

PORÓWNANIE WŁASNOŚCI FIZYCZNYCH POPIOŁÓW LOTNYCH ZE SPALANIA WĘGLA KAMIENNEGO, BRUNATNEGO I BIOMASY

Tadeusz CZECH¹⁾, Arkadiusz T. SOBCZYK¹⁾, Anatol JAWOREK²⁾ Andrzej KRUPA¹⁾

¹⁾ Instytut Maszyn Przepływowych im. Roberta Szewalskiego Polskiej Akademii Nauk
80-952 Gdańsk, ul. Fiszer 14

²⁾ Instytut Fizyki, Akademii Pomorskiej w Słupsku
76-200 Słupsk ul. Arciszewskiego 22
e-mail: czech@imp.gda.pl

STRESZCZENIE

Energetyka jest jednym ze źródeł zanieczyszczenia atmosfery. Dotyczy to zarówno energetyki wykorzystującej tradycyjne paliwa kopalne (szczególnie węgiel, zarówno kamienny, jak i brunatny), jak i energetyki wykorzystującej energię ciepłą pochodzącą ze źródeł odnawialnych (w szczególności biomasy). Spalanie paliw konwencjonalnych np. węgla prowadzi do zanieczyszczenia atmosfery zarówno poprzez emisję zanieczyszczeń gazowych (NO_x, SO_x, CO₂ i CO), jak i poprzez emisję zanieczyszczeń pyłowych. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki porównawcze badań składu pierwiastkowego, właściwości fizycznych oraz rozkładu wielkości cząstek popiołu lotnego powstałego ze spalania węgla kamiennego, brunatnego oraz popiołów lotnych powstałych po spalaniu wybranych surowców ligninocelulozowych takich jak słoma czy drewno oraz porównano te charakterystyki z popiołami lotnymi wychwyconymi w elektrofiltrze po spalaniu paliw kopalnianych.

1. Wstęp

Coraz częściej jako paliwo energetycznego stosuje się biomasę pochodzącą z upraw rolniczych, odpadów z przemysłu drzewnego lub odpadów przemysłowych. Jako wydajne gatunki energetyczne wykorzystuje się rośliny wieloletnie, ze względu na możliwość kontynuacji upraw w cyklu wieloletnim, takie jak słoma (słonecznikowa, zbożowa), ślazier pensylwański czy wierzba energetyczna. Coraz częściej obserwujemy również uzyskiwanie energii cieplnej w procesie współspalania paliw kopalnych, głównie węgla, i biomasy. Popiół denny (*bottom ash*) powstały w wyniku spalania biomasy może zostać wykorzystany jako nawóz. Wielu autorów koncentruje swoją uwagę na badaniu składu chemicznego popiołu dennego w aspekcie jego wykorzystania rolniczego [1-2].

Węgiel to skała osadowa pochodzenia roślinnego, zawierająca znaczną ilość pierwiastkowego węgla, z domieszką aromatycznych lub hydroaromatycznych związków węglowodorowych oraz ze stosunkowo słabymi wiązaniami metylenowymi, eterowymi i tioeterowymi z grupami funkcyjnymi lub tlenowymi grupami funkcyjnymi (np. fenolami, eterami czy dwusiarczkami). Chemiczny charakter struktury węgla zależy od budowy grup funkcyjnych, stopnia aromatyczności makrocząsteczek oraz skondensowania struktur aromatycznych [3]. W węglu kamiennym kondensacja cząstek jest daleko posunięta. W węglu brunatnym obok substancji organicznej występują produkty mineralne z przemiany lignin, wosków, żywic, resztek celulozy w postaci pierwotnej lub nieznacznie zmienionej [4]. Węgle brunatne zawierają więcej funkcyjnych grup tlenowych, zwłaszcza COOH niż węgle kamienne, nawet niskouwęglone. Węgle brunatne wykazują obecność grup metoksyłowych (CH₃O, CH₃CH₂O), które nie występują w węglach kamiennych. Celuloza nie występuje w węglu kamiennym, ale może występować w małych ilościach w węglu brunatnym [5].

Skład chemiczny biomasy to substancje wchodzące w skład komórek, a więc białka, cukry, substancje zapasowe: tłuszcze i białka oraz materiał strukturalny biomasy – spolimeryzowane cukry, ligniny i celulozy. Substancje te zbudowane są z łańcuchów glikozy i kwasu glikuronowego. Szczegółowe omówienie składu chemicznego dendromasy można znaleźć w pracach [6-7]. Tak znaczące różnice w budowie chemicznej węgla i biomasy muszą mieć istotny wpływ na proces spalania oraz wielkość i kształt i skład chemiczny emitowanych cząstek. Planując wykorzystanie biomasy w procesie spalania oraz odpylania powstających cząstek należy brać pod uwagę zróżnicowanie składu chemicznego paliw energetycznych. Zaletą spalania biomasy jest jej „zerowa emisja” dwutlenku węgla, ponieważ podczas spalania wydziela się go tyle ile pobierze go biomasa w procesie vegetacji. Jednak problemem pozostaje emisja gazów związanych z niedoborem tlenu w procesie spalania: tlenku węgla, policyklicznych węglowodorów aromatycznych (np. ksylanu), aldehydów, czy innych związków organicznych związanych z chlorem (np. chlorku metylu) oraz tworzenie popiołów lotnych podczas spalania.

