



ZESZYTY ENERGETYCZNE, TOM VII

*Wyzwania naukowe w dobie światowej
transformacji energetycznej*

2020, s. 213–222

Zmiana właściwości wytrzymałościowych popiołu z biomasy i węgla w trakcie procesu spiekania

Karol Król, Dorota Nowak-Woźny

Politechnika Wrocławska, Katedra Technologii Energetycznych, Turbin
i Modelowania Procesów Ciepłno-Przepływowych

e-mail: karol.krol@pwr.edu.pl

Streszczenie

W artykule przedstawiono badania wytrzymałości mechanicznej próbek popiołu z biomasy (słoma pszenna) i węgla kamiennego w trakcie procesu spiekania. Celem pracy była obserwacja zmian właściwości mechanicznych – wartości naprężeń niszczących – sprasowanych próbek popiołu z wybranych paliw stałych o różnym pochodzeniu i różnym składzie chemicznym oraz wyjaśnienie mechanizmu odpowiedzialnego za obserwowane zmiany. Próbki z biomasy i węgla kamiennego spiekano w odpowiednio szerokim zakresie temperatur. Badanie naprężeń niszczących uzupełniono o badania chemiczne (analiza techniczna, elementarna i tlenkowa), ciśnieniowe (test ciśnieniowy) oraz termiczne (test Leitza). Na podstawie analizy otrzymanych rezultatów stwierdzono, że obserwowana gwałtowna zmiana wytrzymałości mechanicznej spiekane go popiołu jest wywołana zmianami gęstości popiołu na skutek zmian mikrostrukturalnych, wywołanych topnieniem powierzchni pojedynczych ziaren popiołu i tworzeniem się większych aglomeratów. Wyniki pomiarowe oraz wyniki analiz wykonane dla biomasy są analogiczne jak dla węgla.

Słowa kluczowe: biomasa, węgiel, spiekanie, metoda wytrzymałościowa spiekania popiołów, metoda ciśnieniowa spiekania popiołów, żużlowanie, popielenie

1. Wprowadzenie

Obecnie, ze względu na konieczność ograniczania emisji dwutlenku węgla do atmosfery oraz ograniczania spalania węgla, niezbędne jest prowadzenie prac badawczych w dwóch zasadniczych kierunkach. Pierwszym jest wprowadzanie do istniejącego systemu energetycznego paliwa w postaci biomasy, a drugim zwiększenie efektywności procesu konwersji energii ze spalania węgla, co również skutkuje ograniczeniem emisji dwutlenku węgla w przeliczeniu na jednostkę uzyskiwanej energii końcowej [1–5]. Wprowadzenie biomasy jako źródła energii jest prostym sposobem spełnienia wymogów emisyjnych bez konieczności przestawiania energetyki na nowe, odnawialne technologie. Wiąże się to jednak z wieloma problemami eksploatacyjnymi, takimi jak m.in. wzrost zagrożeń procesem żużlowania i popielenia. Biomasa w stosunku do węgla ma niższą wartość opałową, wyższą zawartość wilgoci i części lotnych, a także, co bardzo istotne, dużo wyższą zawartość metali alkalicznych, obniżających temperaturę spiekania popiołu, a tym samym prowadzących do zwiększenia ryzyka zagrożeń procesem żużlowania i popielenia – czyli powstawania trudnych do usunięcia osadów na powierzchniach ogrzewalnych kotłów [6]. W przypadku stosowania nowoczesnych technologii spalania węgla, zwiększających efektywność procesu konwersji energii, istotne jest – na etapie projektowania kotła – precyzyjne określenie temperatury spiekania popiołu paliwa, na jaką ten kocioł jest dedykowany. Istnieje wiele metod określania zagrożeń eksploatacyjnych, takich jak żużlowanie i popielenie [4], [5]. Jednak precyzyjne określenie temperatury spiekania popiołu, stanowiącej istotny parametr na etapie projektowania, w celu otrzymania efektywnego systemu konwersji energii paliwa (biomasy i węgla), stanowi ciągle problem otwarty. Prezentowany artykuł zawiera badania procesu spiekania popiołów z biomasy (słoma pszenna) i węgla (węgiel kamienny) za pomocą metody wytrzymałościowej w porównaniu z metodami ciśnieniową i Leitza.

