład energii potrzebnej na ich pozyskanie, obróbkę oraz transport. Popiół ten jest także ekologiczny i prosty w utylizacji, gdyż jest on pozostałością po procesie spalania drewna.

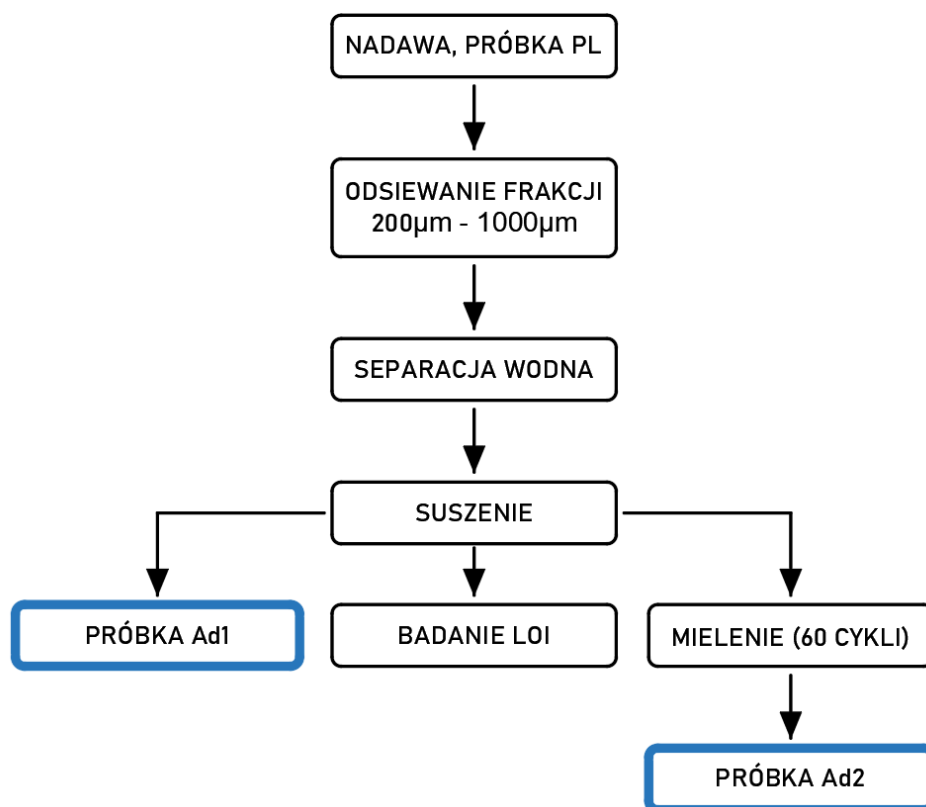
9.6.1. Wytworzenie adsorbentu

Do wytworzenia adsorbentu posłużył popiół lotny o wielkości ziarna powyżej 200 μm (nadawa została odseparowana za pomocą sita 1 mm). Jest to pewnego rodzaju odpad z separacji, gdyż w praktyce tak duże ziarna nie znajdują zastosowania, czy to w charakterze dodatku do betonu, czy też w innych, bardziej specjalistycznych zastosowaniach. Jedyną możliwością użycia tego typu frakcji jest masowe wykorzystanie całości objętości popiołu, np. w charakterze podsadzki bądź materiału do rekultywacji terenów. Należy także zwrócić uwagę na wysoką zawartość części palnych (szczególnie dla frakcji 500 – 1000 μm , która wynosi ponad 85% oraz dla frakcji 200 – 500 μm , która wynosi ponad 40%), która praktycznie eliminuje taki materiał z rynku. Jedyną możliwością pozostaje jego składowanie, które jednak, właśnie ze względu na wysoką zawartość części palnych, jest prawnie zabronione. Wysoka zawartość części palnych wynika najprawdopodobniej z zastosowanej technologii spalania. Kotły rusztowe charakteryzują się małą ilością popiołu lotnego, a jego obecność wynika z technologii podawania powietrza pod ruszt. Powietrze to porywa najmniejsze cząstki paliwa i popiołu. Części palne są stosunkowo lekkie, co dodatkowo powoduje unos tych cząstek. Ze względu na krótki czas przebywania w komorze paleniskowej, większe cząstki zawarte w unosie nie są dopalane, co skutkuje wysokim udziałem LOI w popiele lotnym. Spaleniu ulegają części lotne oraz inne substancje palne zawierające wodór i siarkę. Karbonizat pozostaje niedopalony i w tej postaci zostaje wychwycony przez filtr. Z tego powodu popiół lotny pochodzący z kotłów rusztowych może być atrakcyjny w kontekście zawracania go z powrotem do kotła, odzysku pewnych frakcji (np. karbonizatu) lub innego zagospodarowania, np. w charakterze adsorbentu.

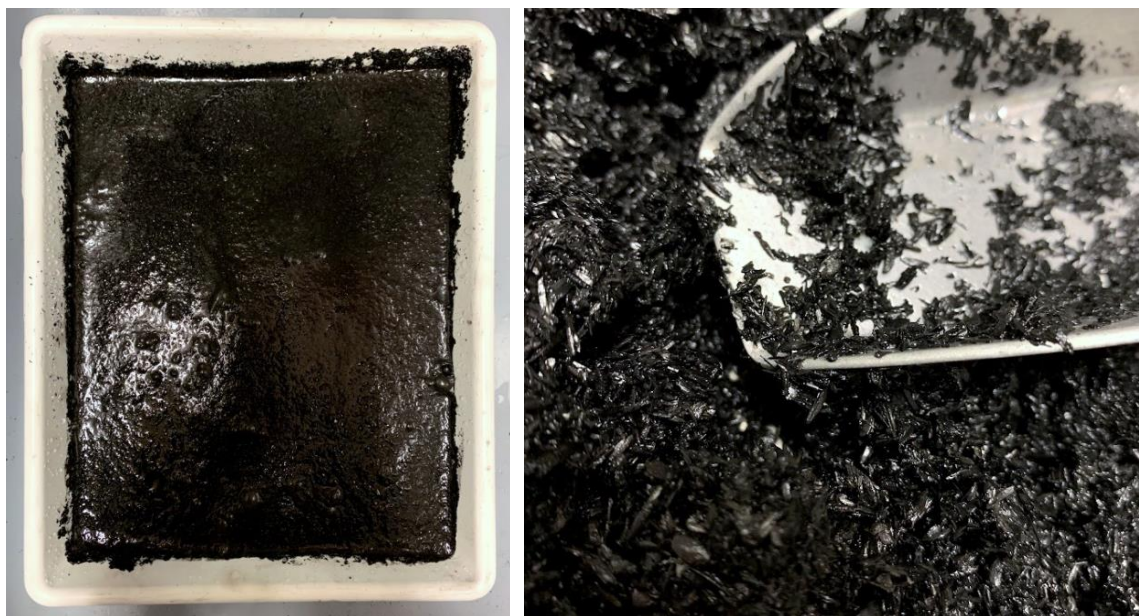
Proponuje się sposób wytwarzania adsorbentu polegający na selekcji opisywanych frakcji z wykorzystaniem separacji wodnej. Separacja ta miała za zadanie oddzielenie cząstek

o gęstości wyższej niż gęstość wody (ok. 1000 kg/m^3) od cząstek lekkich, np. odgazowanego karbonizatu. Idea zastosowania separacji grawitacyjnej w ośrodku wodnym bazuje na różnicy gęstości. Części mineralne są na ogół cięższe (gęstsze) niż woda, dzięki czemu możliwa jest ich bardzo dobra separacja bez użycia specjalistycznych instrumentów laboratoryjnych. Odseparowane w ten sposób cząstki zostały zebrane z powierzchni wody oraz wysuszone. Proces suszenia składał się z dwóch etapów. Suszenie wstępne w temperaturze otoczenia z przepływem powietrza (wysuszone do poziomu zawartości wilgoci równego 13,9%) oraz suszenie właściwe w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 120°C w celu usunięcia reszty wilgoci. Następnie próbka podzielona została na dwie części. Jedna z nich stanowiła gotowy adsorbent Ad 1, a druga została poddana dodatkowemu procesowi mielenia w młynku Hardgrove'a przez 60 cykli. Otrzymany pył stanowił próbkę Ad 2. Celem procesu mielenia była identyfikacja wpływu wielkości ziaren próbki na właściwości adsorpcyjne.

Zweryfikowana zawartość części palnych w próbce wyniosła $\text{LOI} = 93,56\%$, co świadczy o skuteczności separacji wodnej oraz pokazuje, że znakomitą większość odseparowanej próbki stanowi frakcja palna - karbonizat. Przed procesem separacji wodnej LOI nadawy wyniosło $59,2\%$. W wyniku zatężenia części palnych ich zawartość wzrosła o 58% w stosunku do nadawy, co pokazuje wysoką skuteczność separacji. Wyniki można także przedstawić z punktu widzenia balastu (części mineralnej), której zawartość spadła z $40,8\%$ do zaledwie $6,44\%$, co stanowi ponad 6-krotny spadek w stosunku do wartości bazowej. Dodatkową korzyścią z zastosowania separacji wodnej jest wymycie zatkanych porów, usunięcie części potencjalnie zalegającej sadzy, a tym samym zwiększenie powierzchni właściwej próbki, która bezpośrednio wpływa na zdolność adsorpcyjną materiału. Na Rys. 9.7 znajduje się graficzna prezentacja procesu wytwarzania obu próbek oraz zdjęcia (Rys. 9.8) wykonane podczas procesu separacji wodnej.



Rys. 9.7 Proces wytwarzania próbek Ad1 oraz Ad2



Rys. 9.8 Separacja wodna w kuwecie plastikowej oraz odseparowane frakcje

9.6.2. Wyniki adsorpcji CO₂ na wytworzonych adsorbentach

Dla dwóch adsorbentów (Ad1 oraz Ad2) wykonane zostały próby adsorpcyjności z użyciem dwutlenku węgla w charakterze adsorbentu. Poniżej przedstawione zostały wartości (Tabela 9.3) współczynników obliczonych dla poszczególnych modeli (Freundlich, Langmuir, Temkin) wraz z ich dopasowaniem do wyników pomiarowych (parametr R^2):

Tabela 9.3 Parametry modeli izoterm adsorpcji

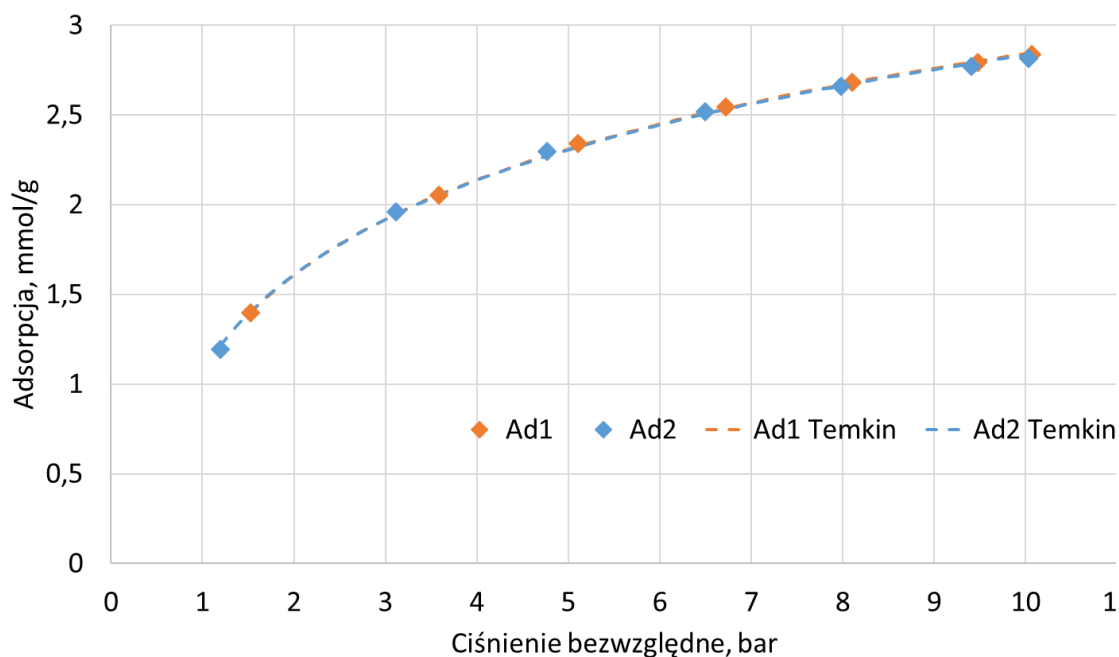
	Freundlich			Langmuir			Temkin		
	K_F	n_F	R^2	q_L	K_L	R^2	B_T	K_T	R^2
Ad1	1,277	2,831	0,987	3,479	0,417	0,997	3292,443	4,083	1,000
Ad2	1,247	2,749	0,979	3,441	0,431	0,999	3314,839	4,145	0,999

Tabela 9.4 przedstawia obliczone wartości adsorpcji CO₂ w funkcji ciśnienia całkowitego dla izoterm wg modelu Temkina. W obu przypadkach (Ad1 oraz Ad2) izoterma Temkina charakteryzuje się najlepszym dopasowaniem (R^2 równe 1 oraz 0,999), co świadczy o zgodności procesu adsorpcji z założeniami modelu. Model Langmuira nieznacznie odbiegał od wartości obliczonych dla modelu Temkina. Są to bliźniacze modele różniące się założeniami dotyczącymi energii adsorpcji. Model Freundlicha był w tym przypadku najmniej precyzyjny.

Tabela 9.4 Ilość zaadsorbowanego CO₂ dla poszczególnych ciśnień wg modelu Temkina

P, bar	2	5	8	10
Ad1, mmol/g	1,608	2,310	2,670	2,841
Ad2 mmol/g	1,609	2,306	2,664	2,833

Na wykresie (Rys 9.9) przedstawiono wyniki pomiarów oraz izotermę adsorpcji Temkina obliczone dla obu próbek.



Rys. 9.9 Wykres adsorpcji wraz z izotermami adsorpcji w funkcji ciśnienia bezwzględnego dla dwóch adsorbentów Ad1 oraz Ad2.

9.7. Dyskusja wyników i wnioski

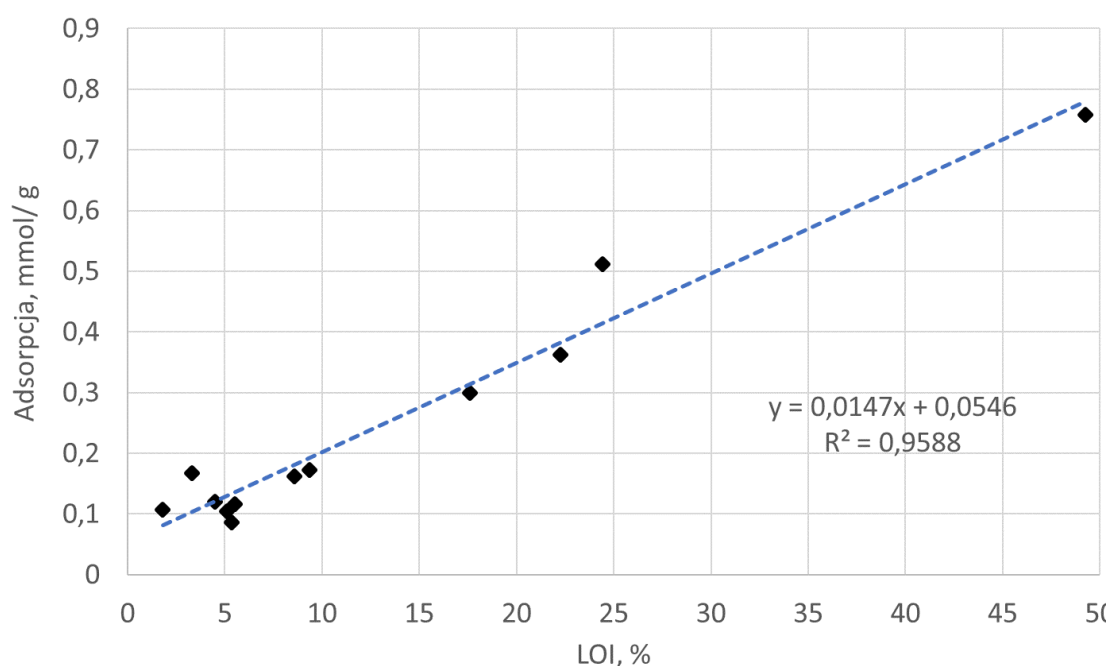
Pierwszym z celów prezentowanych badań adsorpcyjności było wyznaczenie zależności pomiędzy zawartością części palnych w popiele (LOI) oraz ilością zaadsorbowanego CO₂. Poniższe wyniki (Tabela 9.5) przedstawiają zdolność adsorpcji CO₂ przy ciśnieniu równym 10 bar obliczoną dla każdej z próbek. Dla niektórych z próbek wyniki przy ciśnieniu 10 bar nie zostały osiągnięte, jednak z uwagi na bardzo niewielką różnicę ciśnienia (maksymalnie ok. 0.35 bar) zdecydowano się na ekstrapolację wyników z użyciem linii trendu o bardzo wysokim stopniu dopasowania $R^2 \approx 1$.

