

Popioły lotne, powstałe ze spalania biomasy, alternatywą dla naturalnych surowców skaleniowych

DR INŻ. ANNA ZAWADA, MGR INŻ. ILONA LISIECKA
POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA, WYDZIAŁ INŻYNIERII PRODUKCJI I TECHNOLOGII MATERIAŁÓW, INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

Zróznicowane właściwości fizyczne, chemiczne i mineralogiczne oraz masowość powstawania, głównie ze spalania węgla, popiołów lotnych pozwalają na ich szerokie wykorzystanie jako surowców w wielu dziedzinach gospodarki m.in. w przemyśle materiałów budowlanych, np. w produkcji betonu, cementu, klinkieru cementowego, kruszyw lekkich, ceramiki budowlanej, a także w górnictwie, drogownictwie i rolnictwie (Czarnecki, Więclawski, 2005; Kępys, 2008). Zastosowanie popiołów lotnych w technologiach produkcyjnych, poza zyskami ekologicznymi i ekonomicznymi, przynosi również korzyści techniczne, nadając szereg pożądanych cech produktom wytwarzanym z ich udziałem (Ferreira, Ribeiro, Ottosen, 2003).

W ostatnich latach elektrownie i elektrociepłownie wdrażają systemy pozyskiwania energii ze źródeł odnawialnych. Jako paliwo odnawialne stosowana jest biomasa (współpalana z węglem lub samodzielnie). Porównując właściwości węgla kamiennego stosowanego w energetyce i biomasy, należy stwierdzić, że jakościowo podstawowy skład pierwiastkowy jest taki sam, natomiast różnice występują w składzie ilościowym. Biomasa zawiera średnio czterokrotnie więcej tlenu oraz dwukrotnie mniej węgla. Ponadto wykazuje stosunkowo niską zawartość azotu oraz siarki. Dla porównania – całkowita zawartość siarki w drewnie wynosi ok. 0,05%, natomiast dla węgla waha się w granicach 0,2-11% wag. (przyjmując najczęściej wartości w przedziale 1-3% wag.) (Kubica, Ściążko, Raińczak, 2003; Arvelakis, Frandsen, 2010; Chmielniak, Ścieżko, Zieliński, 2003). Istotnym problemem w procesie spalania jest wilgotność biomasy, która bardzo negatywnie wpływa na efektywność procesu spalania, czego konsekwencją jest niska wartość opałowa. W porównaniu z węglem biomasę charakteryzuje dużo wyższa zawartość związków alkalicznych (zwłaszcza potasu), wapnia i fosforu oraz znaczna ilość agresywnego chemicznie chloru, który może powodować korozję oraz powstawanie osadów na powierzchniach grzewczych kotłów. Dodatkowo wysoka zawartość części lotnych w biomasie (2,5-krotnie wyższa niż w przypadku węgla) powoduje zmianę warunków zapłonu, utrudniając kontrolę przebiegu procesu spalania (Winnicka, Tramer, Świeca, 2005; Pyssa, 2005). Proces produkcji energii w wyniku spalania paliw stałych ma tę wadę, że wytwarza m.in. duże ilości popiołów lotnych. Ilość popiołów lotnych powstających ze spalania biomasy jest jednak mniejsza niż ta otrzymywana ze spalania węgla kamiennego czy brunatnego. W zależności od rodzaju biomasy zawartość popiołów waha się od 2 do 6% w przypadku roślin energetycznych, do ok. 1% dla odpadów z przemysłu drzewnego, natomiast po procesie spalania węgla ilość powstałych popiołów wynosi ok. 22% (Kubica, 2003; Wisz, Matwiejew, 2005).