2. Część eksperymentalna

Badania eksperymentalne przeprowadzono dla dwóch różnych typów paliw stałych: słomy pszennej i węgla kamiennego. Dla badanych paliw przeprowadzono analizę techniczną i elementarną oraz wyznaczono ciepło spalania, zgodnie z polskimi normami [7–10]. Wyniki analizy elementarnej zamieszczono w tab. 1, a wyniki analizy technicznej zamieszczono w tab. 2.

Zaprezentowane w tabelach wyniki pokazują, że wybrane paliwa znacznie różnią się zarówno zawartością wilgoci, popiołu, części lotnych, węgla, wodoru, azotu, siarki, tlenu i chloru, jak i ciepłem spalania. Aby upewnić się, że wybrane paliwa stanowią dobrze dobrany materiał badawczy, różniący

się nie tylko pochodzeniem czy wynikiem analizy technicznej i elementarnej, ale także składem substancji niepalnej, przeprowadzono dodatkowe badanie składu popiołu. Skład popiołu, w przeliczeniu na skład tlenkowy, określono metodą spektroskopową za pomocą spektrometru Thermo iCAP 6500 Duo ICP, stosując ASCRM-010 jako materiał odniesienia według normy [11]. Wyniki zamieszczono w tab. 3.

Tabela 1. Analiza elementarna badanych paliw (w stanie analitycznym)

Paliwo	C	H	N	S	O	Cl
	%	%	%	%	%	%
Słoma pszenna	45,4	5,9	0,6	0,08	38,4	0,21
Węgiel kamienny	65,4	3,7	1,3	1,2	8,6	0,51

Tabela 2. Analiza techniczna badanych paliw (w stanie analitycznym)

Paliwo	M	A	VM	FC	FR	HHV
	%	%	%	%	%	MJ/kg
Słoma pszenna	5,7	3,7	69,3	21,3	0,31	17,3
Węgiel kamienny	2,0	17,3	26,9	53,8	2,00	27,8

Tabela 3. Skład popiołów z wybranych biomas i węgla, w procentach wagowych

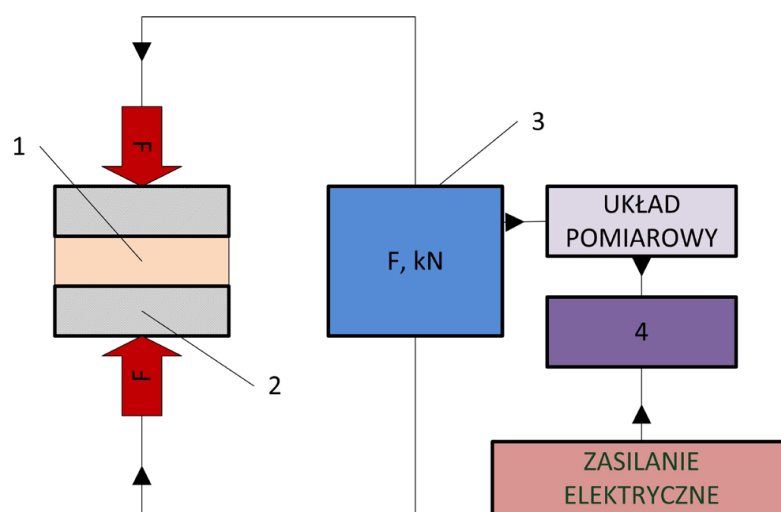
Skład	Słoma pszenna	Węgiel kamienny
SiO ₂	59,90	51,00
AlO ₃	0,80	25,30
Fe ₂ O ₃	0,50	6,54
CaO	7,30	4,58
MgO	1,80	3,30
Na ₂ O	0,40	0,96
K ₂ O	16,90	2,61
P ₂ O ₅	2,30	0,45
TiO ₂	-	1,05
SO ₃	1,10	3,17
Mn ₃ O ₄	-	0,11
BaO	-	0,18
SrO	-	0,06
<i>c_m</i>	0,475	0,238

Dane przedstawione w tab. 3 pokazują znaczne różnice w składzie popiołu, szczególnie pod względem zawartości tak istotnych pierwiastków jak

potas (16,9 wt. % w biomase i 2,61 wt. % w węglu), ale także żelazo, wapń, sól czy glin. Tak znaczna różnica zawartości metali alkalicznych w części niepalnej paliw jest kluczowa, jeśli chodzi o fizyczno-chemiczny mechanizm transformacji substancji mineralnej w trakcie procesu spalania paliw [12–14]. Na podstawie danych zebranych w tab. 1–3 stwierdzono, że wybrane paliwa stałe znacznie różnią się wynikami analizy technicznej, elementarnej i tlenkowej – stanowią więc dobrze dobrany materiał wyjściowy do dalszych badań, których celem jest określenie mechanizmu fizyczno-chemicznego, odpowiedzialnego za zmiany właściwości mechanicznych spiekanych próbek popiołu z wybranych paliw odnawialnych i kopalnych.