Tabela 9.5 Zależność pomiędzy zdolnością adsorpcji a LOI badanych próbek

Próbka	Adsorpcja CO ₂ , mmol/g	LOI, %
PL 500 - 200	0,7573	49,25
PL 200 – 100	0,1198	4,50
PL 100 – 56	0,0868	5,37
PL 56 – 25	0,1626	8,56
PL <25	0,3621	22,26
PL	0,5111	24,44
PLZ 500 – 200	0,1676	3,32
PLZ 200 – 100	0,1065	1,80
PLZ 100 – 56	0,1166	5,53

PLZ 56 – 25	0,1728	9,34
PLZ <25	0,2995	17,60
PLZ	0,1043	5,09

Na tej podstawie wykonany został wykres (Rys. 9.10) obrazujący ilość zaadsorbowanego CO₂ w funkcji zawartości części palnych w popiele. Dodana została linia trendu wraz z obliczonym współczynnikiem R², który stanowi miarę dopasowania modelu.



Rys. 9.10 Wykres zależności ilości zaadsorbowanego CO₂ w funkcji zawartości części palnych wraz z liniową funkcją trendu

Z wykresu wynika, że istnieje silna zależność pomiędzy zawartością części palnych w UPS, a ilością zaadsorbowanego CO₂. Dla linii trendu w postaci funkcji liniowej, współczynnik dopasowania prostej przyjmuje stosunkowo wysoką wartość $R^2=0.9588$. Świadczy to o dobrym dopasowaniu oraz względnie liniowej zależności pomiędzy zawartością części palnych, a ilością zaadsorbowanego gazu przy ciśnieniu bezwzględnym równym 10 bar. Wyniki te wskazują na bardzo duży udział karbonizatu w procesie adsorpcji. Odgazowane cząsteczki paliwa charakteryzują się bowiem bardzo wysoką porowatością oraz dużą powierzchnią właściwą. Obie te właściwości odpowiadają w głównej mierze za zdolności adsorpcyjne.

Kolejną z analizowanych zależności był wpływ rozkładu ziarnowego (wielkości cząstek) na ilość zaadsorbowanego gazu. W tym przypadku nie zaobserwowano szczególnej korelacji pomiędzy tymi dwoma wielkościami, co może wynikać z bardzo dużej zależności adsorpcyjności od zawartości części palnych, która jest różna w każdej z wydzielonych frakcji. Co prawda w obu przypadkach próbki o najniższej ziarnistości ($<25\ \mu\text{m}$) wykazywały się lepszymi zdolnościami adsorpcji, niż próbki charakteryzujące się większymi ziarnami, jednak w obu przypadkach w najmniejszej z frakcji znajdowało się też bardzo dużo niedopalonych części paliwa. Fakt ten potwierdza także próbka popiołu lotnego (PL 200 – 500), w której zawartość części palnych wynosiła prawie 50%. Próbka ta charakteryzowała się najlepszą adsorpcyjnością, która dla 10 bar wynosiła 0,7573 mmol/g.

Dzięki silnej zależności pomiędzy zawartością części palnych a adsorpcyjnością, zdecydowano o wytworzeniu dwóch opisanych powyżej adsorbentów: Ad 1 oraz Ad 2. Zdecydowano się na metodę separacji wodnej, bazującej na różnicy gęstości pomiędzy frakcjami lekkimi (najczęściej niedopalone cząstki paliwa oraz inne lekkie struktury) oraz frakcjami ciężkimi (części mineralne). Zebrany w ten sposób materiał składał się w 93,56% z części palnych. Dzięki przebywaniu w wysokiej temperaturze w komorze paleniskowej, karbonizat został pozbawiony części lotnych w postaci węglowodorów. Separacja wodna jest tanią i szybką metodą separacji, która wymaga jednak dalszego długiego i energochłonnego procesu suszenia. Warto rozważyć inne możliwości separacji, np. separację pneumatyczną bądź też cyklonową. Odseparowany w ten sposób materiał może także stanowić produkt handlowy. Węgiel w tej postaci jest szeroko stosowanym surowcem, np. do wytwarzania węgla aktywowanego. Proces aktywacji może następować, np. na skutek zastosowania pary wodnej o wysokiej temperaturze pod wysokim ciśnieniem [198]. W celu uzyskania jeszcze wyższej zawartości części palnych należałoby zastosować dwustopniowy proces separacji wodnej lub inny proces pozwalający uzyskać jeszcze wyższą zawartość węgla elementarnego.

Uzyskane w ten sposób próbki w sposób zdecydowany odbiegają jakością od popiołów surowych (wprost po procesie spalania). Dodatkowo dzięki przygotowaniu dwóch próbek (Ad1 oraz Ad2) możliwe było określenie wpływu mielenia na ilość zaadsorbowanego dwutlenku węgla. Analizy wykazały, że proces mielenia nie ma znaczenia i w niewielki sposób wpływa na poprawę właściwości adsorpcyjnych próbki. W przypadku materiału, który został domielony, uzyskano nieznacznie gorsze wyniki adsorpcji gazu (różnica

poniżej 0,3%), co pokazuje, że dla próbki składającej się w ponad 90% z czystego pierwiastka węgla, wielkość cząstek nie ma wpływu na zdolności adsorpcyjne. Fakt ten łączy się także z wnioskami uzyskanymi w procesie analizy wpływu wielkości ziarna na ilość zaadsorbowanego gazu dla nieprzetworzonych popiołów PL oraz PLZ. Wyniki te pokazują też, że nakład energetyczny, który należy ponieść na dodatkowe mielenie jest w tym przypadku nieuzasadniony, w przeciwieństwie do procesu przesiewania, który wymaga niższych nakładów energii.

Dodatkowo z pomocą modeli adsorpcji opisywanych w rozdziale 8.1.2 wykonana została analiza teoretyczna bazująca na założeniach wykorzystywanych do tworzenia poszczególnych izoterm adsorpcji. W przypadku obu adsorbentów (Ad1 i Ad2) współczynniki uzyskane dla poszczególnych modeli z użyciem oprogramowania do modelowania procesu adsorpcji CAVS oraz współczynniki dopasowania izoterm do danych pomiarowych R^2 są praktycznie identyczne, stąd oba adsorbenty podlegają tej samej analizie. Najlepsze dopasowanie modelu do danych pomiarowych występuje dla modeli Temkina oraz Langmuira. Oba adsorbenty wykazują bardzo dobry stopień dopasowania równy 1 oraz 0,999 w przypadku modelu Temkina oraz 0,997 oraz 0,999 w przypadku modelu Langmuira. Fakt ten może świadczyć o tym, że adsorbenty te wpisują się w założenia obu modeli: homogeniczność, tworzenie się monowarstwy, brak oddziaływania pomiędzy cząsteczkami adsorbatu, ograniczona ilość miejsc aktywnych wraz ze malejącym nieliniowo z ich dostępnością ciepłem adsorpcji. Model Freundlicha w mniej dokładny sposób opisuje wyniki uzyskane eksperymentalnie dla próbek Ad1 oraz Ad2. Bazuje on na założeniu heterogeniczności, czyli dużej różnorodności powierzchni. W tym przypadku adsorbentem jest w znakomitej większości (>90%) karbonizat, który wykazuje homogeniczne właściwości. Modele matematyczne znajdują więc w tym przypadku swoją reprezentację w wynikach eksperymentalnych.

Wytworzenie celowego adsorbentu pozwala na zmianę charakterystyki surowca. W rozdziale 8, w którym przedmiotem analiz były popioły mineralne z dodatkiem glinokrzemianów, dominującym mechanizmem był mechanizm opisywany, m.in. przez Freundlicha. W tym przypadku obserwujemy wyraźne odejście od procesu adsorpcji na powierzchni heterogenicznej, zastąpione przez homogeniczność karbonizatu.

Należy mieć na uwadze fakt, że wszystkie analizowane próbki oraz wyniki (ilość zaadsorbowanego dwutlenku węgla w przeliczeniu na 1 gram adsorbentu) wymiarowane

są masowo. W przypadku materiału, jakim jest popiół, należy brać pod uwagę zmienną objętość właściwą (gęstość) poszczególnych frakcji. Różnice pomiędzy poszczególnymi frakcjami potrafią być znaczące, a wynikają m.in. z zawartości lekkich części palnych oraz różnej gęstości minerałów zawartych w popiele. W przypadku porównywania próbek Ad1 oraz Ad2 występowały bardzo duże różnice w gęstości nasypowej materiałów sypkich. Z uwagi na to, że próbka Ad1 składa się z ziaren znajdujących się pomiędzy sitami 200 μm – 1000 μm , próbka charakteryzuje się znacznie mniejszą gęstością nasypową w stosunku do swojego zmielonego odpowiednika, co przekłada się na dużo większą zajmowaną przez nią objętość. Fakt ten może w pewien sposób rekompensować nakład energetyczny na proces mielenia.

Różnica w ilości zaadsorbowanego gazu jest znaczna. W przypadku próbki PL wartość ta wynosiła 0,5111 mmol/g, w przypadku próbki PLZ była ona równa 0,1043 mmol/g. Wyniki uzyskane dla próbek Ad1 oraz Ad2 wynoszą kolejno 2,841 mmol/g oraz 2,833 mmol/g. Zastosowanie opisywanych powyżej procesów pozwala na wytworzenie adsorbentu wykazującego się ponad 5,5-krotnie większą adsorpcyjnością niż popiół lotny (PL) oraz o ponad 27-krotnie większą adsorpcyjnością w porównaniu z mieszaniną popiołu lotnego i żużla (PLZ). Wyniki te pokazują, że w stosunkowo prosty sposób, możliwe jest otrzymanie adsorbentu o dużo wyższej zdolności adsorpcji CO_2 . Badania te także pokazują, że popiół lotny z kotła rusztowego może być istotnym źródłem karbonizatu, który może zostać wykorzystany ponownie w myśl GOZ, jako surowiec o szerokim i wielobranżowym zastosowaniu. Zgodnie z wynikami pochodzącymi z analizy sitowej oraz analizy zawartości części palnych, na każdą tonę popiołu lotnego przypada ok. 184 kg karbonizatu zawartego we frakcji 1000 – 200 μm oraz ok. 244 kg zawartego w całej objętości popiołu lotnego. Na każdą tonę mieszaniny popiołu lotnego i popiołu dennego z opisywanego biomasowego kotła rusztowego przypada ok. 13,4 kg karbonizatu zawartego we frakcji 1000 – 200 μm oraz ok. 50,9 kg zawartego w całej objętości odpadu. Frakcja 1000 μm – 200 μm została w tym miejscu wyróżniona, gdyż to właśnie ona charakteryzuje się najmniejszą możliwością utylizacji (w przypadku utylizacji popiołów i żużli, im mniejsze cząstki tym lepiej). Z użyciem tej frakcji zostały wykonane dwa pochodne sorbenty, które wykazują się wysoką zdolnością adsorpcji CO_2 .

10. WALORYZACJA POPIOŁU PROCESEM MIELENIA

10.1. Wstęp

W rozdziale 4 rozprawy wspomniane zostały możliwości oddziaływania na UPS oraz ich właściwości na różnych etapach procesu. Opisywane w tym rozdziale badania dotyczą etapu, który następuje po procesie spalania. Jest to więc waloryzacja powstałego już popiołu - odpadu. Oprócz właściwości chemicznych popiołu zależnych w głównej mierze od jego składu, bardzo ważną funkcję w kontekście przyszłego zagospodarowania UPS pełni wielkość cząstek oraz ich rozkład. To właśnie wielkość cząstek predysponuje UPS do dalszych zastosowań z punktu widzenia inżynierii materiałowej i budownictwa. Trudno bowiem wyobrazić sobie, żeby cząstki popiołu o wielkości kilku milimetrów mogły stanowić, np. homogeniczny wypełniacz polimerowy nie wpływający negatywnie na jego właściwości mechaniczne.

W rozdziale 3.2.5 opisane zostało potencjalne wykorzystanie popiołu lotnego w charakterze wypełniacza. Autorzy artykułu [199] zbadali wpływ wielkości cząstek popiołu oraz udziału masowego napelnacza w produkcie finalnym na właściwości mechaniczne uzyskanego kompozytu. Badania wykazały wzrost wytrzymałości na rozciąganie kompozytu epoksydowego wraz ze wzrostem udziału masowego napelnacza w postaci popiołu lotnego, aż do pewnej wartości granicznej. Autorzy wyznaczyli optymalną dawkę napelnacza w ilości 30% udziału masowego, co stanowi stosunkowo dużą wartość z punktu widzenia ekonomii oraz efektu ekologicznego (ograniczenie zużycie surowców pierwotnych). W tym samym badaniu stwierdzono wpływ rozdrobnienia popiołu (wielkości cząstek) na właściwości mechaniczne. Próbkę o mniejszej wielkości ziarna ($<53\ \mu\text{m}$) wykazywały lepsze właściwości mechaniczne w stosunku do napelnacza o wielkości ziarna $<90\ \mu\text{m}$.

W innej z publikacji [103] autorzy zwracają uwagę na silną zależność właściwości kompozytów na bazie PCV i popiołu lotnego od wielkości ziaren oraz zawartości krzemionki (SiO_2) oraz związków wapnia reprezentowanych jako CaO w popiele. Mniejsze cząsteczki popiołu wpływają pozytywnie na właściwości mechaniczne, plastyczne oraz reologiczne kompozytów. Efekt ten jest wzmacniany przez wyższą zawartość związków wapniowych i/lub krzemionki w przesianym poniżej $50\ \mu\text{m}$ oraz $25\ \mu\text{m}$ popiele.

Zgodnie z tym, co zostało opisane w Rozdziale 4.3 możliwa jest funkcjonalizacja UPS poprzez mielenie. Proces ten pozwala uzyskać drobniejsze frakcje popiołu, niż te pochodzące bezpośrednio z procesu spalania. Efekt ten jest bardzo dobrze widoczny na wykresie rozkładu ziarnowego, na którym zaznaczona jest objętość skumulowana oraz objętość cząstek badanej średnicy.

Treść akapitu czasowo utajniona z uwagi na toczące się postępowanie zgłoszenia patentowego.

Poniżej opisane zostały badania mielenia popiołów lotnych pochodzących z czterech różnych kotłów energetycznych. Popioły te pochodzą ze spalania różnych paliw (węgiel kamienny, biomasa, współspalanie RDF) w różnych technologiach: rusztowej oraz fluidalnej. Zaprezentowany został wpływ mielenia popiołów na rozkład ziarnowy oraz zawartość amoniaku w analizowanych próbkach.

10.2. Cel i zakres badań

Celem badań jest ocena podatności przemiałowej popiołu,

Treść akapitu czasowo utajniona z uwagi na toczące się postępowanie zgłoszenia patentowego.

10.3. Opis badań

Badania wykonane zostały laboratoryjne obejmujące mielenie popiołu w młynku Hardgrove'a, analizę stężenia amoniaku, a także analizę rozkładu ziarnowego. Metodologia badań opisana została w rozdziale 6. Próbką każdego z popiołów, która nie podlegała procesowi mielenia stanowiła poziom referencyjny. W dalszej części będzie ona oznaczana jako próbka 0. Następnie próbki każdego z popiołów zostały odważone i trafiły do młynka kulowego Hardgrove'a, w którym to zostały zmielone przez 500 oraz 1000 cykli.

Po pierwszym mieleniu obejmującym 500 cykli próbka każdego z popiołów została podzielona na dwie części. Jedna część została oznaczona jako próbka „500” i została przeznaczona do dalszych analiz przewidzianych w toku badań. Druga próbka została po raz kolejny poddana procesowi mielenia, które obejmowało kolejne 500 cykli. Trzecia próbka każdego z popiołów została oznaczona liczbą „1000”. Następnie dla wybranych próbek wykonana została analiza laboratoryjna na obecność związków amonowych w popiele. Analiza wykonywana była przez akredytowane laboratorium Energopomiar Sp. z o.o. zgodnie z normą PN-ISO 7150-1:2002. Równocześnie dla każdej z próbek wykonana została analiza rozkładu ziarnowego metodą dyfrakcji laserowej (LDA) zgodnie z uzasadnieniem opisanym w rozdziale 6.4.

10.4. Popioły

Do analizy wykorzystano 4 różne popioły lotne, które odzwierciedlają różne technologie spalania oraz uwzględniają różne paliwa stosowane w energetyce. Poniżej znajduje się opis próbek oraz wyniki analizy tlenkowej (Tabela 10.1) wykonanej dla każdej surowej próbki popiołu. Oprócz analizy tlenkowej wykonana została także analiza straty prażenia (LOI) oznaczająca ilość niespalonej materii w objętości próbki. Analiza tlenkowa została znormalizowana do 100%, co oznacza, że zawartość składników mineralnych (13 badanych tlenków) sumuje się do 1. Rys. 10.1 przedstawia zdjęcia próbek użytych w badaniach.