SŁOWA KLUCZOWE

popiół lotny, skalenie, energetyka, gospodarka odpadami

KEYWORDS

fly ash, feldspars, energy, waste management

Anna Zawada



Adiunkt w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej, kierownik Zakładu Materiałów Ceramicznych, członek Stowarzyszenia Polskich Wynalazców i Racjonalizatorów. Zainteresowania naukowe w obszarze szkła, dewitryfikatów oraz materiałów spiekanych na bazie drobnofrakcyjnych surowców odpadowych.

zawada@wip.pcz.pl

Ilona Lisiecka



Doktorantka w Instytucie Inżynierii Materiałowej, na Wydziale Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów Politechniki Częstochowskiej. W pracy doktorskiej zajmuje się badaniami nad wykorzystaniem drobnofrakcyjnych materiałów odpadowych, tj. żużli, popiołów, pyłów oraz stłuczki szklanej w branży materiałów budowlanych.

ilonalegowik@wip.pcz.pl

STRESZCZENIE

W pracy podjęto próbę wykorzystania popiołów lotnych ze spalania biomasy, w produkcji ceramicznych materiałów. Zaprezentowano jakościową ocenę tych odpadów wraz z możliwością zastosowania ich, w miejsce popularnie stosowanych skaleni, w masach ceramicznych. Charakterystykę samych popiołów oraz kształtek z ich dodatkiem oparto na badaniach mikroskopowych, rentgenostrukturalnych oraz na ocenie parametrów fizycznych tj. gęstość, porowatość otwarta, a także nasiąkliwość.

SUMMARY

Fly ash, resulting from the combustion of biomass, alternative to natural feldspars

The study evaluated the possibility of using fly ash from the combustion of biomass in the production of sintered ceramic materials. Presented a qualitative evaluation of these waste materials, including the ability to apply them in a place popularly used feldspars in ceramic masses. The evaluation of the quantity of the fly ash fed to the raw material was done in the context of the ability to fulfill the quality requirements of the industry. The study was based on the microstructural analysis, the measurement of the apparent density, open porosity and water absorption.

Tabela 1. Analiza XRF składu chemicznego popiołów lotnych I i II

Surowiec	Udział tlenków w [% wagowych]										
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	R ₂ O*	Fe ₂ O ₃	SO ₃	P ₂ O ₅	MnO	TiO ₂	ZnO
Popiół I	47,22	18,75	8,27	3,41	6,51	3,77	4,06	2,70	0,49	0,43	0,12
Popiół II	49,0	18,5	6,7	3,0	6,1	4,0	4,6	2,5	0,5	0,3	0,1
Kaolin	56,40	0,07	31,20	0,14	0,55	0,48	-	-	-	0,49	-

*R₂O (Na₂O+K₂O)

Tabela 2. Udziały objętościowe zestawów

Próbka	Surowiec [%]		
	kaolin	popiół I	popiół II
Odniesienia	100	-	-
Zestaw 1	90	10	-
Zestaw 2	90	-	10

Podstawowymi składnikami popiołów lotnych są: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ oraz CaO. Ponadto w popiołach lotnych występują składniki uboczne, do których należą: MgO, K₂O, Na₂O, SO₃, P₂O₅, TiO₂. Dodatkowo w składzie mineralogicznym stwierdza się obecność śladowych ilości takich pierwiastków, jak: Ba, Cu, Sr, Ni, Cr, Zn, Cd, Mo, V, Se, Pb, As i in. W skład popiołu z biomasy wchodzi głównie K₂O, SiO₂ oraz CaO, natomiast w przypadku popiołów z węgla kamiennych mamy do czynienia głównie z SiO₂, Al₂O₃ oraz Fe₂O₃. Składniki popiołu takie jak Ca i Mg zwykle przyczyniają się do wzrostu temperatury topnienia popiołu, natomiast K znacząco obniża temperaturę topnienia popiołu. Punkt topnienia popiołu może również znacząco spadać, jeżeli biomasa zawiera takie substancje, jak chlorki oraz niskotopliwe alkalia i glinokrzemiany. W popiołach lotnych występować może również niespalony węgiel (tzw. straty prażenia), którego zawartość zależy od: składu frakcyjnego spalanego pyłu węglowego (im drobniej zmielony jest węgiel, tym mniejsza zawartość niespalonego węgla), temperatury i czasu spalania (im wyższa temperatura i dłuższy czas spalania tym mniejsze są straty prażenia) oraz konstrukcji paleniska (większe pozostałości węgla występują na ogół w popiołach uzyskanych z kotłów fluidalnych) (Chungen, Lasse, Srren, 2008; Kasprzyk, Pietrykowski, 2014; Szponder, Trybalski, 2009; Łaskawiec, Zapotoczna-Sytek, Górská, 2007; Łaskawiec, Szymczak, Zapotoczna-Sytek, 2008; Łaskawiec, Małolepszy, Zapotoczna-Sytek, 2008).