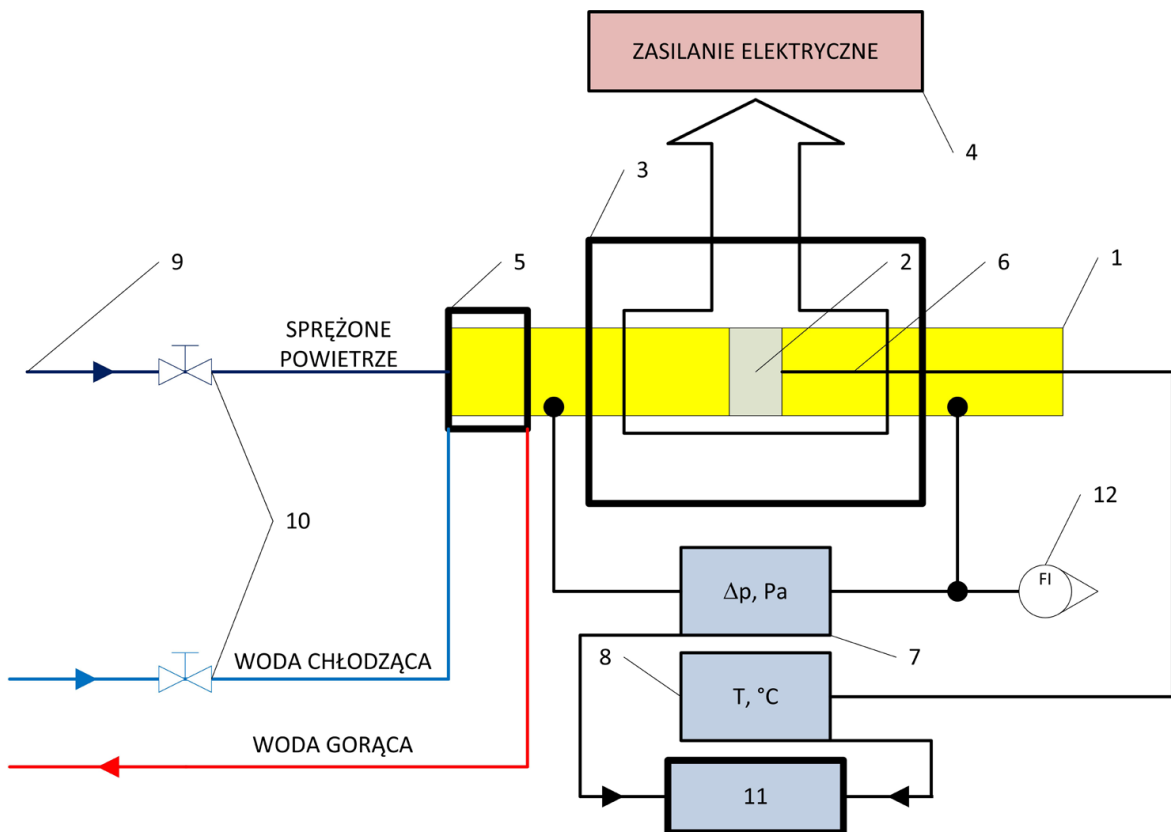
Słomę pszenną oraz węgiel kamienny przed dalszymi badaniami poddano procesowi spopielenia. Przed procesem spopielenia paliwa były suszone, mielone i frakcjonowane do frakcji ziaren mniejszych niż $200\mu\text{m}$ [15]. Materiał przygotowany w ten sposób był odgazowywany przez 5 godz. w piecu wertykalnym, a następnie spiekany przez 30 godz. w temperaturze 500°C , aż do całkowitego wypalenia paliwa. Temperatura 500°C zapewniała całkowite wypalenie paliwa, ale nie naruszała fizykochemicznej struktury substancji niepalnej. Otrzymany popiół frakcjonowano do ziaren o wielkości do $100\mu\text{m}$, a następnie formowano w kształt cylindra o średnicy 8 mm i wysokości 10 mm.