Celem badań przedstawionych w tej pracy jest porównanie składu pierwiastkowego, kształtu i rozkładu wielkości cząstek popiołów lotnych wybranych paliw energetycznych z biomasy z cząstkami powstałymi ze spalania paliw konwencjonalnych – węgla kamiennego i brunatnego. Surowce roślinne mogą wykazać się znaczącym zróżnicowaniem, dlatego znajomość ich właściwości ma duże znaczenie zarówno z punktu widzenia energetycznego (wartość opałowa), jak i skuteczności ich usuwania z gazów odlotowych. Niniejszy referat ma na celu zwrócenie uwagi na problemy oczyszczania gazów odlotowych związane ze spalaniem różnego rodzaju paliw kopalnych i różnego rodzaju biomasy.

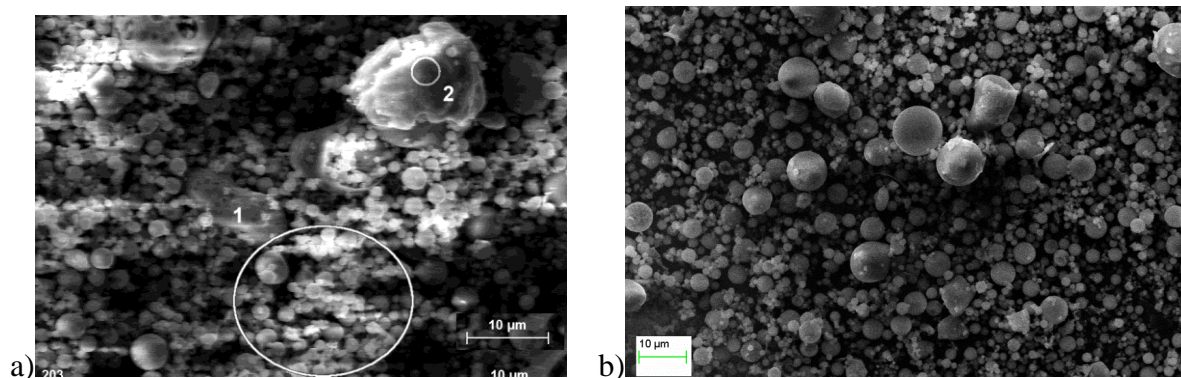
2. Metody badawcze

Rozkład wielkości cząstek oraz ich kształt (kształt ziaren pyłu) określone zostały na podstawie obrazów otrzymanych za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego SEM(EVO-40, firmy Zeiss). Skład pierwiastkowy próbek pyłu określano metodą spektroskopii EDX korzystając z mikroanalizatora Quantax 400 z detektorem SDD X-flash 5010, 10 mm², 125 eV, firmy Bruker.

3. Rezultaty

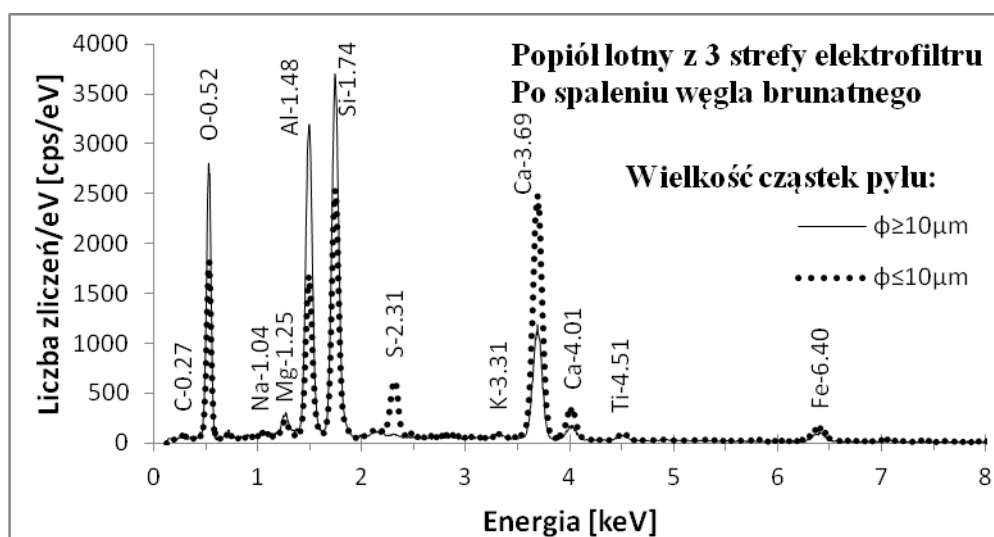
3.1. Węgiel brunatny

Węgiel brunatny jest obecnie paliwem dla zakładów energetycznych na terenie Polski (Bełchatów), jak i Niemiec, korzystających z pokładów węgla brunatnego na Dolnym Śląsku w Polsce i na Łużycach w Niemczech. Węgłe brunatne to węgle zanieczyszczone składnikami mineralnymi. Zdjęcia cząstek popiołu lotnego, pobranego z trzeciej strefy Elektrofiltru elektrociepłowni Bełchatów w stanie powietrzno-suchym, wykonane mikroskopem elektronowym przedstawia rys. 1a. Zawarte w węglu brunatnym substancje mineralne wpływają na proces spalania, w trakcie którego powstają popioły lotne o zróżnicowanych właściwościach. Cząstki kuliste charakteryzują się gładką powierzchnią. Obserwujemy dużą liczbę nieregularnych agregatów cząstek. Cząstki popiołu lotnego stanowią kulki o promieniu w zakresie od 0,1 do 1 μm. Wszystkie rozkłady ziarnowe popiołów lotnych mieściły się w zakresie średnic 0–10 μm (rys. 1a i 3), przy czym 90% mierzonych cząstek charakteryzowała średnica cząstki poniżej 2 μm. Rozkład wielkości cząstek popiołów lotnych (rys. 3) wskazuje, że średnica 50% mierzonych cząstek wynosi poniżej 0,6 μm zaś średnia wielkość cząstki wynosi 0,62 μm (rys. 3).