- próbka nr 1 – A1 – węgiel kamienny spalany w technologii rusztowej,
- próbka nr 2 – A2 – paliwo biomasowe spalane w technologii fluidalnej,
- próbka nr 3 – A3 – węgiel kamienny spalany w technologii fluidalnej,
- próbka nr 4 – A4 – mieszanina węgla kamiennego (40%) i RDFu (60%) spalana w technologii fluidalnej.



Próbka „A1”



Próbka „A2”



Próbka „A3”



Próbka „A4”

Rys. 10.1 Zdjęcia próbek popiołu użytych w badaniach

Tabela 10.1 Analiza tlenkowa próbek użytych w badaniach

<u>Parametr/Nr próbki</u>	<u>A1</u>	<u>A2</u>	<u>A3</u>	<u>A4</u>
SiO₂	43,53	54,21	41,97	31,52
Fe₂O₃	6,80	2,58	5,74	5,81
Al₂O₃	25,30	9,05	23,23	21,47
Mn₃O₄	0,07	0,43	0,04	0,13
TiO₂	1,39	0,37	1,07	1,30

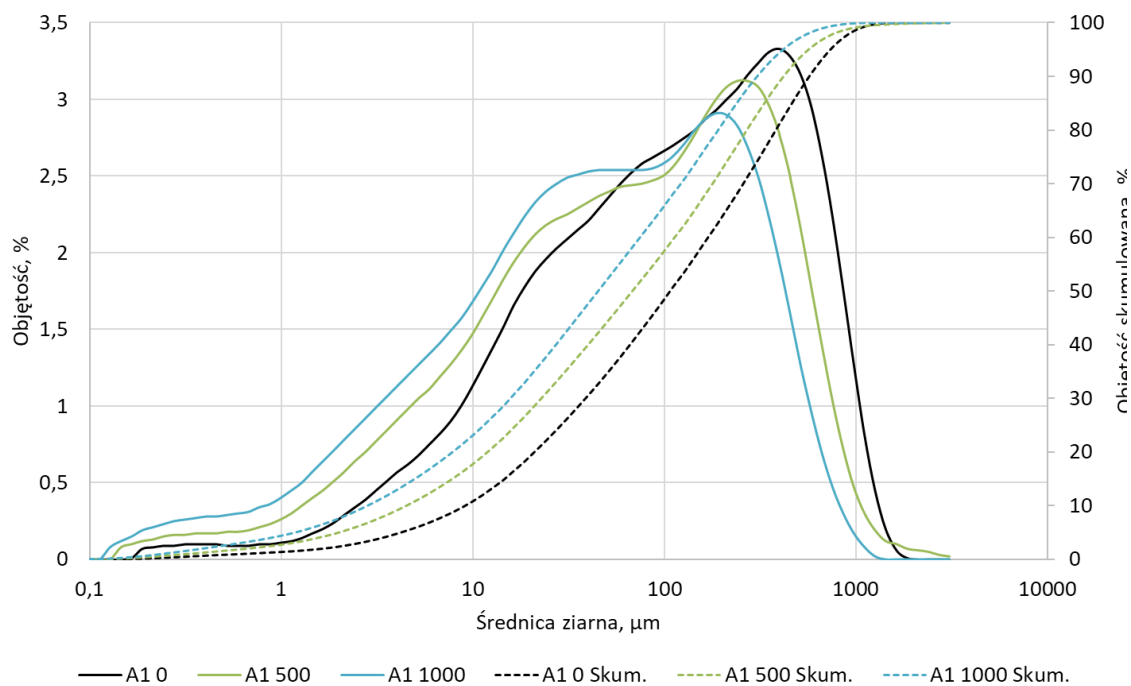
CaO	4,42	14,61	14,55	22,63
MgO	2,61	3,03	1,82	3,06
SO₃	4,73	3,94	7,88	9,01
P₂O₅	3,41	2,06	0,33	0,95
Na₂O	2,22	0,67	1,09	1,69
K₂O	4,67	8,93	2,10	2,15
BaO	0,57	0,08	0,12	0,21
SrO	0,27	0,05	0,06	0,09
Strata prażenia LOI	26,31	6,57	4,25	12,40

Dzięki zróżnicowaniu analizowanych popiołów możliwe jest określenie wpływu technologii spalania oraz rodzaju użytego paliwa/składu tlenkowego popiołów na ich podatność przemiałową, a także na redukcję amoniaku w próbce.

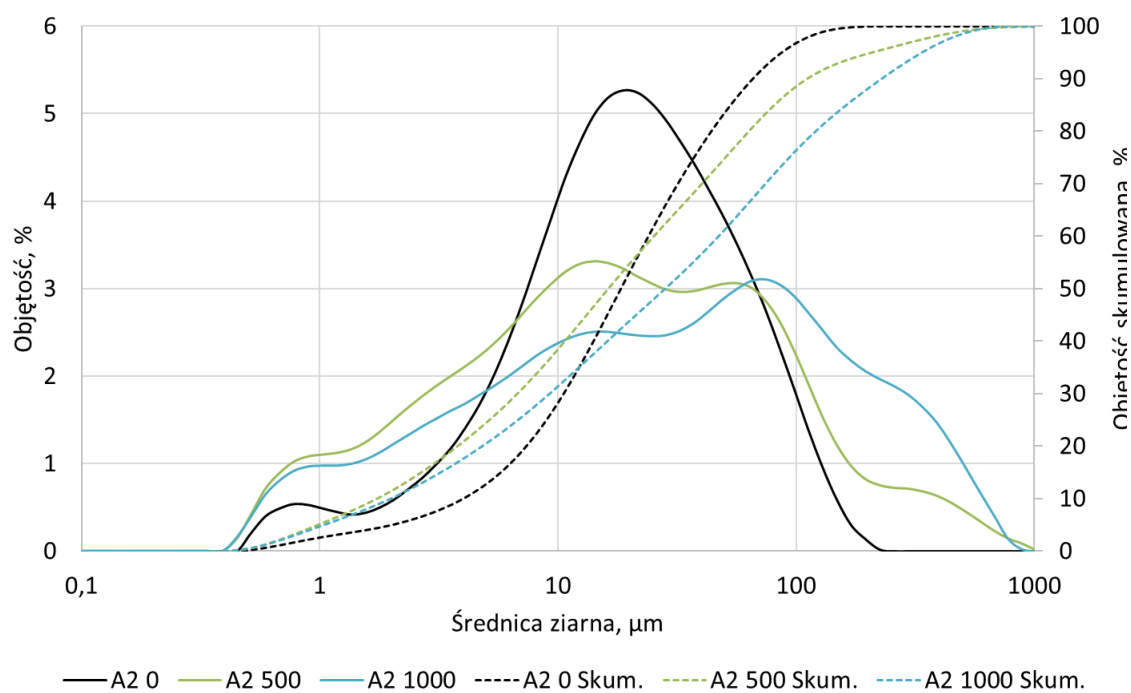
10.5. Analiza procesu mielenia popiołów

W procesie mielenia, w przypadku popiołów pochodzenia biomasowego (A2) oraz pochodzących ze współspalania węgla kamiennego i RDF (A4), zauważono, że w młynku następuje aglomeracja materiału, który zespolił się z bieżnią misy młyna. Jego usunięcie wymagało użycia dużej siły, a odpadający materiał tworzył duże aglomeraty. Podobne zjawiska występowały na powierzchni kul. W objętości próbki występowały także większe aglomeraty o wymiarze liniowym przekraczającym kilka milimetrów. Pierwotnie testowany mechanizm wibracyjny analizy sitowej nie był w stanie rozbić tych aglomeratów, a analiza wykazywała przyrost objętości cząsteczek popiołu po procesie mielenia. W przypadku próbki A1 oraz próbki A3 podobne problemy nie występowały, co jednoznacznie wskazuje na rodzaj paliwa jako źródło potencjalnych problemów podczas procesu mielenia popiołów.

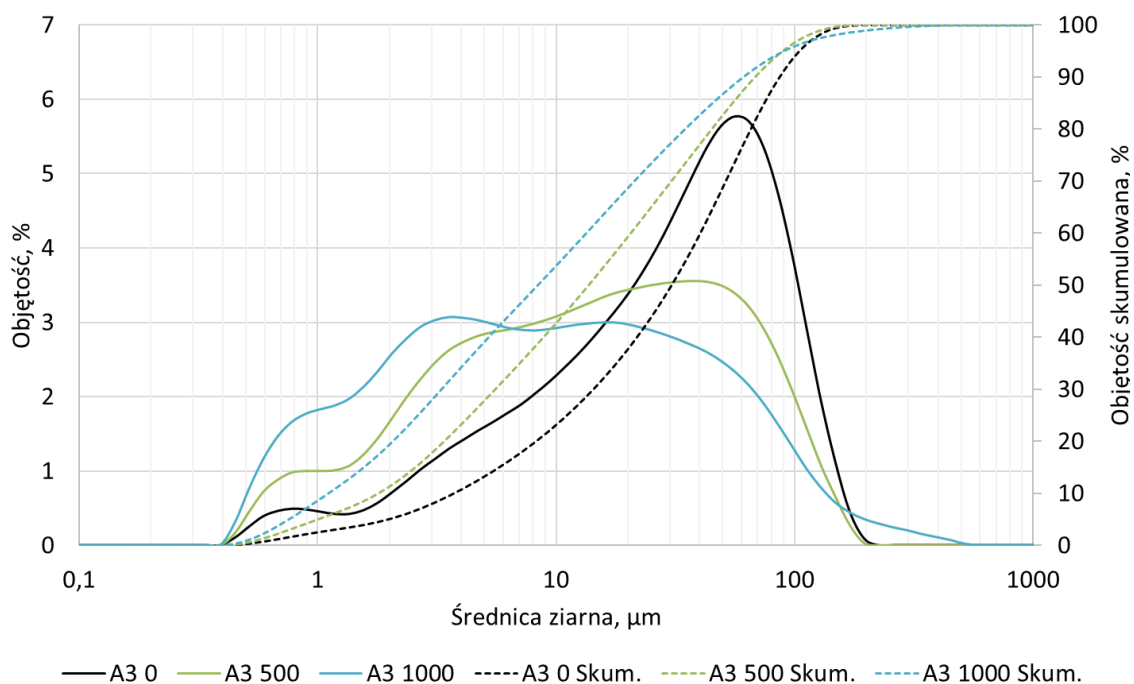
Biorąc pod uwagę powyższe zdecydowano się na analizę metodą dyfrakcji laserowej, której wyniki zaprezentowane zostały na Rys. 10.2 – 10.5.



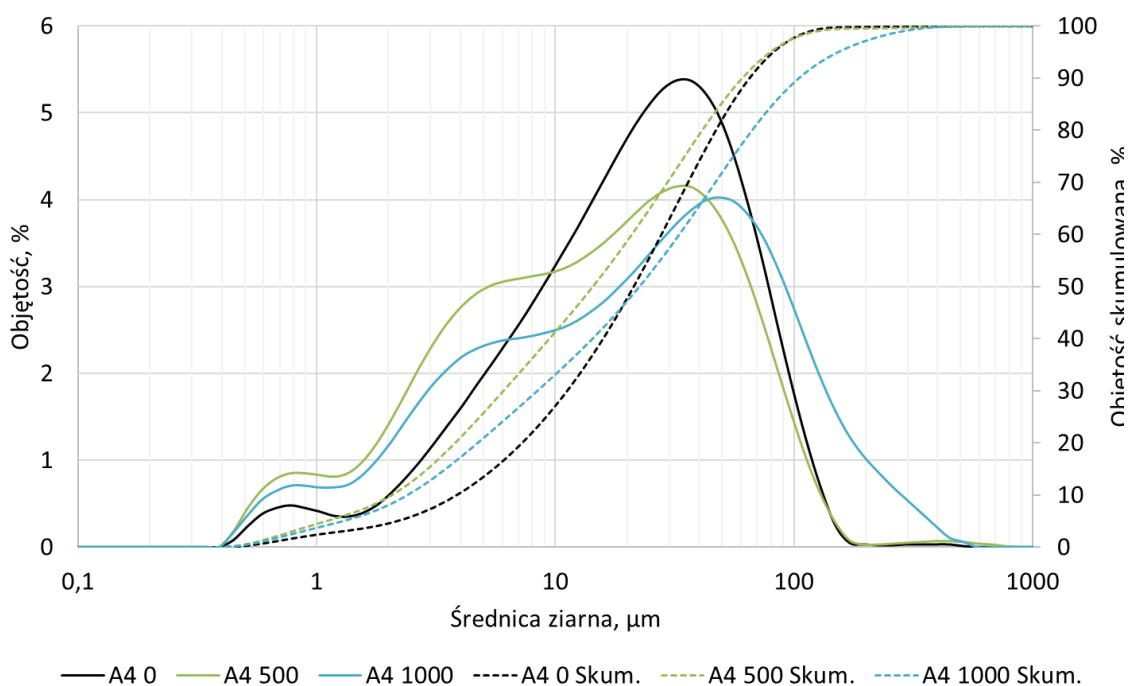
Rys. 10.2 Wykres rozkładu ziarnowego próbki A1 przed i po procesie mielenia



Rys. 10.3 Wykres rozkładu ziarnowego próbki A2 przed i po procesie mielenia



Rys. 10.4 Wykres rozkładu ziarnowego próbki A3 przed i po procesie mielenia



Rys. 10.5 Wykres rozkładu ziarnowego próbki A4 przed i po procesie mielenia

Ponadto dla każdej z próbek obliczone zostały charakterystyczne wskaźniki d_{10} , d_{50} oraz d_{90} , które oznaczają średnicę, poniżej której znajduje się 10%, 50% oraz 90% objętości

próbki (Tabela 10.2). Wskaźniki te pozwalają w szybki sposób scharakteryzować próbkę pod kątem rozkładu ziarnowego, a także wskazać efekty mielenia bez konieczności szczegółowego analizowania wykresów.