Każdą z tak otrzymanych próbek spiekano izotermicznie przez 4 godz. w temperaturze z zakresu $500\text{--}1200^{\circ}\text{C}$. W ten sposób otrzymano zbiór cylindrycznych próbek, z których każda była spiekana w innej temperaturze. Następnie każdą próbkę poddawano działaniu naprężeń ściskających, aż do momentu jej zniszczenia. Badania przeprowadzano na stanowisku przedstawionym na rys. 1.



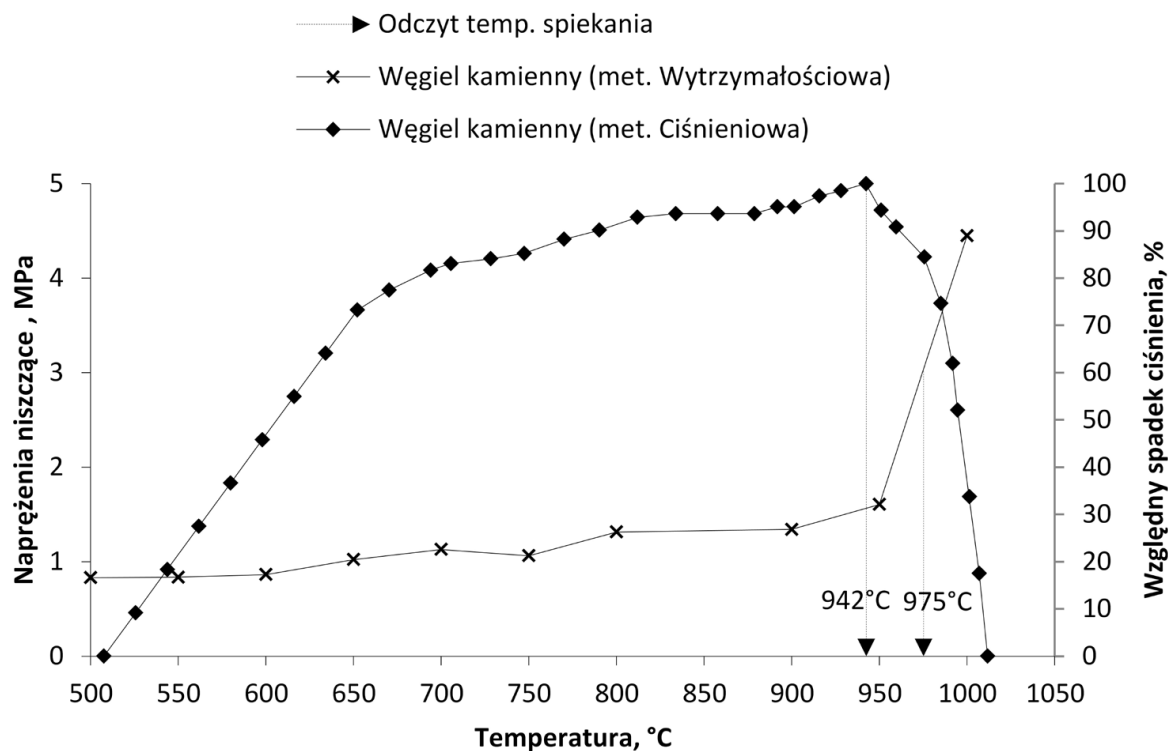
Rys. 1. Schemat stanowiska pomiarowego do badań mechanicznych:
1 – próbka, 2 – prasa hydrauliczna, 3 – układ kontroli siły ściskającej,
4 – akwizycja danych

Proces przygotowania próbek do badań ciśnieniowych [16] przebiegał w ten sam sposób, jak proces przygotowania do badań mechanicznych (schemat układu pomiarowego pokazano na rys. 2). Jedyną różnicą polegała na tym, że cylindryczna próbka była formowana bezpośrednio w rurce pomiarowej (1 – na rys. 2), a pomiar był wykonywany metodą *in situ* (pomiar w trakcie procesu spiekania próbki).