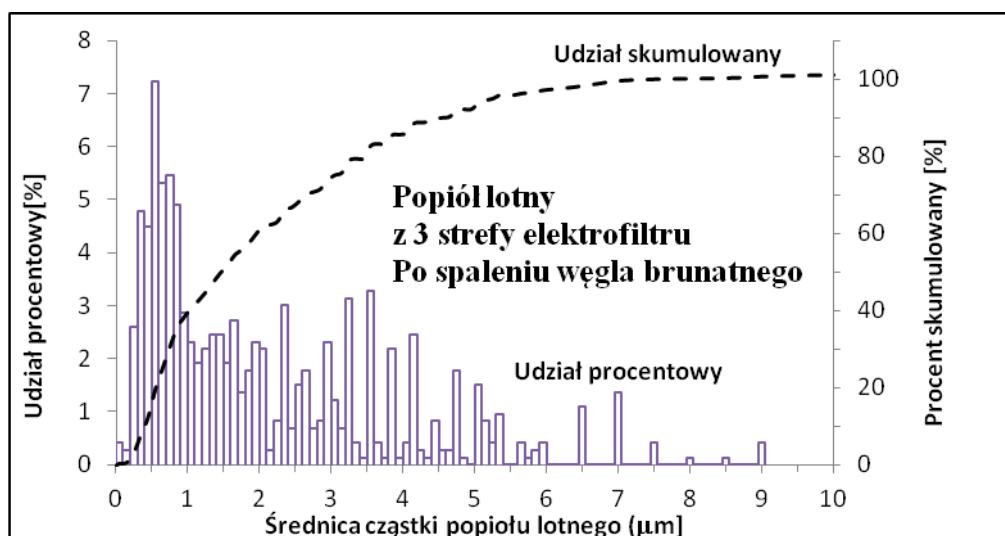


Rys.1. Obraz popiołu lotnego zatrzymanego w trzecim stopniu elektrofiltru po spaleniu węgla: a) brunatnego b) kamiennego. Obszar zaznaczony określa obszar poddany analizie EDX do oznaczania składu pierwiastkowego: 1 – cząstki o średnicy $\phi < 10 \mu\text{m}$, 2 – pojedyncza cząstka o średnicy $\geq 10 \mu\text{m}$

Zestawienie wyników badań składu pierwiastkowego dla dwóch frakcji wielkości cząstek popiołów lotnych ($\phi \leq 10 \mu\text{m}$ i $\phi \geq 10 \mu\text{m}$) przedstawiono na rys. 2. Pomiary wskazują, że dla popiołów lotnych główną frakcją są glinokrzemiany składające się z kulistych ziaren. Im mniejszy jest wymiar danej frakcji tym wyższa jest w niej koncentracja związków zawierających atomy sodu, magnezu, aluminium, krzemu, zaś mniejsza takich mikroelementów jak siarka, żelazo czy potas (rys. 2). Cząstki małe to spieki związków aluminiowo-krzemowych, ze znaczącą domieszką wapnia i związków siarki (rys. 2). Cząstki duże ($\phi \geq 10 \mu\text{m}$) to głównie spiek krzemu i aluminium. Obecność związków wapnia w popiele lotnym pochodzącym ze spalania węgla brunatnego wynika z obecności celulozy i związanymi z nią związkami mineralnymi. Udział siarki jest istotny i jest czynnikiem łączącym cząstki pyłu o średnicy mniejszej od $10 \mu\text{m}$. Znaczący udział atomowy tlenu wskazuje na obecność takich związków chemicznych jak SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , SO_3 i MgO .



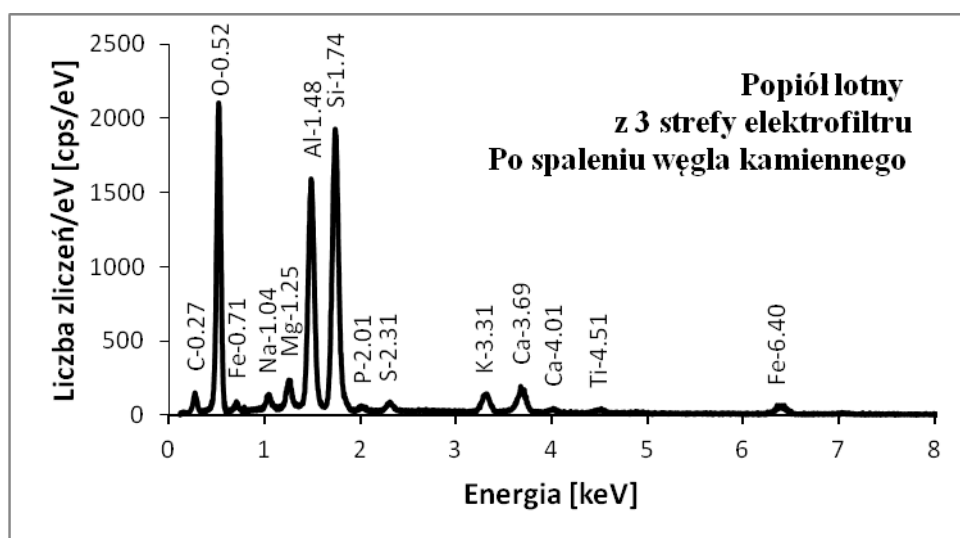
Rys. 2. Analiza składu pierwiastkowego w popiołu lotnego po spaleniu węgla brunatnego dla różnych wielkości cząstek o różnej wielkości otrzymana za pomocą metody EDX