Tabela 10.2 Wskaźniki rozkładu ziarnowego próbek użytych w badaniach

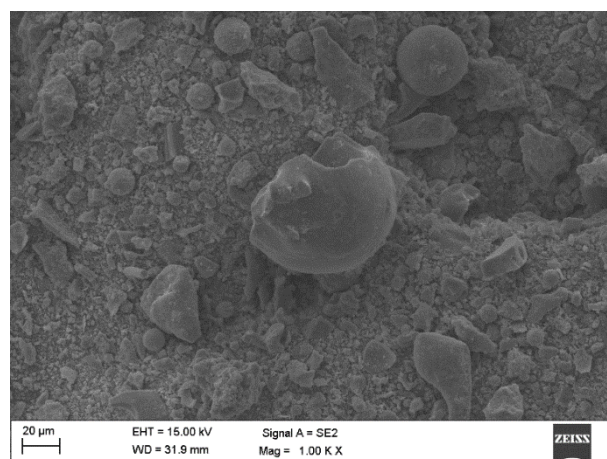
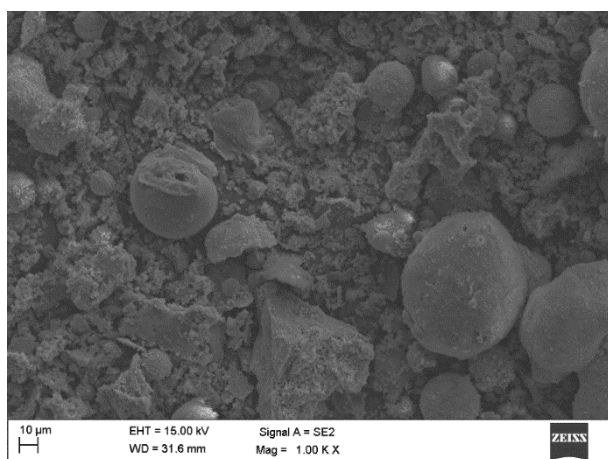
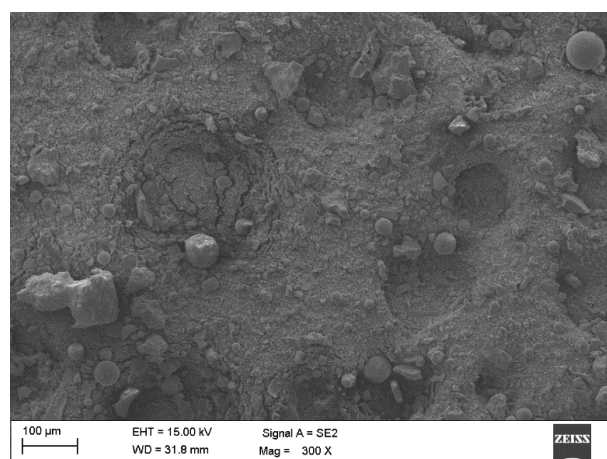
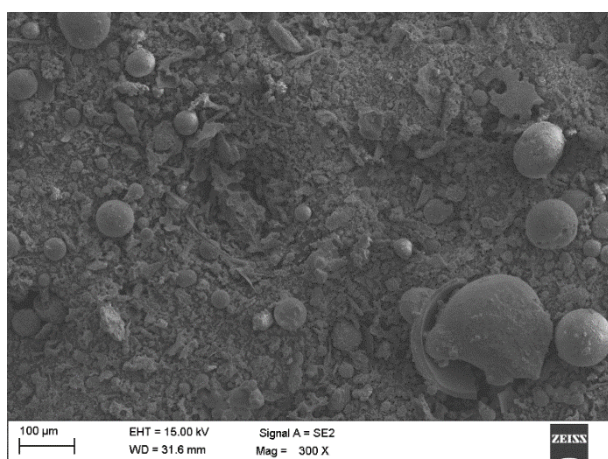
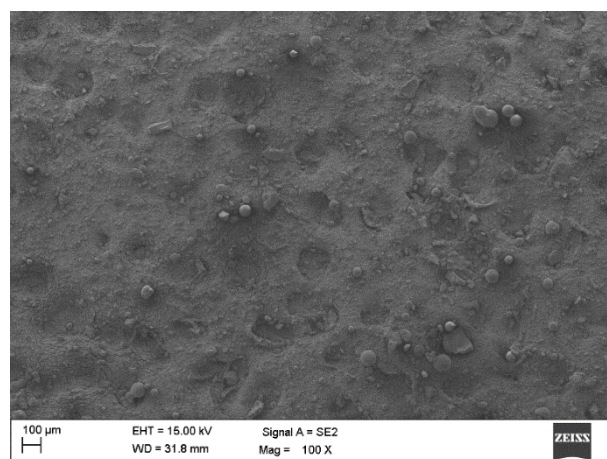
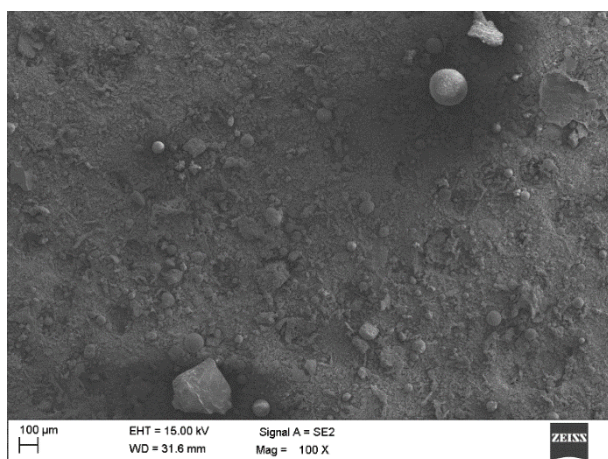
Nazwa próbki	Ilość cykli mielenia	d ₁₀ . μm	d ₅₀ . μm	d ₉₀ . μm
A1	0	9,20	107,51	572,24
A1	500	4,54	68,24	420,17
A1	1000	2,85	45,21	305,42
A2	0	4,01	18,39	65,94
A2	500	1,74	16,26	111,25
A2	1000	1,99	28,25	228,45
A3	0	3,72	32,44	86,52
A3	500	1,79	14,16	68,38
A3	1000	1,11	9,36	61,01
A4	0	3,86	21,43	64,98
A4	500	2,06	16,26	60,87
A4	1000	2,40	24,61	105,12

10.6.

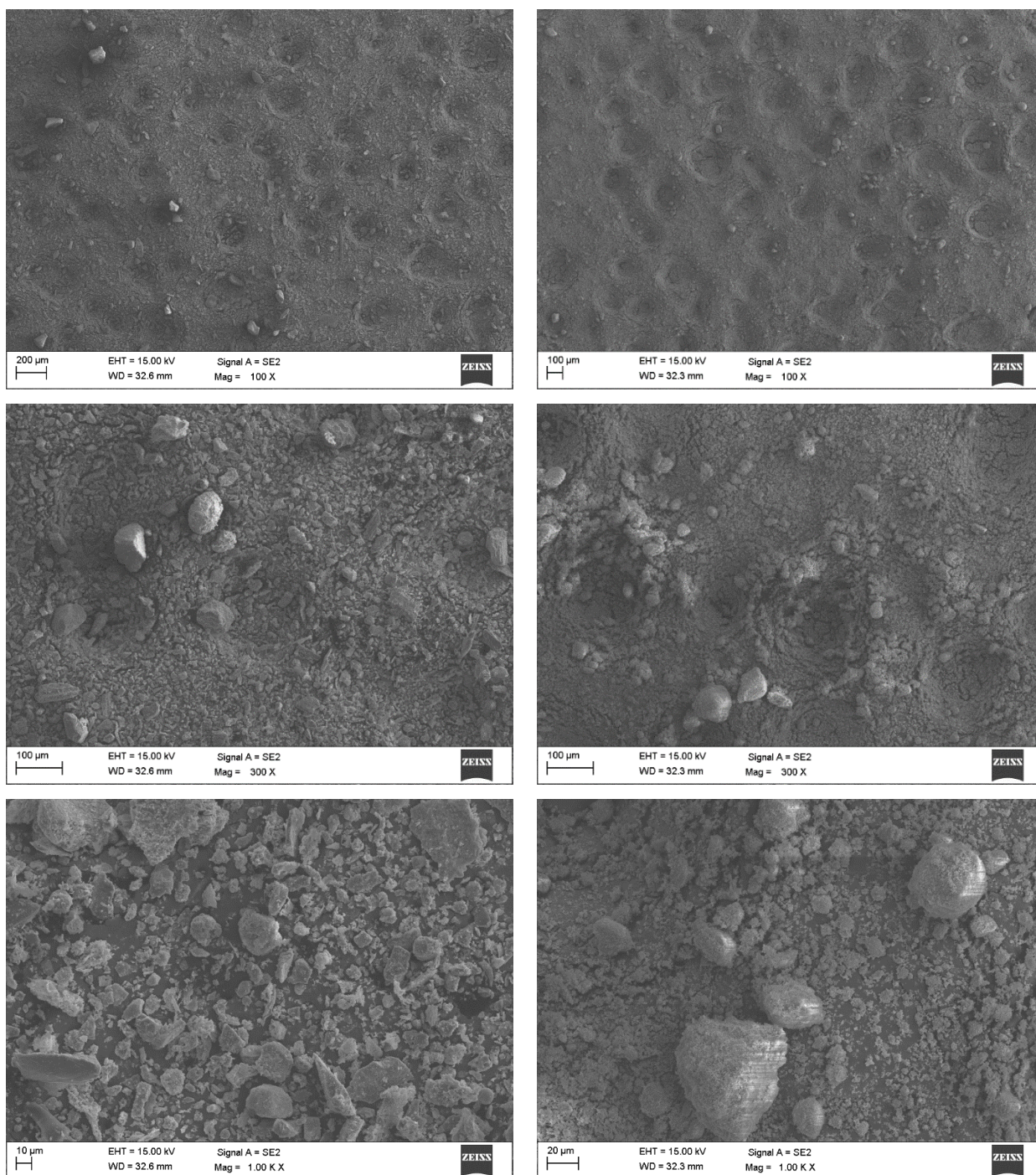
Treść akapitu czasowo utajniona z uwagi na toczące się postępowanie zgłoszenia patentowego.

10.7. Analiza SEM

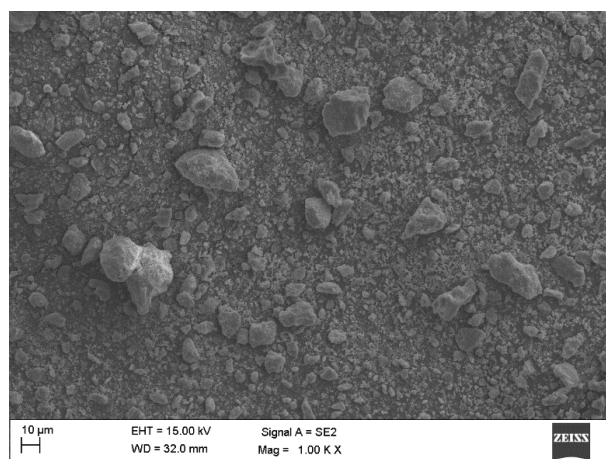
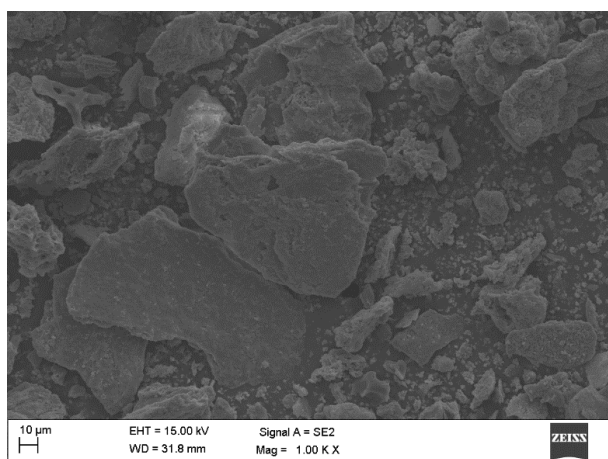
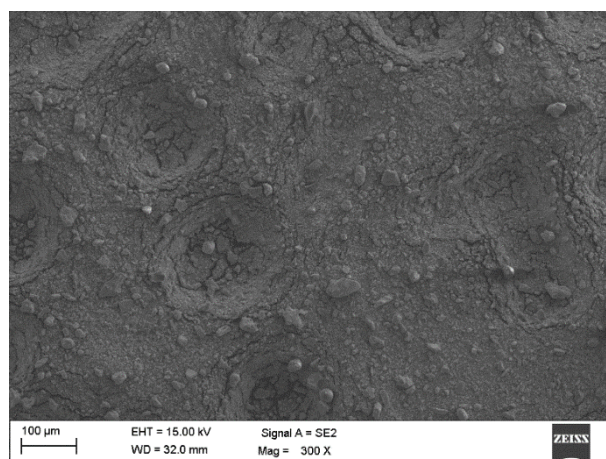
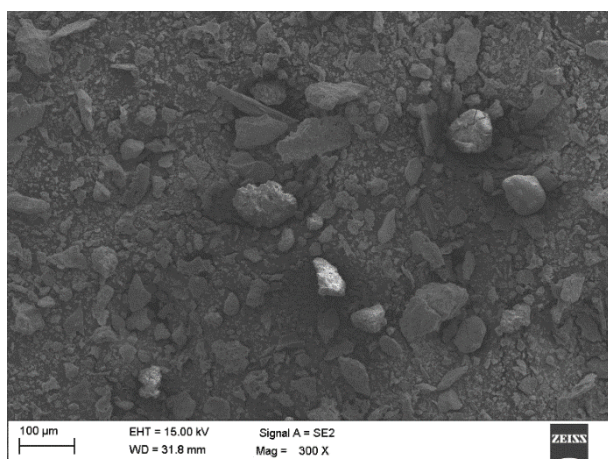
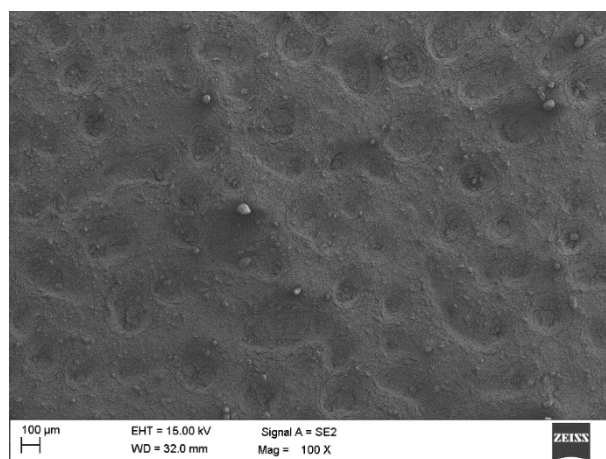
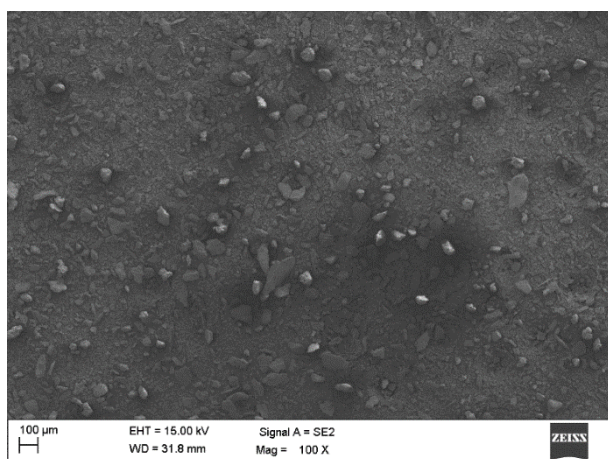
Dla opisanych próbek wykonana została analiza SEM (Skaningowy Mikroskop Elektronowy). Wykonane zostały zdjęcia próbek przed i po procesie mielenia. Cechą charakterystyczną takiej analizy obrazu jest bardzo duże powiększenie oraz bardzo dobra rozdzielczość pozwalająca na dokładną ocenę wizualną próbki. Na Rys. 10.6 – 10.9 przedstawione zostały próbki popiołów przed i po procesie mielenia. Na każdym z rysunków przedstawione zostały próbki w powiększeniu 100x, 300x oraz 1000x, co pozwala ocenić zarówno globalne, jak i lokalne skutki procesu mielenia.



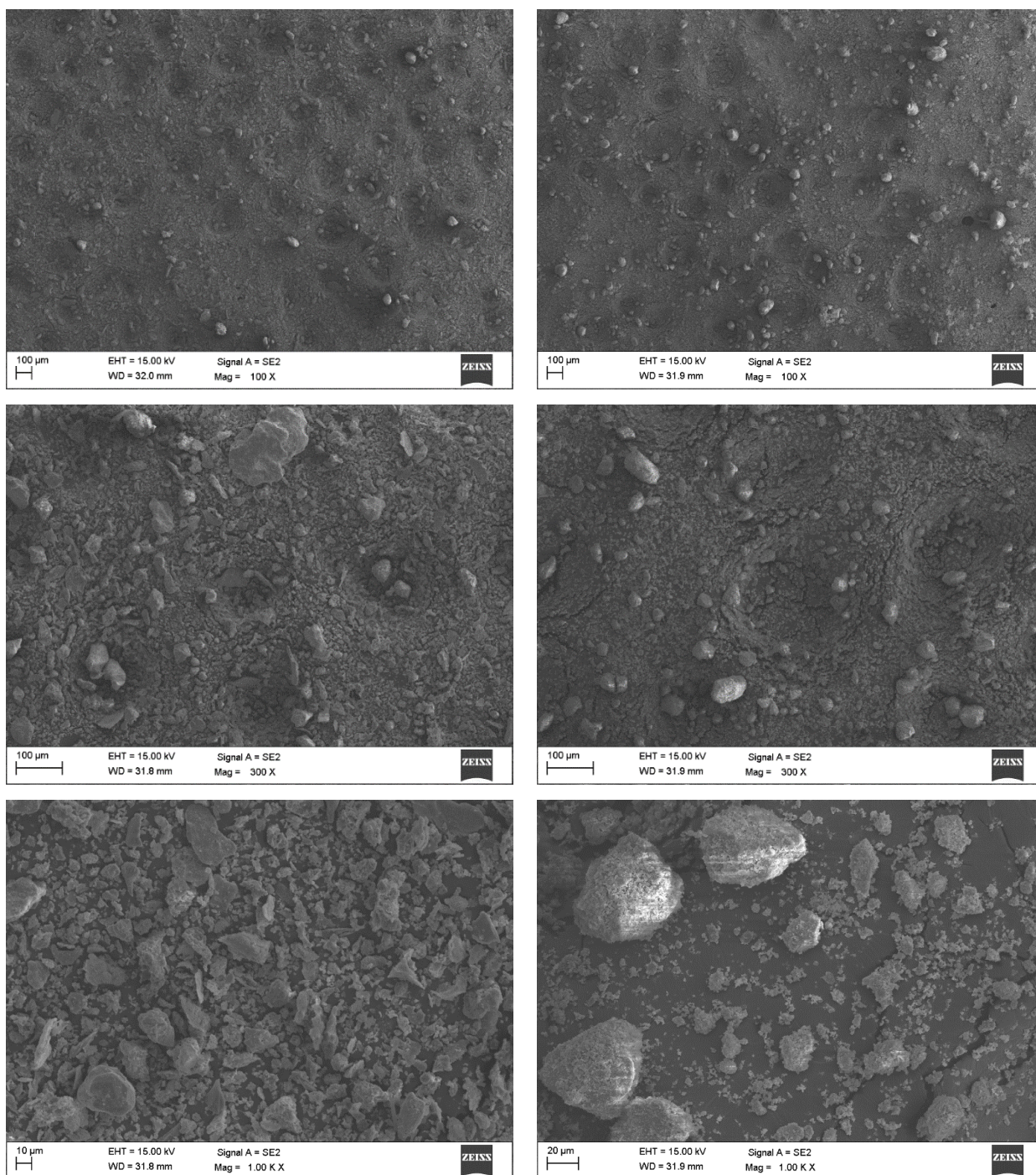
Rys. 10.6 Zdjęcia SEM próbki A1 przed (lewa) i po procesie mielenia (prawa)



Rys. 10.7 Zdjęcia SEM próbki A2 przed (lewa) i po procesie mielenia (prawa)



Rys. 10.8 Zdjęcia SEM próbki A3 przed (lewa) i po procesie mielenia (prawa)



Rys. 10.9 Zdjęcia SEM próbki A4 przed (lewa) i po procesie mielenia (prawa)

10.8. Dyskusja wyników i wnioski

Treść akapitu czasowo utajniona z uwagi na toczące się postępowanie zgłoszenia patentowego.