Rys. 2. Schemat stanowiska pomiarowego do badań ciśnieniowych: 1 – rurka pomiarowa, 2 – próbka popiołu, 3 – piec elektryczny, 4 – autotransformator, 5 – radiator (5), 6 – termopara, 7 – pomiar ciśnienia, 8 – pomiar temperatury, 9 – źródło sprężonego powietrza, 10 – zawory, 11 – system akwizycji danych pomiarowych, 12 – rotametr

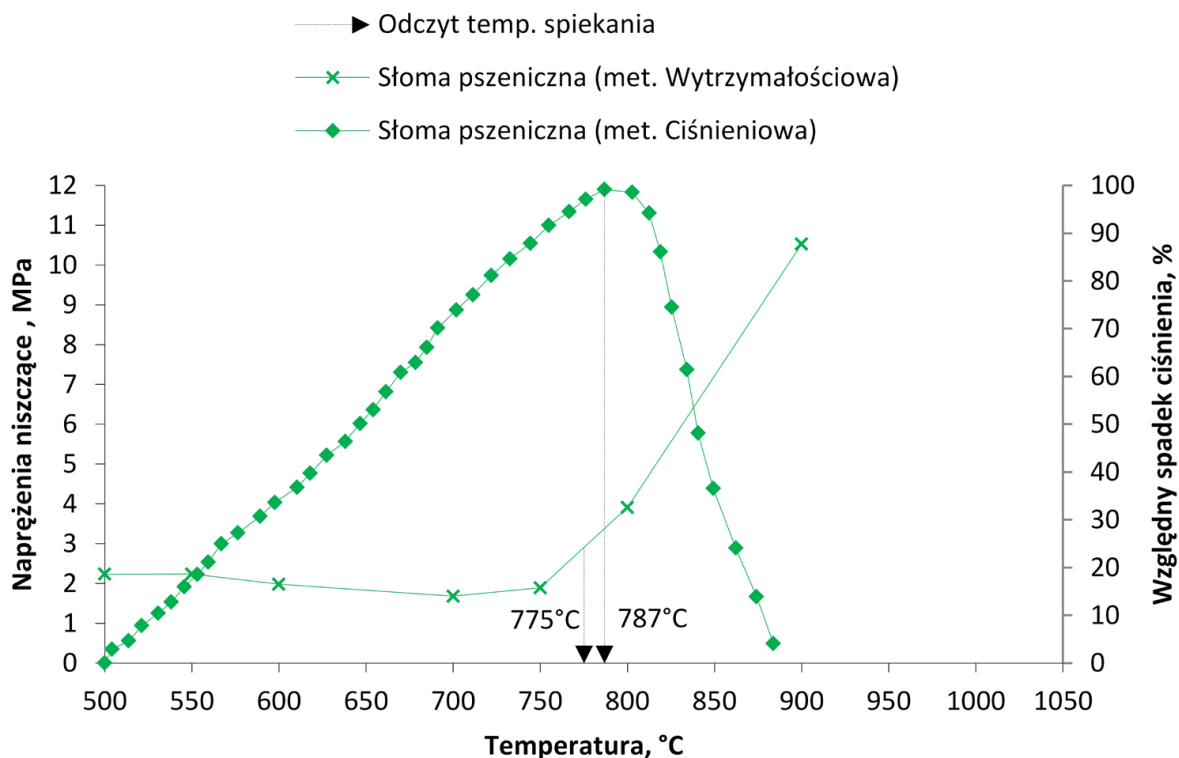
Formując próbkę bezpośrednio w rurce pomiarowej, zapewniono bardzo dobre przyleganie materiałów do ścianek rurki, co było istotne ze względu na samą metodę pomiarową. Pomiar ciśnieniowy polegał na ciągłym pomiarze różnicy ciśnienia przed i za próbką w trakcie procesu jej spiekania w zamkniętej w rurce badawczej. Próbkę podgrzewano z prędkością 10°C/min, począwszy od temperatury otroczenia (przeważnie 20°C), a skończywszy w momencie całkowitego rozszczelnienia rurki. Wyniki badań różnicy ciśnień w zależności od temperatury spiekania popiołów badanych paliw zamieszczono na rys. 3 i 4.