Rys. 3. Krzywe rozkładu cząstek pyłu otrzymanego po spalaniu węgla brunatnego

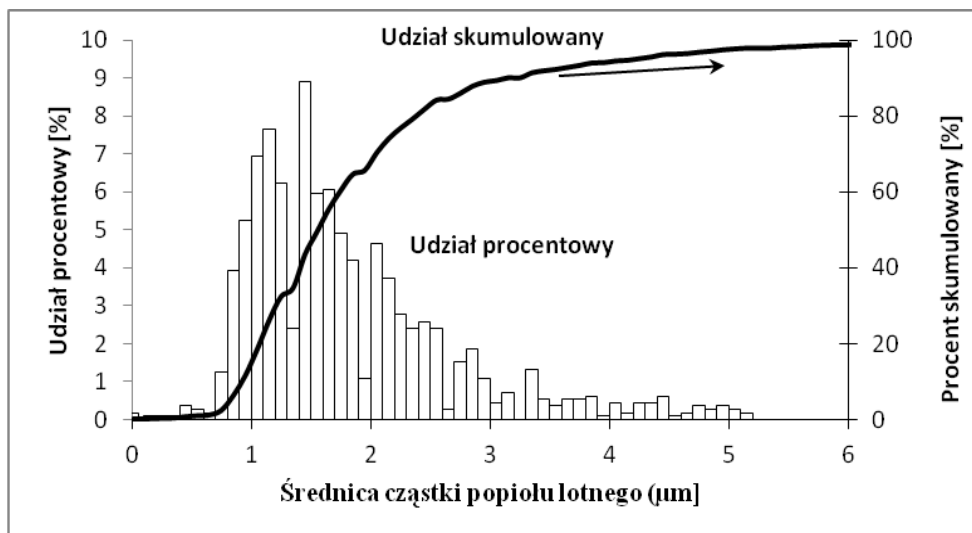
3.2. Węgiel kamienny

W procesach spalania węgla kamiennego substancje mineralne, występując w postaci substancji domieszkowych (krzemiany, glinokrzemiany węglany, siarczki czy siarczany), wpływają na skład zarówno popiołów lotnych (rys. 4) jak i skład gazów odlotowych.



Rys. 4. Analiza składu pierwiastkowego w popiołu lotnego po spaleniu węgla kamiennego otrzymana za pomocą metody EDX

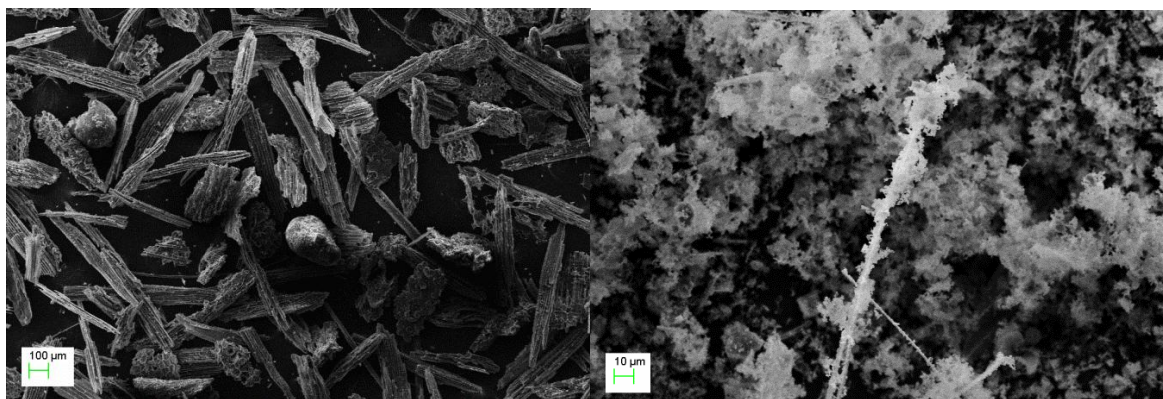
Metodą analizy obrazowej (określenie rozkładu wielkości średnic cząstek sferycznych na podstawie mikro obrazów SEM – około 2000 próbek) wykonano rozkład wielkości cząstek zatrzymanych w 3. strefie elektrofiltru. Stwierdzono, że średni promień cząstki wynosi 0,62 µm i 1,53 µm, odpowiednio dla węgla brunatnego i kamiennego. Dla węgla kamiennego 75% cząstek ma średnice poniżej 2 µm, podczas gdy dla węgla brunatnego 58% cząstek ma średnice poniżej 2 µm (rys. 2 i 5).