Wyniki analizy rozkładu ziarnowego wskazują na istnienie efektu mielenia. W przypadku próbek pochodzących ze spalania węgla kamiennego, zarówno z kotła rusztowego, jak i kotła fluidalnego, efekty mielenia pogłębiają się wraz z kolejnymi cyklami dla wszystkich wskaźników: d_{10} , d_{50} i d_{90} . W przypadku próbki A1, efekt mielenia jest najlepszy dla najmniejszych ziaren (102,8% redukcji średnicy d_{10}), a maleje stopniowo wraz ze wzrostem średnicy (57,6% dla d_{50} i 36,2% dla d_{90}). W przypadku kolejnego mielenia po 1000 cyklach możliwe jest uzyskanie wyników od 59,3% do 37,6% lepszych w stosunku do próbki po 500 cyklach, co tym samym przekłada się na poprawę skuteczności przemiału w stosunku do próbki bazowej. W przypadku popiołu A3 z kotła fluidalnego efekty mielenia są jeszcze lepsze. Dwa z trzech wskaźników (d_{10} i d_{50}) uległy poprawie o ponad 100% dla 500 cykli. Zwiększenie ilości o kolejne 500 cykli pozwoliło osiągnąć w obu przypadkach ponad 50% efekt. W tym przypadku wyniki są wyraźnie słabsze dla większych ziaren (d_{90} : 26,5% dla 500 cykli oraz 12,1% dla 1000 cykli).

Sytuacja zmienia się w przypadku popiołów pochodzących ze spalania biomasy (A2) oraz współspalania RDF (A4). W przypadku próbki A2 dla mniejszych średnic występuje efekt

mielenia (dla d_{10} sięga on aż 130.1%). jednak w przypadku wskaźnika d_{90} zanotowany został spadek (tworzenie się aglomeratów, zlepianie) o ponad 40%. Kolejne 500 cykli powoduje pogorszenie efektów i sprawia, że wskaźnik d_{50} wzrasta powyżej poziomu próbki referencyjnej. W tym przypadku efekt mielenia nie jest jednoznaczny, co można zaobserwować na wykresie rozkładu ziarnowego próbki A2.

W przypadku próbki A4, pierwsze mielenie (500 cykli) powoduje dla każdego ze wskaźników spadek średnicy ziarna, co wskazuje na pozytywny efekt mielenia. Efekt ten jest największy dla najmniejszych średnic i spada aż do wartości 6,8% dla wskaźnika d_{90} . W przypadku 1000 cykli mielenia próbki A4, podobnie jak miało to miejsce w przypadku próbki A2, notujemy wzrost średnic dla wskaźników charakterystycznych, co świadczy o niekorzystnych zjawiskach związanych z tworzeniem się większych aglomeratów. Warto zaznaczyć, że próbki analizowane były metodą laserową, która bazuje na transporcie pneumatycznym. W systemie pomiarowym występuje element, którego zadaniem jest rozbijanie aglomeratów – jest to zmiana kierunku przepływu pod kątem 90° . Zgodnie z tym, jeżeli próbka była w stanie zachować swój kształt i rozmiar po przejściu przez system pomiarowy, możliwe jest sformułowanie wniosku, że utworzony aglomerat jest stosunkowo trwały. Podobne problemy zostały zaobserwowane w przypadku procesu mielenia, w którym próbki A2 i A4 tworzyły na bieżni młyna zwarte, trudne do usunięcia struktury oraz oblepiały kule.

Tabela 10.4 przedstawia wzrost lub spadek procentowy średnicy wskaźników charakterystycznych d_{10} , d_{50} i d_{90} . Stosunek 0/500 oznacza, że średnicą odniesienia jest próbka bazowa, natomiast stosunek 500/1000, że średnicą odniesienia jest średnica po 500 cyklach mielenia. Jeżeli zmiana % jest dodatnia oznacza to, że próbka uległa zmieleniu, czyli średnica ziaren dla danego wskaźnika uległa zmniejszeniu.

Tabela 10.4 Porównanie wskaźników rozkładu ziarnowego wybranych próbek

Próbka	Stosunek	d_{10} , %	d_{50} , %	d_{90} , %
A1	0 / 500	102,8	57,6	36,2
	500 / 1000	59,3	50,9	37,6
A2	0 / 500	130,1	13,1	-40,7
	500 / 1000	-12,3	-42,5	-51,3
A3	0 / 500	107,6	129,1	26,5
	500 / 1000	61,4	51,4	12,1
A4	0 / 500	87,1	31,8	6,8
	500 / 1000	-14,1	-33,9	-42,1

Analiza zdjęć SEM pozwala na wyciągnięcie pewnych wniosków na temat procesu mielenia. Zdjęcia te (Rys. 10.6 – 10.9) stanowią uzupełnienie analizy rozkładu ziarnowego próbek i pokazują jak wygląda efekt mielenia w objętości próbki. W przypadku obu próbek pochodzących ze spalania węgla kamiennego (A1 i A3) widoczne jest bardzo wyraźne rozdrobnienie próbek. Większe formacje, które są widoczne w próbce sprzed procesu mielenia zostały rozdrobnione. W przypadku próbki A1 widać bardzo dokładnie cenosfery, które zarówno przed, jak i po procesie mielenia są jednymi z większych formacji występujących w popiele. Dodatkowo widoczne jest, że proces mielenia może powodować pękanie cenosfer. Próbka A3 jest bardziej jednolita i dominują w niej mniejsze cząstki. Największymi formacjami, które są widoczne przed procesem mielenia są najprawdopodobniej związki węgla, które jak widać z łatwością ulegają w procesie i zmniejszają swoją objętość. Węgiel charakteryzuje się bowiem dużo lepszą podatnością przemiałową w stosunku do pozostałości mineralnej np. krzemionki. Próbka A3 po mieleniu jest wyraźnie bardziej jednolita, a średnica cząstek popiołu uległa wyraźnej redukcji, co jest potwierdzone wynikami analizy ziarnowej.

W przypadku próbki popiołu pochodzącej ze spalania paliwa biomasowego w technologii fluidalnej widoczne jest rozdrobnienie najmniejszych frakcji połączone z jednoczesną aglomeracją, w wyniku której powstają większe cząstki popiołu. Na największym z powiększeń (1000x) można zaobserwować, że nowo powstała cząstka popiołu jest oklejona bardzo drobnymi cząstkami popiołu, co potwierdza zjawisko zlepiania i aglomeracji zachodzące podczas procesu. Tendencja ta jest także potwierdzona wynikami laboratoryjnymi rozkładu ziarnowego, które pokazują zbieżny trend. Zdjęcia wykonane przy użyciu najmniejszego z powiększeń (x100) ukazują wyraźne zmniejszenie ostrości zdjęcia po procesie przemiału, co wskazuje na redukcję ostrych krawędzi odbijających światło oraz zmniejszenie średniego rozmiaru najmniejszych z cząstek popiołu. Obraz ten jest podobny do tego, jaki obserwuje się w przypadku próbek pochodzących z węgla.

W próbce A4 zachodzą podobne mechanizmy do tych obserwowanych w przypadku próbki A2. Zgodnie z danymi uzyskanymi w analizie rozkładu ziarnowego widać, że najdrobniejsze i średnie frakcje popiołu podlegają procesowi mielenia tworząc dodatkowo aglomeraty, które powstają w wyniku zlepiania się drobnych cząstek popiołu i oklejania większych struktur znajdujących się w jego masie.

Dodatkowo na podstawie analizy tlenkowej popiołów oraz wyników mielenia (rozkładu ziarnowego) wykonana została analiza wpływu poszczególnych składników popiołu i ich wzajemnego stosunku na proces mielenia. Zgodnie z podziałami, które zawarte są w literaturze [30] [80] [34], a które odnoszą się do składu popiołu, możliwa jest analiza podatności na mielenie z uwzględnieniem pewnych charakterystycznych stosunków bazujących na grupach związków.

Do pierwszej z grup zaliczamy tlenki krzemu, glinu, żelaza, tytanu oraz sodu. Jest to grupa, która świadczy o glinokrzemianowym charakterze popiołu i charakteryzuje się wysoką sypkością oraz dobrymi właściwościami mechanicznymi. Tworzą ją głównie związki szkła, krzemiany i inne mniej reaktywne związki chemiczne. Kolejną grupą są tlenki wapnia, magnezu oraz manganu. W tej grupie dominują węglany oraz wodorotlenki, co charakteryzuje je jako miękkie i reaktywne związki. Ostatnią grupę tworzą związki potasu, fosforu, siarki oraz chloru. Głównymi reprezentantami są fosforany, chlorki oraz siarczany. Wykazują one znacznie gorsze właściwości mechaniczne oraz podobnie jak związki z grupy 2 są aktywne chemicznie. Z powodu braku danych na temat zawartości chloru, udział grupy 3 został obliczony bez uwzględniania zawartości chloru. W Tabeli 10.5 przedstawione zostały wyniki wraz z korelacją pomiędzy stosunkami konkretnych grup a wynikami mielenia.

Tabela 10.5 Udział oraz stosunek udziału poszczególnych grup funkcyjnych w próbkach

		A1	A2	A3	A4
1	SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, TiO₂, Na₂O	79,047	66,135	72,940	61,088
2	MnO, CaO, MgO	7,084	17,874	16,376	25,525
3	SO₃, P₂O₅, K₂O	12,783	14,760	10,298	11,963
Stosunek poszczególnych grup					
	1 / 2	11,16	3,70	4,45	2,39
	1 / 3	6,18	4,48	7,08	5,11
	2 / 3	0,55	1,21	1,59	2,13

Biorąc pod uwagę, że popioły A1 i A3 wyróżniały się podatnością na mielenie, natomiast popioły A2 i A4 były mniej podatne, można uznać, że pierwsze dwa obliczone wskaźniki w najlepszy sposób ukazują zależność pomiędzy skutecznością mielenia, a składem popiołu. Popiół A2 (biomasa, kocioł fluidalny) okazał się być najtrudniejszym ze wszystkich do zmielenia, stąd na szczególną uwagę zasługuje zależność pomiędzy

pierwszą a trzecią grupą. Stosunek ten wskazuje na najlepszą podatność popiołu węglowego z kotła fluidalnego, dla którego wyniki były najlepsze. Można na tej podstawie uznać, że stosunek 1/3 jest najbardziej reprezentatywnym ze wszystkich analizowanych. Otrzymana korelacja pozwala uznać tę zależność jako jeden ze wskaźników pozwalających na szybką klasyfikację i ocenę podatności na proces mielenia. Można przyjąć, że wartość ok. 6, pozwala na uzyskanie zadowalających efektów mielenia, które potencjalnie mogą przyczynić się do zwiększenia obszaru zastosowania popiołu ze względu na rozkład ziarnowy.

Rozkład ziarnowy oraz obliczone wskaźniki zostały uzyskane za pomocą dyfrakcji laserowej - rozpraszania światła laserowego na cząstkach. Należy pamiętać, że metoda laserowa wyznaczania rozkładu ziarnowego nie znajduje swojego odzwierciedlenia w normie, np. dotyczącej dodatków do betonu (metoda ta objęta jest osobną normą ISO [202]). Metodą referencyjną jest analiza sitowa, która w przeciwieństwie do opisywanej tutaj metody dyfrakcji laserowej polega na analizie masowej, a nie objętościowej. Fakt ten może prowadzić do różnic pomiędzy wynikami i nie należy porównywać wyników rozkładu ziarnowego próbek uzyskanych różnymi metodami pomiędzy sobą. W tym przypadku każda z próbek została scharakteryzowana tą samą metodą za pomocą tzw. średnicy ekwiwalentnej. Średnica ziarna została przedstawiona jako średnica ekwiwalentna kuli o tej samej objętości. Oznacza to, że ziarna, które odbiegają swoim kształtem od kształtu kulistego, zostały przez algorytm obliczeniowy przekształcone matematycznie w kulę o objętości odpowiadającej objętości zmierzonej cząstki. Następnie obliczona została średnica równoważnej kuli, która reprezentuje średnicę niekulistej rzeczywistej cząstki popiołu [203].

Treść akapitu czasowo utajniona z uwagi na toczące się postępowanie zgłoszenia patentowego.

11. WNIOSKI KOŃCOWE

1. Z analizy teoretycznej mającej na celu rozpoznanie aktualnie obowiązujących norm, przepisów prawa oraz piśmiennictwa wynika, że UPS podlegają ścisłym regulacjom prawnym, co w znacznym stopniu ogranicza możliwe pola zastosowania i nakłada na podmioty obracające nimi obowiązek ewidencjonowania. UPS traktowane są jako odpad i nie ma podstaw, aby popiół lotny mógł zostać zaklasyfikowany jako surowiec bez zmiany obowiązującego prawa, gdyż jego właściwości, a także dalsze przeznaczenie mogą się znacznie różnić zależnie od paliwa, procesu spalania, a także szeregu innych czynników, np. przechowywania, czy lokalizacji wytworzenia.
2. Przeprowadzona analiza możliwości zagospodarowania popiołu pokazuje, że normy opisujące zastosowanie UPS w charakterze dodatku do betonu nie uwzględniają możliwości zagospodarowania w ten sposób popiołów pochodzących ze spalania np. biomasy. Przeprowadzony przegląd piśmiennictwa oraz odniesienie do wykonanych badań (np. analiza tlenkowa popiołu) pokazują, że dodatek popiołu biomasowego (np. pochodzącego ze spalania analizowanych w rozprawie paliw) do betonu nie powinien prowadzić do pogorszenia jakości betonu powstałego przy użyciu ww. dodatków. Aktualizacja norm uwzględniająca możliwość zagospodarowania popiołu biomasowego w charakterze dodatku do betonu mogła by w znacznym stopniu przyczynić się do zmniejszenia składowania UPS, a także przyczynić się do ograniczenia zużycie surowców pierwotnych.
3. Dodatki glinokrzemianowe w postaci kaolinu oraz haloizytu pozytywnie wpływają na charakterystyczne temperatury przemian fazowych popiołu (AFT) dzięki czemu mogą poprawiać jakość procesu spalania z uwagi na redukcję zjawiska zanieczyszczania powierzchni ogrzewalnych i powstawanie spieków, a także korozji wysokotemperaturowej. Wyjątek stanowi temperatura początku mięknięcia (SST) w przypadku biomasy drzewnej (D), która ulega obniżeniu dla każdego z dodatków w każdym analizowanym udziale masowym. Dodatkowo addytywy wpływają na skład popiołu przybliżając go do popiołów glinokrzemianowych. Popioły glinokrzemianowe (pochodzące ze spalania węgla kamiennego) są bardzo dobrze rozpoznane z punktu widzenia właściwości i dzięki temu znajdują szerokie zastosowanie w obiegu wtórnym w myśl idei GOZ.