Rys. 3. Naprężenia niszczące i różnica ciśnień, w zależności od temperatury spiekania popiołu z węgla kamiennego

Na podstawie danych pomiarowych zebranych na rys. 3 i 4 zaobserwowano gwałtowny spadek różnicy ciśnień rejestrowanych w metodzie ciśnieniowej, który w zakresie temperaturowym pokrywa się z równie gwałtownym wzrostem wartości naprężeń niszczących otrzymanych z metody wytrzymałościowej. Efekt ten od strony jakościowej jest taki sam zarówno dla popiołu z badanej biomasy, jak i dla węgla. Obserwuje się jedynie różnice ilościowe. Temperatura tych zmian dla popiołu ze słomy pszennej jest znacznie niższa (775–787°C) niż dla popiołu z węgla kamiennego (942–975°C). Zgodność zakresu temperaturowego zmian różnicy ciśnień i naprężeń niszczących sugeruje, że za zmiany wytrzymałościowe badanych popiołów odpowiedzialny jest proces spiekania, zachodzący na poziomie mikrostrukturalnym, a polegający na zmianie gęstości próbek popiołu, wywołany procesem topnienia powierzchni pojedynczych ziaren popiołu i łączenia się ich w większe konglomeraty. Proces ten skutkuje, w skali makroskopowej, kurczeniem się uformowanej próbki (spadek wartości różnicy ciśnień) i wzrostem jej wytrzymałości mechanicznej (wzrost wartości naprężeń niszczących) [12–14].

Obserwowane zmiany sugerują możliwość zastosowania metody wytrzymałościowej do diagnostyki związanej z zagrożeniami eksploatacyjnymi, takimi jak zużłowanie i popielenie. W tym celu porównano otrzymane zakresy zmian wytrzymałości mechanicznej oraz różnicy ciśnień, z wartościami temperatur spiekania otrzymanymi standardową metodą Leitz [17]. Wyniki zebrano w tab. 4.



Rys. 4. Naprężenia niszczące i różnica ciśnień w zależności od temperatury spiekania popiołu ze słomy pszennej

Tabela 4. Temperatury spiekania określone metodą Leitza, wytrzymałościową i ciśnieniową

Paliwo	Temperatura spiekania wyznaczona metodą:		
	Leitza	Wytrzymałościową	Ciśnieniową
Słoma pszenna	790°C	775°C	787°C
Węgiel kamienny	1030°C	975°C	942°C

Na podstawie danych pomiarowych przedstawionych w tabeli, stwierdza się, że temperatury spiekania określone metodą wytrzymałościową i ciśnieniową są niższe o około 20–90°C, niż określone standardową metodą Leitza. Różnice te są większe w przypadku badanego popiołu z węgla kamiennego, niż dla popiołu ze słomy pszennej. Zaobserwowane różnice związane są z charakterem metod badawczych. Metody wytrzymałościowa i ciśnieniowa są metodami obiektywnymi, w których zmiany na poziomie mikrostruktury wpływają bezpośrednio na zmianę właściwości fizycznych badanych próbek, rejestrowanych jako naprężenie niszczące i różnica ciśnień przed i za próbką. Natomiast w metodzie Leitza to obserwator decyduje o określeniu temperatury spiekania na podstawie obserwacji wizualnych zmiany kształtu próbki. Wyniki metody wytrzymałościowej oraz ciśnieniowej są znacznie niższe w przypadku biomasy niż węgla. Jest to zgodne zarówno z wynikami analizy zawartości popiołu (duża zawartość metali alkalicz-

nych dla biomasy, obniżająca temperaturę spiekania popiołu), jak i z wynikami metody Leitza.

Wyjaśnienie, dlaczego różnica między wynikami metody ciśnieniowej i wytrzymałościowej oraz metody Leitza jest większa dla popiołu z węgla kamiennego niż dla popiołu z biomasy (słoma pszenna), wymaga dalszych systematycznych badań.

3. Podsumowanie

Do badań wybrano paliwa znacznie różniące się pochodzeniem oraz właściwościami fizyczno-chemicznymi – słomę pszenną oraz węgiel kamienny. Dla wybranych materiałów wykonano badania:

- zawartości: wilgoci, części lotnych, węgla, wodoru, azotu, siarki, tlenku, popiołu,
- ciepła spalania,
- składu chemicznego popiołu,
- temperatury spiekania popiołu metodą Leitza,
- zależności naprężenia niszczącego od temperatury spiekania popiołów,
- zależności różnicy ciśnień w trakcie procesu spiekania (metoda ciśnieniowa).