Rys. 5. Rozkład wielkości cząstek popiołu lotnego po spaleniu węgla kamiennego

3.3. Biomasa drewniana

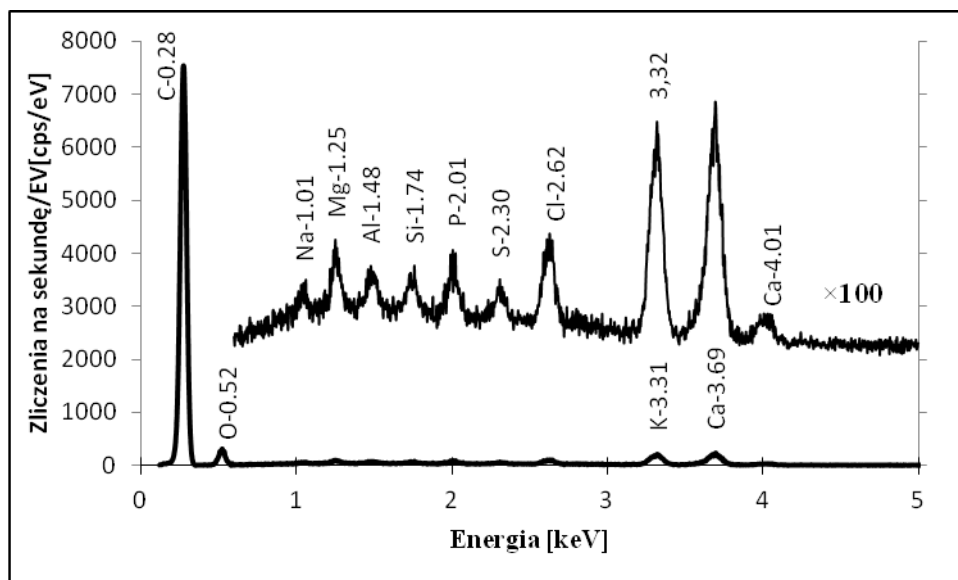
Zdjęcia SEM pyłu otrzymanego ze spalania surowej biomasy (zrębki drewna) w kotle OS-20 produkcji RAFAKO S.A. w elektrociepłowni Kielce, pobranego z procesu wstępnego odpylania w cyklonie CE/S oraz w modułowym filtrze workowym (worki filtracyjne ułożone w koszach stalowych) przedstawiono na rys. 6. Pył zebrany z cyklonu wskazuje na występowanie w gazach odlotowych cząstek grubych (rys. 6), które mogą mieć nawet powyżej 500 µm długości przy znacznie mniejszej szerokości – około 20 µm. Mają one postać igiełek węgla drzewnego z zachowaną fakturą przestrzenną drewna.



Rys. 6. Obraz pyłu zatrzymanego w cyklonie oraz w filtrze workowym po spaleniu biomasy

Chen i Liu [7] zwrócili uwagę, że w przypadku biomasy o różnej strukturze szkieletowej istotny jest stosunek długości do szerokości drobiny (zwykle jest to drobina węgla drzewnego). Wartość ta oscyluje wokół wartości 2,5 i zwykle zależy od cech charakterystycznych materiału biomasy. Stosunek długości do szerokości cząstek dla pyłu z cyklonu po spaleniu biomasy drewnianej (rys.6) wynosi od 2,6 do 11. Oznacza to, że otrzymane cząstki są cząstkami „grubymi” i w przypadku wdychania ich zostają zatrzymane w obrębie nosogardzieli. Skład pierwiastkowy tych cząstek wskazuje, że jest to węgiel drzewny, z nieznaczną domieszką związków mineralnych takich jak sód, magnez, aluminium, krzem, fosfor, siarka, chlor, potas i wapń (rys. 7).

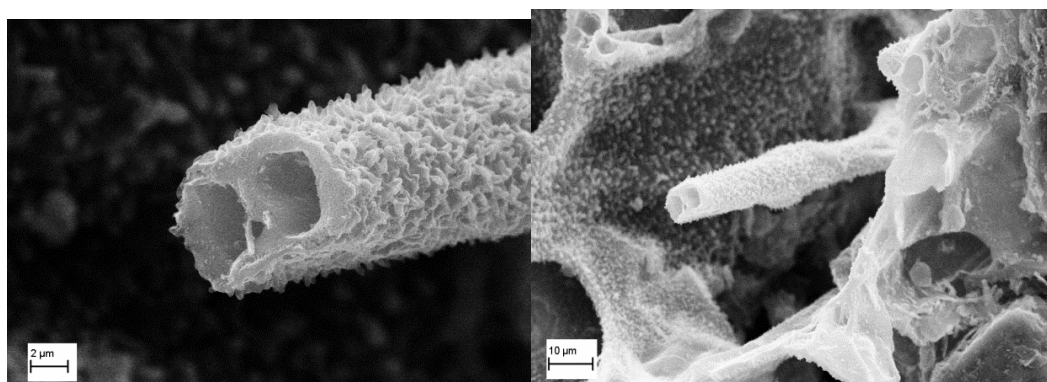
W popiołach lotnych zatrzymanych w filtrach workowych obserwujemy znaczący udział chloru i siarki. W filtrze workowym następuje kondensacja związków siarki, chloru, potasu i sodu na szkielecie tlenków wapienno-węglowo-magnezowym z niewielkim udziałem struktur krzemowych i aluminiowych. Skład pierwiastkowy popiołów lotnych powstałych ze spalania zrębków wierzby energetycznej jest podobny do składu pierwiastkowego otrzymanego po spalaniu peletów drewnianych.