4. Zastosowanie dodatków paliwowych w postaci wybranych glinokrzemianów pozwala uzyskać efekt synergii w procesie adsorpcji CO₂ (od 24,1% do 181,1%) . Zdolności adsorpcyjne popiołów uzyskanych w wyniku współspalania paliwa biomasowego (słomy pszennej) z addytywami są lepsze od sumy składowych użytych w badaniach. Dodatki paliwowe wpływają więc nie tylko na poprawę procesu spalania oraz ochronę kotła energetycznego przed niepożądanymi zjawiskami, ale także poprawiają właściwości UPS. Zdolność adsorpcji CO₂ dla popiołu wytworzonego bez dodatków paliwowych wyniosła 0,134 mmol CO₂/g (przy ciśnieniu równym 10 bar), natomiast zastosowanie dodatków paliwowych pozwoliło na uzyskanie wyników w zakresie od 0,170 do 0,326 mmol CO₂/g, co stanowi prawie 2,5-krotny wzrost.
5. Zgodnie z wynikami przedstawionymi w Rozdziale 9 rozprawy doktorskiej, możliwe jest wyekstrahowanie z UPS pierwiastków/związków chemicznych w celu ich ponownego wykorzystania w charakterze adsorbentu. Odseparowany w ten sposób adsorbent składający się w ponad 90% z części palnych (karbonizatu) pozwala na znaczne zwiększenie zdolności adsorpcyjnych UPS ponad 5,5-krotnie w porównaniu do popiołu lotnego (PL) oraz ponad 27-krotnie w porównaniu do mieszaniny popiołu lotnego i żużla (PLZ). Ponadto wykazana została bardzo dobra korelacja pomiędzy zawartością części palnych w popiele a zdolnością adsorpcji CO₂ (zależność liniowa o wartości $R^2=0,959$).
6. Na podstawie porównania przedstawionego w Rozdziale 8 oraz wyników uzyskanych w Rozdziale 9 możliwe jest stwierdzenie, że popioły pochodzenia przemysłowego charakteryzują się lepszymi właściwościami adsorpcyjnymi w porównaniu do popiołów uzyskanych w warunkach laboratoryjnych, a zależność ta wynika z zawartości części palnych w popiołach przemysłowych. Zawartość części palnych (LOI) wynika z niedoskonałości procesu spalania i jest ona nieuniknioną stratą powodującą obniżenie sprawności kotła energetycznego.
7. Treść akapitu czasowo utajniona z uwagi na toczące się postępowanie zgłoszenia patentowego.

SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1.1 Schemat ideowy GOZ [25]	18
Rys. 3.1 Koszt wytworzenia energii gr/kWh w Szwecji, 2017 rok.	28
Rys. 4.1 Struktura kaolinu [136].....	49
Rys. 4.2 Zdjęcia SEM kaolinu użytego w badaniach	50
Rys. 4.3 Rozkład wielkości cząstek kaolinu użytego w badaniach	51
Rys. 4.4 Zdjęcia SEM haloizytu użytego w badaniach	53
Rys. 4.5 Rozkład wielkości cząstek haloizytu użytego w badaniach	54
Rys. 6.1 Piecyk mufłowy FCF 22HM	60
Rys. 6.2 Młynek laboratoryjny Hardgrove’a	61
Rys. 6.3 Rozkład skumulowany wielkości cząstek wykonany za pomocą trzech metod..	64
Rys. 6.4 Analiza IA popiołu lotnego dla różnych kryteriów definiowania wielkości ziarna	65
Rys. 6.5 Analiza IA słomy dla różnych kryteriów definiowania wielkości ziarna.....	65
Rys. 6.6 Schemat stanowiska pomiarowego	69
Rys. 6.7 Zdjęcia stanowiska pomiarowego procesu sorpcji poza kąpielą wodną (a) oraz w kąpieli wodnej termostatycznej (b).....	70
Rys. 6.8 Schemat procedury pomiarowej adsorpcji CO ₂	72
Rys. 6.9 Mikroskop SEM Zeiss Supra 35.....	75
Rys. 7.1 Mechanizmy tworzenia osadów popiołowych.....	78
Rys. 7.2 Zdjęcia próbek paliwa przed procesem spalania	82
Rys. 7.3 Próbkki popiołów uzyskane dla paliwa S	83
Rys. 7.4 Próbkki popiołów uzyskane dla paliwa O	84
Rys. 7.5 Próbkki popiołów uzyskane dla paliwa K	85
Rys. 7.6 Próbkki popiołów uzyskane dla paliwa D	86
Rys. 7.7 Temperatury SST w funkcji udziału masowego addytywu	87
Rys. 8.1 Wyniki pomiarów adsorpcji CO ₂	100
Rys. 8.2 Wykres wartości pomiarowych oraz modeli procesu adsorpcji CO ₂ w funkcji ciśnienia bezwzględnego próbki SUPS	101
Rys. 8.3 Wykres wartości pomiarowych oraz modeli procesu adsorpcji CO ₂ w funkcji ciśnienia bezwzględnego próbki H2R	102
Rys. 8.4 Wykres wartości pomiarowych oraz modeli procesu adsorpcji CO ₂ w funkcji ciśnienia bezwzględnego próbki H4R	102

Rys. 8.5 Wykres wartości pomiarowych oraz modeli procesu adsorpcji CO ₂ w funkcji ciśnienia bezwzględnego próbki H ₂ S	103
Rys. 8.6 Wykres wartości pomiarowych oraz modeli procesu adsorpcji CO ₂ w funkcji ciśnienia bezwzględnego próbki H ₄ S	103
Rys. 8.7 Wykres wartości pomiarowych oraz modeli procesu adsorpcji CO ₂ w funkcji ciśnienia bezwzględnego próbki H ₂ K	104
Rys. 8.8 Wykres wartości pomiarowych oraz modeli procesu adsorpcji CO ₂ w funkcji ciśnienia bezwzględnego próbki H ₄ K	104
Rys. 8.9 Wykres wartości pomiarowych oraz modeli procesu adsorpcji CO ₂ w funkcji ciśnienia bezwzględnego próbki K ₂	105
Rys. 8.10 Wykres wartości pomiarowych oraz modeli procesu adsorpcji CO ₂ w funkcji ciśnienia bezwzględnego próbki K ₄	105
Rys. 8.11 Proces adsorpcji dla każdej z próbek reprezentowany modelem Freundlicha	106
Rys. 8.12 Wyniki analizy SEM. (a) SUPS, (b) H ₄ R, (c) K ₄	108
Rys. 8.13 Wyniki analizy porozymetrycznej. (a) SUPS, (b) H ₄ R, (c) K ₄	110
Rys. 8.14 Wykres adsorpcji CO ₂ przez halozyt oraz kaolin (modele Freundlicha)	112
Rys. 8.15 Schemat ideowy stanowiska rusztowego oraz stanowisko laboratoryjne 0,5 MWt	114
Rys. 8.16 Ruszt wibracyjny na stanowisku laboratoryjnym 0,5 MWt	115
Rys. 8.17 Wykres adsorpcji CO ₂ przez popiół ze stanowiska rusztowego.....	116
Rys. 8.18 Wykres adsorpcji CO ₂ popiołów ze stanowiska rusztowego i popiołu referencyjnego (modele Freundlicha)	117
Rys. 9.1 Zdjęcia próbek: PL (lewa) oraz PLZ (prawa).....	127
Rys. 9.2 Zdjęcia SEM (x100) próbek wykorzystywanych w badaniu: PL (góra) oraz PLZ (dół).....	128
Rys. 9.3 Wykres skumulowany analizy sitowej próbek PL i PLZ wraz z zaznaczonym wskaźnikiem d ₅₀	129
Rys. 9.4 Rozkład frakcji ziarnowych w próbkach PL i PLZ	130
Rys. 9.5 Wykres adsorpcji CO ₂ w funkcji ciśnienia bezwzględnego próbki PL z podziałem na frakcje ziarnowe	131
Rys. 9.6 Wykres adsorpcji CO ₂ w funkcji ciśnienia bezwzględnego próbki PLZ z podziałem na frakcje ziarnowe.	132
Rys. 9.7 Proces wytwarzania próbek Ad1 oraz Ad2	135
Rys. 9.8 Separacja wodna w kuwecie plastikowej oraz odseparowane frakcje.....	135

Rys. 9.9 Wykres adsorpcji wraz z izotermami adsorpcji w funkcji ciśnienia bezwzględnego dla dwóch adsorbentów Ad1 oraz Ad2.....	137
Rys. 9.10 Wykres zależności ilości zaadsorbowanego CO ₂ w funkcji zawartości części palnych wraz z liniową funkcją trendu	138
Rys. 10.1 Zdjęcia próbek popiołu użytych w badaniach	145
Rys. 10.2 Wykres rozkładu ziarnowego próbki A1 przed i po procesie mielenia.....	147
Rys. 10.3 Wykres rozkładu ziarnowego próbki A2 przed i po procesie mielenia.....	147
Rys. 10.4 Wykres rozkładu ziarnowego próbki A3 przed i po procesie mielenia.....	148
Rys. 10.5 Wykres rozkładu ziarnowego próbki A4 przed i po procesie mielenia.....	148
Rys. 10.6 Zdjęcia SEM próbki A1 przed (lewa) i po procesie mielenia (prawa)	151
Rys. 10.7 Zdjęcia SEM próbki A2 przed (lewa) i po procesie mielenia (prawa)	152
Rys. 10.8 Zdjęcia SEM próbki A3 przed (lewa) i po procesie mielenia (prawa)	153
Rys. 10.9 Zdjęcia SEM próbki A4 przed (lewa) i po procesie mielenia (prawa)	154

SPIS TABEL

Tabela 4.1 Skład tlenkowy kaolinu w stanie suchym użytego w badaniach	51
Tabela 4.2 Skład tlenkowy haloizytu w stanie suchym użytego w badaniach	54
Tabela 7.1 Analiza paliw użytych w badaniach.....	80
Tabela 7.2 Zawartość popiołu oraz udział dodatku w popiele w badanych próbkach	81
Tabela 7.3 Charakterystyczne temperatury przemian fazowych (AFT) badanych próbek	87
Tabela 7.4 Wyniki analizy tlenkowej badanych próbek.....	88
Tabela 8.1 Opis badanych próbek.....	99
Tabela 8.2 Parametry modeli izoterm adsorpcji	100
Tabela 8.3 Odchylenie standardowe stałych modeli adsorpcji.....	100
Tabela 8.4 Właściwości materiałowe wybranych próbek.....	110
Tabela 8.5 Stałe izoterm Freundlicha badanych addytywów wraz z odchyleniem standardowym	111
Tabela 8.6 Wartości adsorpcji w funkcji ciśnienia izoterm Freundlicha.....	111
Tabela 8.7 Udział addytywu w badanych próbkach	112
Tabela 8.8 Porównanie adsorpcji eksperymentalnej i teoretycznej analizowanych próbek	113
Tabela 8.9 Efekt synergii w procesie adsorpcji	113
Tabela 8.10 Parametry modeli izoterm adsorpcji	116
Tabela 9.1 Charakterystyczne wskaźniki rozkładu ziarnowego badanych próbek.....	129
Tabela 9.2 Zawartość części palnych (LOI) w badanych próbkach	130
Tabela 9.3 Parametry modeli izoterm adsorpcji	136
Tabela 9.4 Ilość zaadsorbowanego CO ₂ dla poszczególnych ciśnień wg modelu Temkina	136
Tabela 9.5 Zależność pomiędzy zdolnością adsorpcji a LOI badanych próbek	137
Tabela 10.1 Analiza tlenkowa próbek użytych w badaniach.....	145
Tabela 10.2 Wskaźniki rozkładu ziarnowego próbek użytych w badaniach	149
Tabela 10.3 Wyniki stężenia amoniaku w próbkach użytych w badaniach	149
Tabela 10.4 Porównanie wskaźników rozkładu ziarnowego wybranych próbek	156
Tabela 10.5 Udział oraz stosunek udziału poszczególnych grup funkcyjnych w próbkach	158

BIBLIOGRAFIA

- [1] *Raport KSE za rok 2020*, www.pse.pl.
- [2] *Energetyka ciepła w liczbach - 2019*, ure.gov.pl.
- [3] *Dane giełdowe, "Kontrakty terminowe na emisję CO₂"*, pl.investing.com.
- [4] *Porozumienie Paryskie*, eur-lex.europa.eu.
- [5] *"Europejski Zielony Ład", Komisja Europejska*, https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_pl.
- [6] *Pakiet "Fit for 55"*, ec.europa.eu.
- [7] *Polityka energetyczna Polski do 2040 r.*, <https://www.gov.pl/web/klimat/polityka-energetyczna-polski>.
- [8] *Raport "World Bank. 2015. Decarbonizing Development: Planning Ahead for a Future with Zero Emissions"*, World Bank, 2015.
- [9] *Dyrektywa "Renewable Energy Directive" (RED II)*, ec.europa.eu.
- [10] G. Jezierski, „Elektrownia jądrowa a konwencjonalna,” *Energetyka Ciepła i Zawodowa*, 10 2009.
- [11] A. Rusin i A. Wojaczek, „Improving the availability and lengthening the life of power unit elements through the use of risk-based maintenance planning,” *Energy*, tom 180, pp. 28-35, 2019.
- [12] *Raport IRENA, "Global energy transformation: A roadmap to 2050 (2019 edition)"*, irena.org.
- [13] *Urząd Regulacji Energetyki*, ure.gov.pl.
- [14] <https://www.cewep.eu/waste-to-energy-plants-in-europe-in-2017/>.
- [15] *Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 02.01.2020 r. w sprawie katalogu odpadów*.
- [16] *Baza Danych o Odpadach* <https://www.gov.pl/web/srodowisko/rejestr-bdo>.
- [17] *Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz. U. 2018 r. poz. 21)*.
- [18] *Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska (Dz. U. z 2019 r. poz. 1396 ze zmianami)*.

- [19] V. Kneese, „The Economics of Natural Resources,” *Population and Development Review*, tom 14, pp. 281 - 309.
- [20] <https://esbud.pl/zycie-smieci-jak-dlugo-rozkladaja-sie-odpady/>.
- [21] Mongabay, "Fly ash in India: A free movement of toxicity to Bangladesh", <https://india.mongabay.com/2020/10/fly-ash-in-india-a-free-movement-of-toxicity-to-bangladesh/>.
- [22] K. Duszczyk, "Naukowcy uszlachetniają popioły i zaprzęgają je do pracy", *Nauka w Polsce*, www.naukawpolsce.pap.pl.
- [23] "New fly ash utilisation rule for thermal power plants", www.timesofindia.indiatimes.com.
- [24] „Mapa drogowa transformacji w kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym”. Załącznik do uchwały nr Rady Ministrów z dnia 10 września 2019 r..
- [25] www.applia.pl/tematy/gospodarka-obiegu-zamknietego/.
- [26] Norma EN ISO 14040:2006 Zarządzanie środowiskowe -- Ocena cyklu życia -- Zasady i struktura.
- [27] Norma EN ISO 14044:2006 Zarządzanie środowiskowe -- Ocena cyklu życia -- Wymagania i wytyczne.
- [28] <https://wielkahaistoria.pl/kiedy-czlowiek-opanowal-ogien-stalo-sie-to-wczesniej-niz-myslisz>.
- [29] K. Pikoń, M. Czop, M. Bogacka i K. Dziwoki, Współczesne Problemy Ochrony środowiska I Energetyki, Katedra Technologii I Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Politechnika Śląska, 2018.
- [30] S. Vassilev, D. Baxter, L. Andersen i C. Vassileva, „An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification,” *Fuel*, tom 105, pp. 40-76, 2013.
- [31] Raport GUS Energia 2020, <https://stat.gov.pl>.
- [32] Ustawa z dnia 7 czerwca 2018 r. o zmianie ustawy o odnawialnych źródłach energii oraz niektórych innych ustaw, *Dz.U.* 2018 poz. 1276.
- [33] Teraz Środowisko, www.teraz-srodowisko.pl/aktualnosci/fit-for-55-spalenie-biomasy-dyrektywa-red-ii-10602.html.
- [34] S. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen i C. G. Vassileva, „An overview of the chemical composition of biomass,” *Fuel*, tom 89, pp. 913-33, 2010.
- [35] T. R. Miles, J. T. R. Miles, L. Baxter, R. W. Bryers, B. M. Jenkinsm i L. I. Oden, „Alkali deposits found in biomass power plants. A preliminary investigation of

- their extent and nature,” *Report of the National Renewable Energy Laboratory, Golden, USA*, 1995.
- [36] P. Thy, C. Leshner i B. Jenkins, „Experimental determination of high-temperature elemental losses from biomass slag,” *Fuel*, tom 79, pp. 693-700, 2000.
 - [37] A. Ross, J. Jones, M. Kubacki i T. Bridgeman, „Classification of macroalgae as fuel and its thermochemical behaviour,” *Bioresources Technology* 99, tom 99, p. 6494–6504, 2008.
 - [38] M. Tile, A. Shortland, Y. Maniatis, D. Kavoussanaki i S. Harris, „The composition of the soda-rich and mixed alkali plant ashes used in the production of glass,” *Journal of Archaeological Science*, tom 33, p. 1284–1292, 2006.
 - [39] *Norma PN-EN-15357:2011 Stałe paliwa wtórne – wymagania techniczne i klasy.*
 - [40] *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach.*
 - [41] *Rozporządzenie Ministra Rozwoju z dnia 22.01.2020 r. w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów oraz sposobów postępowania z odpadami powstałymi w wyniku tego procesu.*
 - [42] *Opracowanie portalu "Wysokie napięcie": <https://wysokienapiecie.pl/40523-smieci-zamiast-wegla-gazu-przybywa-spalarni/>.*
 - [43] J. Neterowicz, „Jak szwedzkie miasta uczestniczą w transformacji energetycznej,” www.energetyka-rozproszona.pl/media/event_activity_presentations/12_00_neterowicz_jozef_transformacja_miast_12xii2019.pdf, 2019.
 - [44] J. Neterowicz, „Jak zmienić obecną sytuację w polskiej energetyce poprzez wykorzystanie odnawialnych źródeł energii dla rozwoju rynku ciepła systemowego – na przykładzie Szwecji ?,” *INSTAL*, tom 4, 2014.
 - [45] *Norma EN 450-1:2012 "Popiół lotny do betonu -- Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności".*
 - [46] *PN-EN 206 „Beton - Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność”.*
 - [47] *PGE Ekoservis Sp z o.o., "Popiół lotny do betonu. Informator 2020", www.pgeekoservis.pl.*
 - [48] *Górazdze, "Popiół lotny jako dodatek typu II w składzie betonu (A8)", www.gorazdze.pl.*
 - [49] *Norma PN-EN 197-1:2012 „Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku”.*