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów oraz ich analizy stwierdzono, że:

- w trakcie procesu spiekania popiołów z wybranych paliw obserwuje się gwałtowny wzrost wartości naprężeń niszczących w temperaturze spiekania 775°C dla biomasy i 975°C dla węgla kamiennego,
- temperaturowy wzrost naprężeń niszczących jest zgodny z temperaturowym zakresem spadku różnicy ciśnień w metodzie ciśnieniowej,
- gwałtowny wzrost naprężeń niszczących jest związany ze zmianami zachodzącymi na poziomie mikrostruktury popiołu: topnieniem powierzchni ziaren oraz ich zlepianiem w większe konglomeraty,
- temperatura, dla której obserwuje się gwałtowny wzrost naprężeń niszczących może być stosowana do określania zagrożeń procesem żużlowania i popielenia (temperatura spiekania popiołu).

Literatura

- [1] Hupa M., Karlström O., Vainio E., *Biomass combustion technology development – It is all about chemical details*, Proceedings of the Combustion Institute 2017, 36(1), 113–134. DOI: 10.1016/j.proci.2016.06.152.
- [2] Sahu S.G., Chakraborty N., Sarkar P., *Coal–biomass co-combustion: an overview*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 2014, 39, 575–586. DOI: 10.1016/j.rser.2014.07.106.
- [3] Płaza P., Moroń W., Król K., Rybak W., *Spiekanie popiołów pochodzących z węgla i biopaliw*, Systems : Journal of Transdisciplinary Systems Science 2006, 11(1/2) 525–532.
- [4] Płaza P., Hrycaj G., Król K., Rybak W., *Predicting ash deposit formation during co-firing of coal with biomass*, [w:] *Success and visions for Bioenergy. Thermal processing of biomass for Bioenergy, biofuels and bio-products Salzburg, Austria, [22–23] March 2007*, Ed. A. V. Bridgwater, CPLpress, Newbury 2007.
- [5] Nunes L.J.R., Matias J.C.O., Catalão J.P.S., *Biomass combustion systems: A review on the physical and chemical properties of the ashes*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 2016, 53, 235–242. DOI: 10.1016/j.rser.2015.08.053.
- [6] Kanoksilapatham W., Ogawa M., Intagun W., *Effect of clay and temperature on the slag formation of two biomass fuels: Wood from Acacia magnum and rhizome residual from Manihot esculenta*. Renewable Energy 2020, 156, 213–219. DOI: 10.1016/j.renene.2020.04.087.
- [7] Polish Standard PN-EN ISO 18122:2016-01 Solid biofuels – *Determination of ash content* (ISO 18122:2015).
- [8] Polish Standard PN-EN ISO 18123:2016-01 Solid biofuels – *Determination of the content of volatile matter* (ISO 18123:2015).
- [9] Polish Standard PN-ISO 1928:2020-05 Solid mineral fuels – *Determination of gross calorific value by the bomb calorimetric method and calculation of net calorific value*.
- [10] Polish Standard PN-EN ISO 18134-1:2015-11 Solid biofuels – *Determination of moisture content – Oven dry method – Part 1: Total moisture – Reference method* (ISO 18134-1:2015).
- [11] Polish Standard PN-G-04528-02:1977. *Solid fuels – Determination of chemical composition of ash – Determination of losses on ignition*.
- [12] Wall T.F., Creelman R.A., Gupa R.P., Gupa S. K., Coin C., Lowe A., *Coal ash fusion temperatures – new characterization techniques, and implications for slagging and fouling*, Progress in Energy and Combustion Science 1998, 24, 345–353. DOI: 10.1016/S0360-1285(98)00010-0.
- [13] Kahraman H., Bos F., Reifenstein A., Coin C.D.A., *Application of a new ash fusion test to Theodore coals*, Fuel 1998, 77(9/10), 1005–1011. DOI: 10.1016/S0016-2361(98)00004-0.

- [14] Moroń W., Rybak W., *Strength method for determining the ash sintering temperature*, Scientific and technical conference: Energy 2002, Wrocław, Poland, 6–8 November 2002, Institute of Power Engineering and Fluid Mechanics, Wrocław 2002.
- [15] Polish Standard PN-G-04502:2014-11 Hard and brown coals – *Sampling and preparation of samples for the laboratory tests. Primary methods*.
- [16] Al-Ottom A.Y., Elliott L.K., Wall T.F., Moghtaderi B., *Measurement of the sintering kinetics of coal ash*, Energy Fuels 2000, 14(5), 994–1001. DOI: 10.1021/ef0000126.
- [17] Polish Standard PN-ISO 540:2001 Solid fuels – *Determination of ash fusibility at high temperature using the pipe method*.