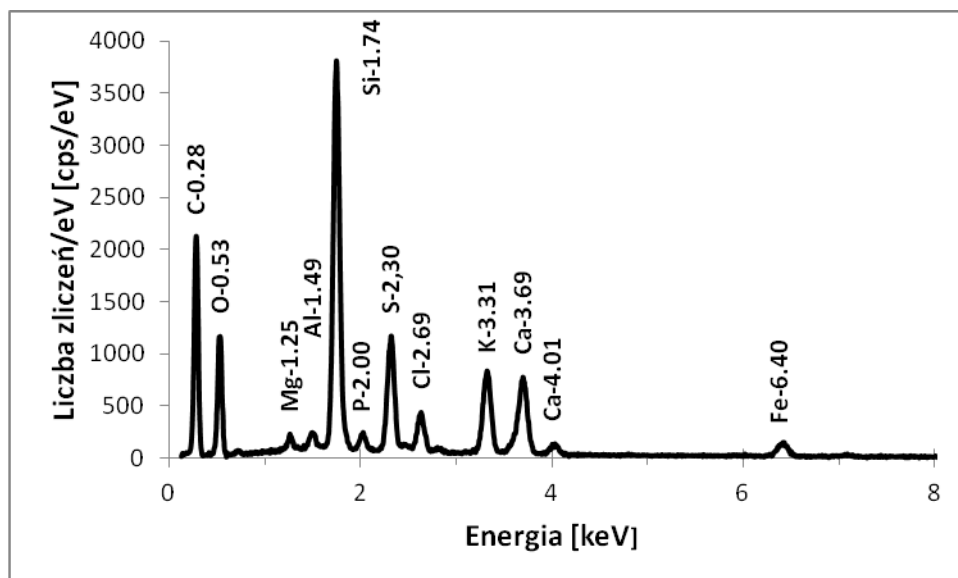
Rys. 7. Analiza EDX popiołu lotnego zatrzymanego w cyklonie po spalaniu peletów drewnianych

3.4. Popioły lotne otrzymane po spalaniu słomy

Na rysunku 8 przedstawiono obrazy popiołu lotnego po spalaniu słomy. Skład pierwiastkowy pyłów lotnych (rys. 9) to głównie substancje nieorganiczne, takie jak krzemiany (glinu, magnezu wapnia, sodu, potasu,) węglany (CaCO_3 , MgCO_3), metale alkaliczne (sód, potas), fosforany, chlorki i w śladowych ilościach pierwiastki metaliczne (magnez, żelazo).



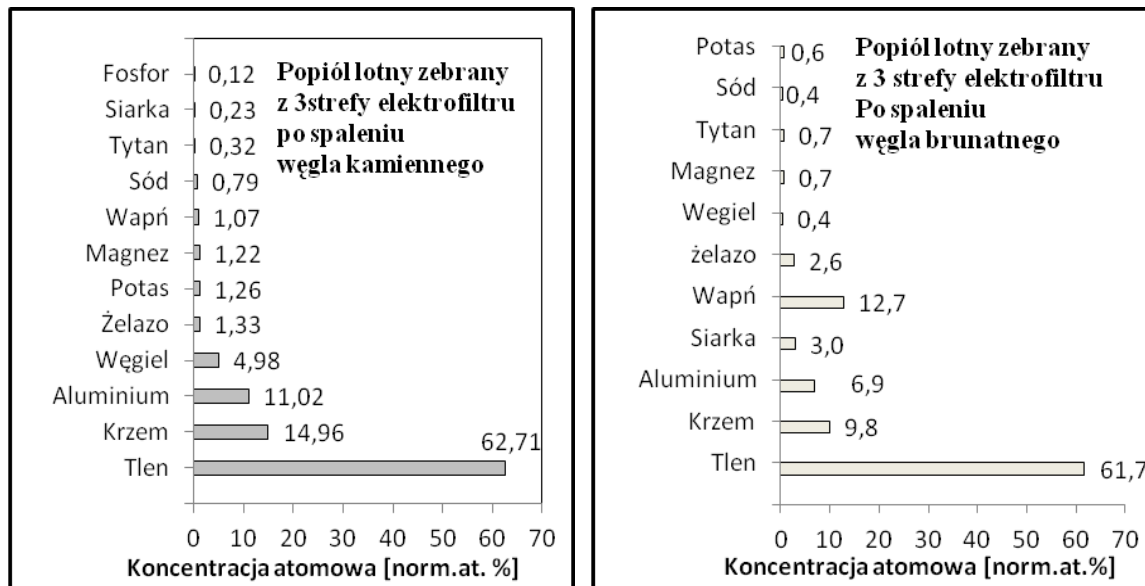
Rys. 8. Obrazy popiołu lotnego otrzymanego po spalaniu słomy w kotle rusztowym o mocy 1 MW



Rys. 9. Widmo EDX (skład pierwiastkowy) popiołu lotnego po spalaniu słomy

4. Wnioski

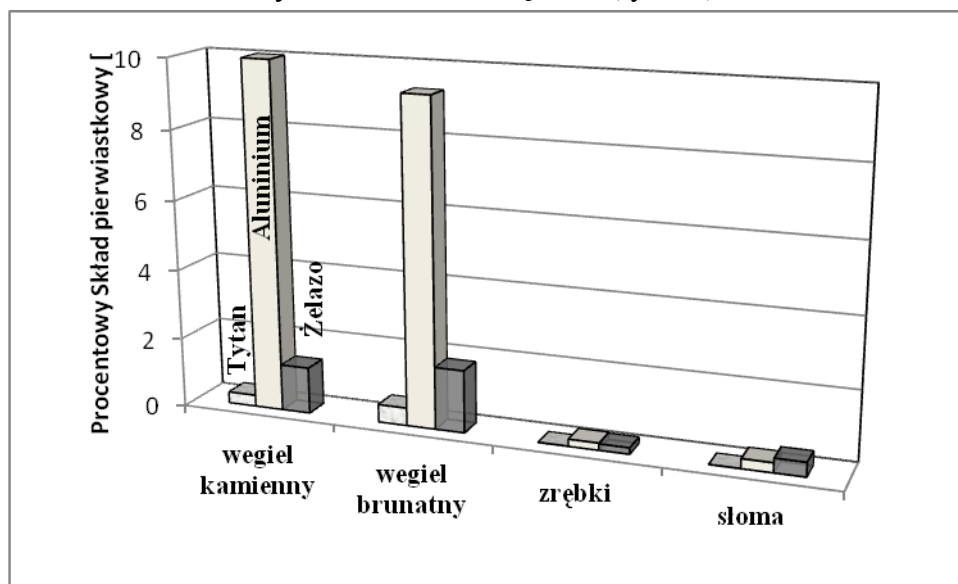
Na podstawie analizy składu pierwiastkowego popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgla kamiennego i brunatnego (rys. 10) można stwierdzić, że popioły lotne z węgla kamiennego mają nieznacznie większą alkaliczność (większy udział atomów potasu i sodu).