- [50] Norma PN-EN 451-2:1998 „Metoda badania popiołu lotnego. Oznaczanie mialkości przez przesiewanie na mokro”.
- [51] PN-EN 933-10:2009 „Badania geometrycznych właściwości kruszyw – Część 10: Ocena zawartości drobnych cząstek – Uziarnienie wypełniaczy (przesiewanie w strumieniu powietrza)”.
- [52] Z. Kołacz, „Wodożądność kruszyw i cementu a wytrzymałość projektowana betonu,” *Budownictwo, Technologie, Architektura*, tom 4, pp. 38-40, 2003.
- [53] Norma PN-EN 196-2:2013 „Metody badania cement – Część 2: Analiza chemiczna cementu”.
- [54] Norma ASTM C 618 "Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Concrete".
- [55] K. Wieck-Hansen, P. Overgaard i O. Larsen, „Cofiring coal and straw in a 150 MWe power boiler experiences,” *Biomass Bioenergy*, tom 19, pp. 395-409, 2000.
- [56] L. Baxter, „Biomass–coal co-combustion: opportunity for affordable renewable energy,” *Fuel*, tom 84, pp. 1295-1302, 2005.
- [57] S. Miller i B. Miller, „The occurrence of inorganic elements in various biofuels and its effect on ash chemistry and behavior and use in combustion products,” *Fuel Processing Technology*, tom 88, pp. 1155-64, 2007.
- [58] S. Wang i L. Baxter, „Comprehensive study of biomass fly ash in concrete: strength, microscopy, kinetics and durability,” *Fuel Processing Technology*, tom 88, pp. 1165-70, 2007.
- [59] Y. Zheng, P. Jensen, A. Jensen, B. Sander i H. Junker, „Ash transformation during co-firing coal and straw,” *Fuel*, tom 86, pp. 1008-20, 2007.
- [60] S. Wang, L. Baxter i F. Fonseca, „Biomass fly ash in concrete: SEM, EDX and ESEM analysis,” *Fuel*, tom 87, pp. 372-9, 2008.
- [61] R. Rajamma, R. Ball, L. Tarelho i G. Allen, „Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials,” *Journal of Hazardous Materials*, tom 172, pp. 1049-60, 2009.
- [62] C. Ban i M. Ramli, „The implementation of wood waste ash as a partial cement replacement material in the production of structural grade concrete and mortar: an overview,” *Resources Conservation and Recycling*, tom 55, pp. 669-85, 2011.
- [63] J. Jura i M. Ulewicz, „Wpływ bio-popiołów na wybrane właściwości zapraw,” *Przegląd Naukowy – Inżynieria i Kształtowanie Środowiska*, tom 26(2), pp. 234-240, 2017.

- [64] J. Jura i M. Ulewicz, „Effect of fly and bottom ash mixture from combustion of biomass,” 2017.
- [65] J. Jura i M. Ulewicz, „Influence of Mix Fly and Bottom Ashes from Biomass on Selected,” *Key Engineering Materials*, tom 828, pp. 14-17, 2019.
- [66] D. Nagrockienė i A. Daugėla, „Investigation into the properties of concrete modified with biomass combustion fly ash,” *Construction and Building Materials*, tom 174, pp. 369-375, 2018.
- [67] J. Cuenca, J. Rodríguez, M. Martín-Morales, Z. Sánchez-Roldán i M. Zamorano, „Effects of olive residue biomass fly ash as filler in self-compacting concrete,” *Construction and Building Materials*, tom 40, pp. 702-709, 2013.
- [68] A. Pietrzak, „Wpływ popiołów powstałych ze spalania osadów ściekowych,” *Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym*, tom 8, pp. 29-35, 1/2019.
- [69] *Ustawa z dnia 7 lipca 1994 r. - Prawo budowlane.*
- [70] *Instrukcja nr 234/2003 Instytutu Techniki Budowlanej „Wytyczne badania promieniotwórczości naturalnej surowców i materiałów budowlanych”.*
- [71] *Rozporządzenia Rady Ministrów z dnia 3 grudnia 2002r. w sprawie wymagań dotyczących zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych w surowcach i materiałach (...). (Dz. U. Nr 220, poz. 1850).*
- [72] Epore sp.z o.o., *Amoniak, rtęć i promieniotwórczość naturalna w Ubocznych Produktach Spalania*, Zakopane, 2016.
- [73] S. Jerema-Suchorowska, M. Misior, M. Sozański, T. Szczypiński i A. Myszkowska, „Rekultywacje i makroniwelacje terenów zdegradowanych i zdewastowanych przy użyciu ubocznych produktów spalania węgla”, (...), Warsz., *Seminarium Techniczne „Popioły z energetyki”*, Warszawa, 2005.
- [74] *Rozporządzenie Ministra Infrastruktury w sprawie (...) stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych, Dz.U. 2021 poz.1475.*
- [75] *Rozporządzenie Ministra Środowiska 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.*
- [76] L. Etiengi i A. Campbell, „Physical and chemical characteristics of wood ash,” *Biosources technology*, tom 37, pp. 173-178, 1991.
- [77] B.-M. Steenari i O. Lindqvist, „Stabilisation of biofuel ashes for recycling to forest soils,” *Biomass Bioenergy*, tom 13, pp. 39-50, 1997.

- [78] A. Demeyer, J. V. Nkana i M. Verloo, „Characteristics of wood ash and influence on soli properties and nutrient uptake: an overview,” *Bioresources Technology*, tom 77, pp. 287-96, 2001.
- [79] F.-S. Zhang, S. Yamasaki i M. Nanzyo, „Waste ashes for use in agricultural production: I. Limiting effect, contents of plant nutrients and chemical characteristics of some metals,” *Science of the Total Environment*, tom 284, pp. 215-25, 2002.
- [80] S. Vassilev, D. Baxter, L. Andersen i C. Vassileva, „An overview of the composition and application of biomass ash. Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges,” *Fuel*, tom 105, pp. 19-39, 2013.
- [81] S. Vassilev i C. Vassileva, „A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behaviour,” *Fuel*, tom 86, pp. 1490-512, 2007.
- [82] V. Gupta, J. C.K., I. Ali, M. Sharma i V. Saini, „Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash – a sugar industry waste,” *Water Resources*, tom 37, pp. 4038-44, 2003.
- [83] W. Nakbanpote, P. Thiravetyan i C. Kalambaheti, „Preconcentration of gold by rice husk ash,” *Miner Engineering*, tom 13, pp. 391-400, 2000.
- [84] Q. Feng, Q. Lin, F. Gong i M. S. S. Sugita, „Adsorption of lead and mercury by rice husk ash,” *Journal of Colloid and Interface Science*, tom 278, pp. 1-8, 2004.
- [85] D. Nair, K. Jagadish i A. Fraaij, „Reactive pozzolanas from rice husk ash: an alternative to cement for rural housing,” *Cement Concrete Resources*, tom 36, pp. 1062-71, 2006.
- [86] V. Srivastava, I. Mall i I. Mishra, „Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA,” *Journal of Hazardous Materials*, tom 134, pp. 257-67, 2006.
- [87] M. Ramili i C. Ban, „The implementation of wood waste ash as a partial cement replacement material in the production of structural grade concrete and mortar: an overview,” *Resources, Conservation & Recycling*, tom 55, pp. 669-85, 2011.
- [88] P. Pengthamkeerati, T. Satapanajaru i O. Singchan, „Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash,” *Journal of Hazardous Materials*, tom 153, pp. 1149-56, 2008.
- [89] O. Senneca, „Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels,” *Fuel Processing Technology*, tom 88, pp. 87-97, 2007.
- [90] K. Raveendran i A. Ganesh, „Adsorption characteristics and pore-development of biomass-pyrolysis char,” *Fuel*, tom 77, pp. 769-81, 1998.

- [91] X. Wang, J. Si, H. Tan, Q. Zhao i T. Xu, „Kinetics investigation on the reduction of NO using straw char based on physicochemical characterization,” *Bioresources Technology*, tom 102, pp. 7401-6, 2011.
- [92] G. Oh i C. Park, „Preparation and characteristics of rice-straw-based porous carbons with high adsorption capacity,” *Fuel*, tom 81, pp. 327-36, 2002.
- [93] G. Stavropoulos i A. Zabaniotou, „Minimizing activated carbons production cost,” *Fuel Processing Technology*, tom 90, pp. 952-7, 2009.
- [94] D. Savova, E. Apak, E. Ekinci, F. Yardim, N. Petrov i T. Budinova, „Biomass conversion to carbon adsorbents and gas,” *Biomass Bioenergy*, tom 21, pp. 133-42, 2001.
- [95] W. Szlezzyngier i Z. Brzozowski, *Tworzywa sztuczne*, tom. 2, Rzeszów: Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, 2013.
- [96] K. Kołtało, „Wpływ wypełniaczy mineralnych na właściwości mechaniczne polipropylenu,” *Innowacyjne badania młodych naukowców, rozdział 9. Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej*, 2020.
- [97] P. Joshi i D. Marathe, „Experimental investigation of mechanical properties of impact modified polyvinyl chloride-fly ash composites,” *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, tom 7(1), pp. 34-47, 2018.
- [98] D. Nath, S. Bandyopadhyay, P. Boughton, A. Yu, D. Blackburn i C. White, „Chemically modified fly ash for fabricating super-strong biodegradable poly (vinyl alcohol) composite films,” *Journal of Material Science*, tom 45(10), pp. 2625-263, 2010.
- [99] M. Parvaiz, S. Mohanty, N. S.K i P. Mahanwar, „Effect of surface modification of fly ash on the mechanical, thermal, electrical and morphological properties of poly ether ether ketone composites,” *Material Science and Engineering*, Tomy %1 z %2A 528(13-14), pp. 4277-86, 2011.
- [100] M. Kulkarni, V. Bambole i P. Mahanwar, „Effect of particle size of fly ash cenospheres on the properties of acrylonitrile butadiene styrene-filled composite,” *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, tom 27(2), pp. 251-267, 2014.
- [101] M. Deepthi, M. Sharma, R. Sailaja, P. Anantha, P. Sampathkumaran i S. Seetharamu, „Mechanical and thermal characteristics of high density polyethylene-fly ash cenospheres composites,” *Materials & Design*, tom 31(4), pp. 2051-60, 2010.
- [102] B. Satapathy, A. Das i A. Patnaik, „Ductile-to-brittle transition in cenosphere-filled polypropylene composites,” *Journal of Material Science*, tom 46(6), p. 1963-1974, 2011.

- [103] P. Khoshnoud i N. Abu-Zahra, „The effect of particle size of fly ash (FA) on the interfacial interaction and performance of PVC/FA composites,” *Journal of Vinyl and Additive Technology*, tom 25(2), pp. 134-143, 2018.
- [104] A. W. Nugroho, M. K. P. Prasetyo i C. Budiya, „Effect of Fly Ash on the Mechanical Properties of Polyvinyl Chloride-Fly Ash Composite,” w *Proceedings of the 6th International Conference and Exhibition on Sustainable Energy and Advanced Materials*, 2020.
- [105] I. Sayhan, „Use of fly ash as an alternative filler material in PVC-Plastisols. A Thesis Submitted to the Graduate School of Engineering and Science of İzmir Institute of Technology”, 03.2010, İzmir.
- [106] A. Castellanos, H. Mawson, V. Burke i P. Prabhakar, „Fly-ash cenosphere/clay blended composites for impact resistant tiles,” *Construction and Building Materials*, tom 156, pp. 307-313, 2017.
- [107] S. Jiazheng, Z. Huan, J. Haohao, Z. Wenyi i M. Linqiang, „Recycling municipal solid waste incineration fly ash in fired bricks: An evaluation of physical-mechanical and environmental properties,” *Construction and Building Materials*, tom 294, 2021.
- [108] M. Łączny i T. Wałek, „Modelowanie procesu powstawania cenosfer w kotłach pyłowych,” w *Popioły z energetyki*, Zakopane, 2011.
- [109] Y. Li, *Ash cenosphere formation, fragmentation and its contribution to particulate matter emission during solid fuels combustion. PhD Thesis*, Curtin University, 2012.
- [110] M. Łach i J. Mikuła, „Badania i możliwości zastosowań mikrosfer z popiołów lotnych,” *Technical Issues*, tom 3, pp. 74-78, 2016.
- [111] S. Vassilev, R. Menendez, A. Borrego, M. Diaz-Somoano i M. Martinez-Tarazona, „Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 2. Characterization of ceramic cenosphere and water-soluble salt concentrates,” *Fuel*, 2004.
- [112] K. Jagodzińska, K. Mroczek, K. Nowińska, K. Gołombek i S. Kalisz, „The impact of additives on the retention of heavy metals in the bottom ash during RDF incineration,” *Energy*, tom 183, pp. 854-68, 2019.
- [113] S. Vassilev, R. Menendez, A. Borrego, M. Diaz-Somoano i M. Martinez-Tarazona, „Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 3. Characterization of magnetic and char concentrates,” *Fuel*, tom 83, pp. 1563-83, 2004.
- [114] BP, „Statistical review of world energy”, raport online: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/coal.html>.

- [115] World Economic Forum, "Coal demand has seen its biggest drop since World War II. But it's not all good news", artykuł online: <https://www.weforum.org/agenda/2021/01/coal-demand-asia-decarbonize-emissions/>.
- [116] Bioenergy international, "EU surpassed 100 Mtoe of solid biomass for energy consumption in 2019", artykuł online: <https://bioenergyinternational.com/pellets-solid-fuels/eu-surpassed-100-mtoe-of-solid-biomass-for-energy-consumption-in-2019>.
- [117] Biznes Newseria, " W Polsce powstaje rocznie 20 mln ton ubocznych produktów spalania węgla. Mogą one być cennym surowcem dla innych gałęzi przemysłu", artykuł online: <https://biznes.newseria.pl/news/w-polsce-powstaje-rocznie,p1011927452>.
- [118] Teraz Środowisko, "Uboczne produkty spalania nie powinny być na uboczu" artykuł online: <https://www.teraz-srodowisko.pl/aktualnosci/uboczne-produkty-spalania-6800.html>.
- [119] J. S. Tumuluru, S. Sokhansanj, C. T. Wright i R. D. Boardman, „A review on Biomass Clasification, Co-Firing Issues and Pretreatment Methods,” w *ASABE Annuale International Meeting, Idaho National Laboratory, Idaho*, 2011.
- [120] J. Yi, X. Li, J. He i X. Duan, „Drying efficiency and product quality of biomass drying: a review,” *Drying Technology*, tom 38:15, pp. 2039-2054, 2020.
- [121] J. Wnorowska, M. Tymoszuć i S. Kalisz, „Struktura wewnętrzna peletów z addytywem oraz wpływ zawartości wilgoci przed procesem peletowania na produkt końcowy”, w *13th International Conference on Boilet Technology*, Szczyrk, 2018.
- [122] P. Jensen, M. Temmerman i S. Westborg, „Internal particle size distribution of boifuel pellets,” *Fuel*, tom 50, pp. 980-86, 2011.
- [123] A. Mlonka-Mędrała, A. Magdziarz, T. Dziok, M. Sieradzka i ". W. Nowak, „Laboratory studies on the influence of biomass particle size on pyrolysis and combustion using TG GC/MS,” *Fuel*, tom 252, pp. 635-645, 2019.
- [124] M. Kopczyński i J. Zuwała, „Toryfikacja biomasy drogą do eliminacji barier technologicznych wielkoskalowego jej współspalania,” *Polityka Energetyczna*, tom 16(4), pp. 271-84, 2013.
- [125] K. Jagodzińska, M. Czerep, E. Kudlek, M. Wnukowski, M. Pronobis i W. Yang, „Torrefaction of agricultural residues: effect of temperature and residence time on the process products properties,” *Journal of Energy Resources Technology*, tom 7/142, 2020.
- [126] K. Jagodzińska, I. Zaini, R. Svanberg, W. Yang i P. Jonsson", „Pyrolysis of excavated waste from landfill mining: Characterisation of the process products,” *Journal of Cleaner Production*, tom 279, 2021.