Rys.10. Skład pierwiastkowy popiołu z węgla kamiennego i brunatnego zebranego z 3. strefy elektrofiltru

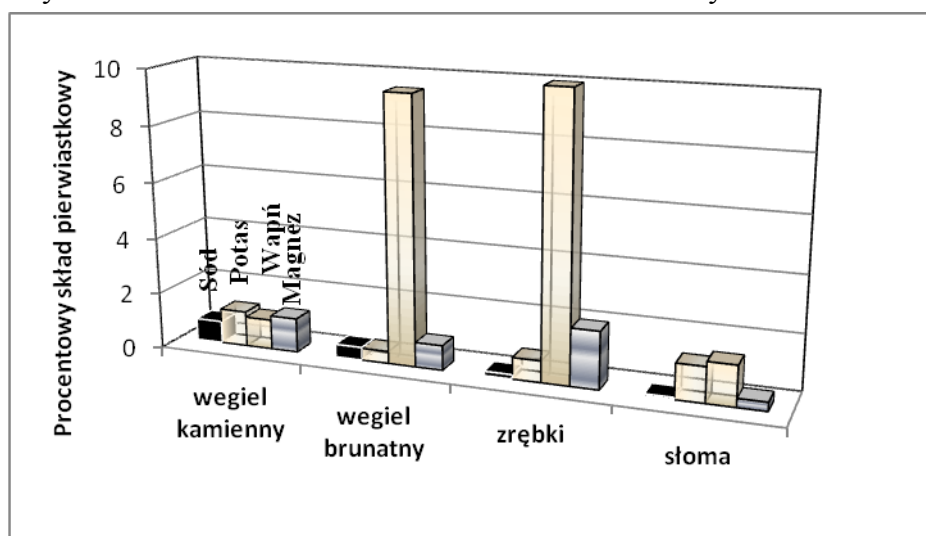
Większa jest zawartość żelaza, wapnia i siarki w popiołach lotnych powstałych z węgla brunatnego. Węgiel brunatny ma większą zawartość atomów wapnia. Duża zawartość kwarcu oraz aluminium w składzie atomowym w obydwu badanych pyłach oznacza, że w popiołach lotnych występuje znaczna ilość ziaren kulistych powstałych w fazie krystalizacji, spiekania i topnienia składników części mineralnych węgla.

Popioły lotne z biomasy posiadają znacznie mniej w swoim składzie pierwiastkowym atomów metali (tytanu, aluminium, żelaza) niż pyły z węgla. W badanych pyłach nie zaobserwowano nawet śladowych ilości metali ciężkich (rys. 11).



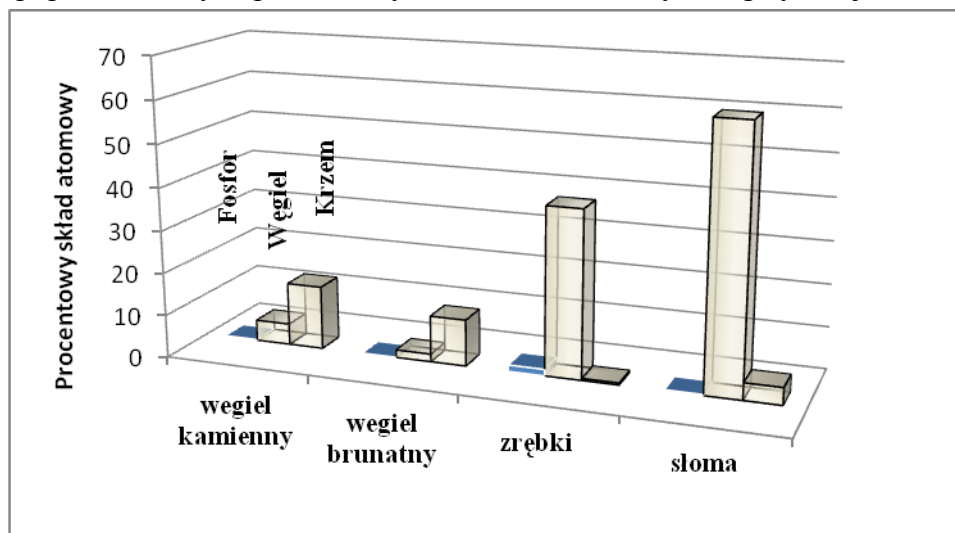
Rys.11. Zawartość pierwiastków metalicznych w pyłach ze spalania biomasy i węgla

Skład pierwiastkowy metali alkalicznych w popiołach lotnych jest zróżnicowany. Popioły z biomasy posiadają więcej potasu, podczas gdy sodu jest więcej w popiołach lotnych zarówno z węgla kamiennego, jak i brunatnego (rys. 12). Popiół lotny z biomasy (zrębek drewnianych) posiada w swoim składzie pierwiastkowym najwięcej atomów metali ziem alkalicznych – magnezu i wapnia (rys. 12). Metale te występują w postaci tlenków (np. CaO, MgO). Wyjątkiem jest tu popiół lotny ze spalania słomy, który zawiera w swym składzie pierwiastkowym stosunkowo mało atomów metali ziem alkalicznych



Rys.12. Zawartość pierwiastków metali ziem alkalicznych (magnez i wapń) oraz metali alkalicznych (sód i potas) w pyłach biomasowych i węglowych

Podczas spalania biomasy do atmosfery w postaci pyłu węglowego uwalniane jest znacznie więcej węgla drzewnego niż przy spalaniu paliwa konwencjonalnego (rys. 13). Węgiel drzewny występuje w postaci „igiełek”, dla których stosunek długości do szerokości wynosi powyżej 10. Obserwujemy też mniejszą zawartość związków krzemu (krzemianów) w popiele lotnym pochodzącym z biomasy. Zawartość związków fosforu jest nieznacznie wyższa w popiołach lotnych pochodzących ze zrębek wierzby energetycznej

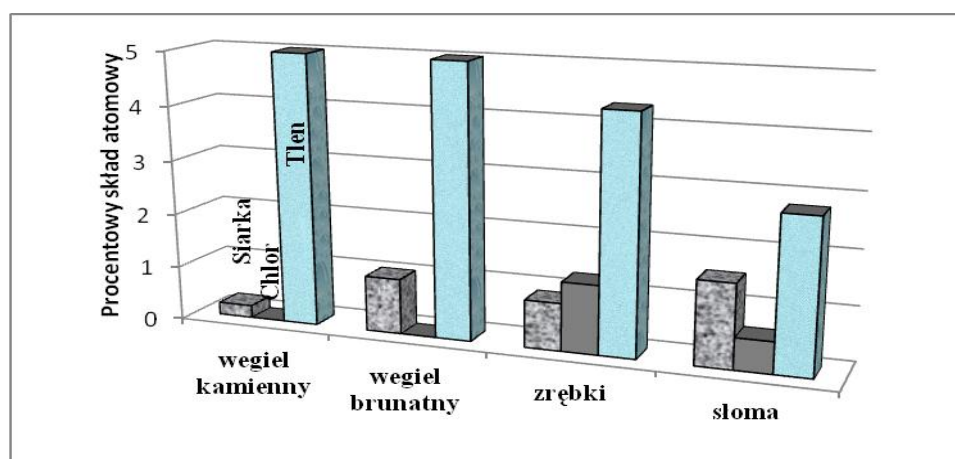


Rys.13. Zawartość niemetalu w pyłach ze spalania biomasy i węgla

Pyły lotne z biomasy jak i pyły ze spalania węgla mają zbliżony skład chemiczny. Kształt popiołów lotnych z węgla jest związany z tworzeniem się fazy szklistej w palenisku (duża zawartość krzemu), znaczna jest więc liczba ziaren kulistych, o średniej średnicy około 600 nm. Kształt popiołów lotnych z biomasy jest nieregularny, z reguły są to drobne okruchy (200–100 nm) węgla drzewnego.

Dość często spotyka się również Mn oraz TiO_2 .

W składzie pierwiastkowym popiołów lotnych z biomasy znaczny udział mają związki siarki i chloru, w przeciwieństwie do składu pierwiastkowego węgla, gdzie związków tych jest mniej (rys. 14). Związki wapnia, fosforu, magnezu, aluminium, żelaza czy krzemu mogą występować w postaci tlenków (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 oraz CaO , MgO), o czym świadczy znaczny udział tlenu w składzie pierwiastkowym popiołów lotnych.



Rys. 14. Zawartość siarki, chloru i tlenu w popiołach lotnych pochodzących ze spalania biomasy i węgla

Pyły z popiołów lotnych z biomasy różnią się od popiołów lotnych pochodzących od paliw konwencjonalnych, zarówno kształtem cząsteczki popiołu, jak i składem pierwiastkowym. Skład popiołu lotnego po spalaniu biomasy waha się w bardzo szerokich granicach, przy czym jako główne składniki stałe występują w nim: węgiel drzewny (char), SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 oraz CaO , MgO , alkalia, związki siarki i chloru.

Praca została sfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego nr PB3180/B/T02/2010/38.

Literatura

1. Kalembasa D.: Ilość i skład chemiczny popiołu z biomasy roślin energetycznych. Acta Agrophysica, 2006, 7 (4),909-914
2. Kowalczyk-Juśko A.: Popiół z różnych roślin energetycznych. Proceedings of ECO, Opole, 2009, vol.3, nr 1,159-163
- 3 Szuba J. Michalik L.: Paliwa ciekłe z węgla, WNT Warszawa, 1992
3. Kowalski J. Rosiński S.: Chemia i technologia węgla brunatnego, WNT Warszawa, 1957
4. Roga B., Wnękowska L., Ihnatowicz A.: Chemia węgla, PWT, Warszawa, 1955
5. Dobrowolska E., Zurenda L., Jabłoński M., Kłosińska T.: Wykorzystanie energetyczne dendromasy. SGGW, Warszawa, 2010
6. Domański M., Dzurenda L., Jabłoński M., Osipiuk J.: Drewno jako materiał energetyczny, SGGW, Warszawa, 2007,
7. Chen X., Liu H.: Experimental research on shape and size distribution of biomass particles, Fuel 2012, 94, 551-555.