- [127] J. Sobieraj, W. Gądek, K. Jagodzińska i S. Kalisz, „Investigations of optimal additive dose for Cl-rich biomasses,” *Renewable Energy*, tom 163, pp. 2008-17, 2021.
- [128] W. Gądek, *Rozprawa Doktorska "Badania nad zastosowaniem haloizytu jako dodatku paliwowego do biomasy"*, Gliwice 2019.
- [129] M. Chyc, „Znaczenie dodatków paliwowych w procesach spalania paliw stałych,” *Prace Naukowe GiG Górnictwo i Środowisko*, tom 1, 2012.
- [130] H. Hunsinger, K. Jay i J. Vehlow, „Formation and destruction of PCDD/F inside a grate furnace,” *Chemosphere*, tom 46, pp. 1263-1272, 2002.
- [131] R. Lee, P. Coleman, J. Jones, K. Jones i R. Lohmann, „Emission factors and importance of PCDD/Fs, PCBs, PCNs, PAHs and PM10 from the domestic burning of coal and wood in the U.K.,” *Environmental Science & Technology*, tom 39(6), pp. 1436-47, 2005.
- [132] L. Wang, J. E. Hustad, O. Skreiberg, G. Skjevrak i M. Gronli, „A critical review on additives to reduce ash related operation problems in biomass combustion applications,” *Energy Procedia*, tom 20, pp. 20-29, 2012.
- [133] T. Hardy, T. Jakubiak i K. Filipowski, „Zapobieganie korozji chlorkowej w kotłach spalających biomasę za pomocą wtrysku SO₃,” w *13th International Conference on Boiler Technology*, Szczyrk, 2018.
- [134] M. Pronobis, S. Kalisz, J. Majcher, J. Wasylów i J. Sołtys, „Możliwości zastosowania biomasy w ciepłownictwie ze szczególnym podkreśleniem biomasy AGRO jako paliwa zastępującego węgiel z uwzględnieniem aspektów ekonomicznych i technicznych,” *INSTAL*, tom 3, 2020.
- [135] „Final Report on the Safety Assessment of Silicates (...), Attapulgit. Bentonite. Fuller's Earth. Hectorite. Kaolin. Montmorillonite. Pyrophyllite. and Zeolite,” *International Journal of Toxicology*, tom 22(1), pp. 37-102, 2003.
- [136] *Kaolin properties, National Library of Medicine, National Center for Biotechnology Information*, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>.
- [137] M. Misra, K. Ragland i A. Baker, „Wood ash composition as a function of furnace temperature,” *Biomass Bioenergy*, tom 4, pp. 103-16, 1993.
- [138] PN-EN ISO:18122:2016-01- wersja angielska: Biopaliwa stałe -- Oznaczanie zawartości popiołu..
- [139] Sympatec QUICPIC, strona producenta:
<https://www.sympatec.com/en/particle-measurement/sensors/dynamic-image-analysis/qicpic/>.
- [140] Norma PN-EN ISO 18123:2016-01 Biopaliwa stałe -- Oznaczanie zawartości części lotnych.

- [141] Norma PN-EN ISO 18125:2017-07 Biopaliwa stałe -- Oznaczanie wartości opałowej.
- [142] Norma PN-EN ISO 16948:2015-07 Biopaliwa stałe -- Oznaczanie całkowitej zawartości węgla, wodoru i azotu.
- [143] Norma PN-EN ISO 16994:2016-10 Biopaliwa stałe -- Oznaczanie całkowitej zawartości siarki i chloru.
- [144] Norma PN-EN ISO 18134-2:2017-03 Biopaliwa stałe -- Oznaczanie zawartości wilgoci -- Metoda suszarkowa -- Część 2: Wilgoć całkowita -- Metoda uproszczona.
- [145] Norma CN/TS 15370-1:2007 "Solid biofuels - Method for the determination of ash melting behaviour - Part 1: Characteristic temperatures method."
- [146] D. O. Ortiz-Vega, K. R. Hall, J. C. Holste, V. D. Arp, A. H. Harvey i E. W. Lemmon, „Equation of state for Helium-4,” *Unpublished - coefficients from REPROP 10 with COOLPROP permission*, 2019.
- [147] R. Span i W. Wagner, „A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the Triple Point Temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, tom 25, pp. 1509-96, 1996.
- [148] Norma PN-G-04528-02:1977 Paliwa stałe -- Oznaczanie składu chemicznego popiołu -- Oznaczanie strat przy prażeniu.
- [149] K. Mroczek, S. Kalisz, M. Pronobis i J. Sołtys, „The effect of halloysite additive on operation of boilers firing agricultural biomass,” *Fuel Processing Technology*, tom 92, pp. 845-55, 2011.
- [150] M. Pronobis, *Modernizacja kotłów energetycznych*, Warszawa: WNT, 2017.
- [151] A. Duta i M. Visa, „Simultaneous removal of two industrial dyes by adsorption and photocatalysis on a fly-ash–TiO₂ composite, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*,” *Chemistry*, tom 306, pp. 21-30, 2015.
- [152] P.S.Saud, B.Pant, M.Park, S.Chae, S.Park, M.EI-Newehy, S.S.Al-Deyab i H.Y.Kim, „Preparation and photocatalytic activity of fly ash incorporated TiO₂ nanofibers for effective removal of organic pollutants,” *Ceramics International*, tom 41(1), pp. 1771-77, 2015.
- [153] L. Abeydeera, J. Mesthrige i T. Samarasinghalage, „Global Research on Carbon Emissions: A Scientometric Re-view,” *Sustainability*, tom 11, 2019.
- [154] N. Bahari, B. Alrazi i N. Husin, „A comparative analysis of carbon reporting by electricity generating companies in China, India, and Japan,” *Procedia Economics and Finance*, tom 35, pp. 74-81, 2016.

- [155] J. Karwot i J. Ober, „Safety Management of Water Economy. Case Study of the Water and Sewerage Company,” *Management Systems in Production Engineering*, tom 3, pp. 189-96, 2019.
- [156] N. Hedin, L. Andersson, L. Bergström i J. Yan, „Adsorbents for the post-combustion capture of CO₂ using rapid temperature swing or vacuum swing adsorption,” *Applied Energy*, tom 104, pp. 418-433, 2013.
- [157] R. Ben-Mansour, M. Habib, O. Bamidele, M. Basha, N. Qasem, A. Peedikakkal, T. Laoui i M. Ali, „Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations – A review,” *Applied Energy*, tom 161, 2016.
- [158] C. H. Gilles, „The history and use of the Freundlich Adsorption Isotherm,” *Journal of the Society of Dyers and Colourist*, August 1973.
- [159] N. Ayawei, A. T. Ekubo, D. Wankasi i E. D. Dikio, „Adsorption of congo red by Ni/Al-CO₃: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies,” *Oriental Journal of Chemistry*, tom 31, pp. 1307-1318, 2015.
- [160] T. M. Elmorsi, „Equilibrium isotherms and kinetic studies of removal of methylene blue dye by adsorption onto miswak leaves as a natural adsorbent,” *Journal of Environmental Protection*, tom 2(6), pp. 817-27, 2011.
- [161] A. Günay, E. Arslankaya i I. Tosun, „Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics,” *Journal of Hazardous Materials*, tom 146, pp. 362-71, 2007.
- [162] D. Ringot, B. Lerzy, K. Chaplain, J.P. Bonhoure, E. Auclair i Y. Larondelle, „In vitro biosorption of ochratoxin A on the yeast industry by-products: comparison of isotherm models,” *Bioresource Technology*, tom 98, pp. 1812-21, 2007.
- [163] S.K. Knaebel, „Adsorbent selection,” *International Journal of Trend in Research and Development, Adsorption Research*, 2004.
- [164] N. Ayawei, A. Ebelegi i D. Wankasi, „Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms,” *Journal of Chemistry*, tom 2017, 2017.
- [165] E. Sočo i J. Kalembkiewicz, „Comparison of adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions on pure and chemically modified fly ashes,” *Chemical and Process Engineering*, tom 37(2), pp. 215-34, 2016.
- [166] Z. Yao, X. Ji, P. Sarker, J. Tang, L. Ge, M. Xia i Y. Xi, „A comprehensive review on the applications of coal fly ash,” *Earth-Science Reviews*, tom 141, pp. 105-21, 2015.
- [167] T. Nguyen, T. Tran, V. Dao, Q.-T. Vu, T. Nguyen i H. Thai, „Using modified fly ash for removal of heavy metal ions from aqueous solution,” *Hindawi Journal of Chemistry*, tom 2020, 2020.

- [168] C. Jarusiripot, „Removal of reactive dye by adsorption over chemical pretreatment coal based bottom ash,” *Procedia Chemistry*, tom 9, pp. 121-30, 2014.
- [169] H. Zwain, M. Vakili i I. Dahlan, „Waste material adsorbents for zinc removal from wastewater: a comprehensive review,” *International Journal of Chemical Engineering*, tom 2014, 2014.
- [170] J. Ge, S. Yoon i N. Choi, „Application of fly ash as an adsorbent for removal of air and water pollutants,” *Applied Science*, tom 8, 2018.
- [171] P. Sahoo, S. Tripathy, M. Panigrahi i S. Equeenuddin, „Evaluation of the use of an alkali modified fly ash as a poten-tial adsorbent for the removal of metals from acid mine drainage,” *Applied Water Science*, tom 3, pp. 567-76, 2013.
- [172] Z. Zhang, B. Wang i Q. Sun, „Fly ash-derived solid amine sorbents for CO₂ capture from flue gas,” *Energy Procedia*, tom 63, pp. 2367-73, 2014.
- [173] D. Zgureva, „Carbon dioxide adsorption studies on fly ash zeolites,” *Coal Combustion and Gasification Products*, tom 8, pp. 54-59, 2016.
- [174] N. Czuma, I. Casanova, P. Baran, J. Szczurowski i K. Zarębska, „CO₂ sorption and regeneration properties of fly ash zeolites synthesized with the use of differentiated methods,” *Scientific Reports / Nature Research*, tom 10, 2020.
- [175] P. Sakiewicz, K. Piotrowski i S. Kalisz, „Neural network prediction of parameters of biomass ashes, reused within the circular economy frame,” *Renewable Energy*, tom 162, pp. 743-53, 2020.
- [176] S. D. Gisi, G. Lofrano, M. Grassi i M. Notarnicola, „Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review,” *Sustainable Materials and Technologies*, tom 9, pp. 10-40, 2016.
- [177] S. Lira-Zúñiga, C. Sáez-Navarrete, L. Rodríguez-Córdova, L. Herrera-Zepelin i R. Herrera-Urbina, „CO₂ adsorption on ag-ricultural biomass combustion ashes, Maderas,” *Ciencia y tecnología*, tom 18(4), pp. 607-16, 2016.
- [178] S. Dogar, S. Nayab, M. Farooq, A. Said, R. Kamran, H. Duran i B. Yameen, „Utilization of biomass fly ash for improving quality of organic dye-contaminated water,” *Water Resources and Industry*, pp. 15850-64, 2014.
- [179] M. Arshadi, M. Amiri i S. Mousavi, „Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni(II), Cd(II), Cu(II) and Co(II) adsorption on barley straw ash,” *Water Resources and Industry*, tom 6, pp. 1-17, 2014.
- [180] P. Keng, L. Ling, H. Tiong, H. Tse i O. Teng, „Removal of hazardous heavy metals from aqueous environment by low-cost adsorption materials,” *Civil and Environmental Engineering Faculty Publications*, tom 100, 2014.

- [181] S. Deokar, S. Mandavgane i B. Kulkarni, „Behaviour of biomass multicomponent ashes as adsorbents,” *Current Science*, tom 110, pp. 1-7, 2016.
- [182] A. Kumar, A. Mandal i N. Singh, „Rice and wheat straw ashes: Characterization and modeling of pretilachlor sorption kinetics and adsorption isotherm,” *Journal of Environmental Science and Health*, tom 54(4), pp. 303-12, 2019.
- [183] K. Januszewicz, P. Kazimierski, M. Klein, D. Kardaś i J. Łuczak, „Activated carbon produced by pyrolysis of waste wood and straw for potential wastewater adsorption,” *Materials*, tom 13, 2020.
- [184] P. Kishore, B. Srinivas, K. Rao, A. Turaka i N. Prasad, „Carbon dioxide adsorption studies of rice husk ash prepared in different atmospheres,” *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, tom 6(8), p. 16017–25, 2017.
- [185] P. Dissanayake, S. You, A. Igalavithana, Y. Xia, A. Bhatnagar, S. Gupta, H. Kua, S. Kim, J.-H. Kwong, D. Tsang i Y. Ok, „Biochar-based adsorbents for carbon dioxide capture: A critical review,” *Renewable and Sustainable Energy Re-views*, tom 119, 2020.
- [186] S. Abang, J. Janaun, S. Anisuzzaman i F. Ikhwan, „Development of carbon dioxide adsorbent from rice husk char,” w *International Conference on Chemical Engineering and Bioprocess Engineering, IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 2016.
- [187] E. Papa, V. Medri, E. Landi, B. Ballarin i F. Miccio, „Production and characterization of geopolymers based on mixed compositions of metakaolin and coal ashes,” *Materials & Design*, tom 56, pp. 409-15, 2014.
- [188] M. Minelli, V. Medri, E. Papa, F. Miccio, E. Landi i F. Doghieri, „Geopolymers as solid adsorbent for CO₂ capture,” *Chemical Engineering Science*, tom 148, pp. 267-74, 2016.
- [189] M. Lutyński, P. Sakiewicz i M. González, „Halloysite as mineral adsorbent of CO₂ – kinetics and adsorption capacity,” *Inżynieria Mineralna*, Tomy %1 z %2I-VI, pp. 111-117, 2014.
- [190] P. Waszczuk, M. Lutyński, M. Gonzalez, A. Smoliński i N. Howaniec, „Carbon dioxide sorption on EDTA modified halloysite,” *E S Web of Conferences* 8, 2016.
- [191] J. Kim, I. Rubino, J.-Y. Lee i H.-J. Choi, „Application of halloysite nanotubes for carbon dioxide capture,” *Material Resources Express*, tom 3, 2016.
- [192] H. Cai, F. Bao, J. Gao, T. Chen, S. Wang i R. Ma, „Preparation and characterization of novel carbon dioxide adsorbents based on polyethylenimine-modified Halloysite nanotubes,” *Environmental Technology*, tom 36(10), pp. 1273-1280, 2015.

- [193] Program CAVS Adsorption Evaluation wraz z jego opisem: <http://www.prppg.ufpr.br/site/posalim/pb/aplicativos/>.
- [194] P. Sakiewicz, M. Lutyński, J. Sobieraj, K. Piotrowski, F. Miccio i S. Kalisz, „Adsorption of CO₂ on In Situ Functionalized Straw Burning Ashes - An Innovative, Circular Economy-Based Concept for Limitation of Industrial-Scale Greenhouse Gas Emission.,” *Energies*, tom 15(4), p. 1352, 2022.
- [195] M. Lutyński i P. Sakiewicz, „Feasibility study of CO₂ storage in closed coal mines,” *Journal of Mining Institute*, tom 170(2), pp. 234-37, 2007.
- [196] A.Dindi, D. Quang, L. Vega, E.Nashef i M. Abu-Zahra, „Applications of fly ash for CO₂ capture, utilization, and storage,” *Journal of CO₂ Utilization*, tom 29, pp. 82-102, 2019.
- [197] C. Zhao, Y. Guo, J. Yan, J. Sun, W. Li i P. Lu, „Enhanced CO₂ sorption capacity of amine-tethered fly ash residues derived from co-firing of coal and biomass blends,” *Applied Energy*, tom 242, pp. 453-61, 2019.
- [198] K. Kierzek, „Wytwarzanie węgli aktywnych”. Przemysłowe laboratorium technologii ropy naftowej i węgla,” publikacja internetowa: http://www.polymer-carbon.ch.pwr.edu.pl/instrukcje/PLTRnW_wegle_aktywne.pdf.
- [199] J. Sim, Y. Kang, B. Kim, Y. Park i Y. Lee, „Preparation of Fly Ash/Epoxy Composites and Its Effects on Mechanical Properties,” *Polymers*, tom 12, p. 79, 2020.
- [200] A. Michalik i J.Babińska, „Wpływ odazotowania spalin na możliwość wykorzystania popiołów lotnych w betonie,” publikacja internetowa: https://www.dnibetonu.com/wp-content/pdfs/2016/michalik_babinska.pdf.
- [201] K. Witkowski, P. Nowak i T. Hyla, „Nowe produkty na bazie popiołów lotnych - szanse i ograniczenia,” *Popioły z energetyki XXIII Międzynarodowa Konferencja, Zakopane*, 2016.
- [202] Norma ISO 13320:2020 "Particle size analysis — Laser diffraction methods".
- [203] K.Kalinowska, *Pomiary rozkładu wielkości cząstek metodą dyfrakcji laserowej*. A.P. Instruments. prezentacja producenta.