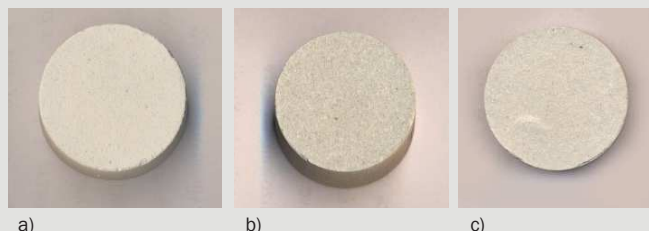
W pracy dokonano charakterystyki strukturalnej popiołów lotnych nowej generacji, pochodzących ze spalania 100% biomasy, których właściwości nie są do końca poznane. Przy obecnym stanie wiedzy, trudno jest wykorzystać je w sposób analogiczny do konwencjonalnych popiołów lotnych, powstałych przy spalaniu węgla, bez przeprowadzenia szczegółowych badań w tym zakresie. Dzięki szerszemu poznaniu właściwości popiołów lotnych nowej generacji, będzie możliwe opracowanie odpowiednich technologii ich przetwarzania w funkcjonalne wyroby użytkowe.

EKSPERYMENT

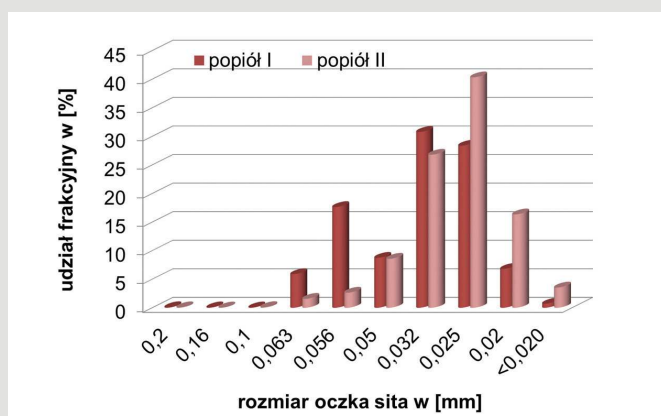
Materiały i synteza

W celu zbadania wpływu dodatku badanych popiołów lotnych na mikrostrukturę materiałów ceramicznych, w pracy użyto tradycyjny surowiec ceramiczny, jakim jest kaolin oraz popioły lotne pozyskane w półrocznym odstępie czasowym i oznaczone jako popiół I i popiół II. Popioły te pochodziły ze spalania 100% biomasy, zawierającej głównie odpady z przemysłu drzewnego w postaci trocin, zrębków, pellet z oliwki i słomy, suszu owocowego, słonecznika oraz migdałowca. Podstawowe składy chemiczne popiołów oraz kaolinu przedstawiono w tabeli 1.

W tabeli 2. podano wykonane zestawy popiołów z kaolinem. Jako próbkę odniesienia wybrano czysty kaolin.



Fot. 1. Kształtki ceramiczne wypalone w temperaturze 1300°C: a) czysty kaolin, b) kaolin z dodatkiem popiołu I, c) kaolin z dodatkiem popiołu II



Rys. 1. Rozkład frakcyjny popiołów lotnych powstałych przy spalaniu biomasy

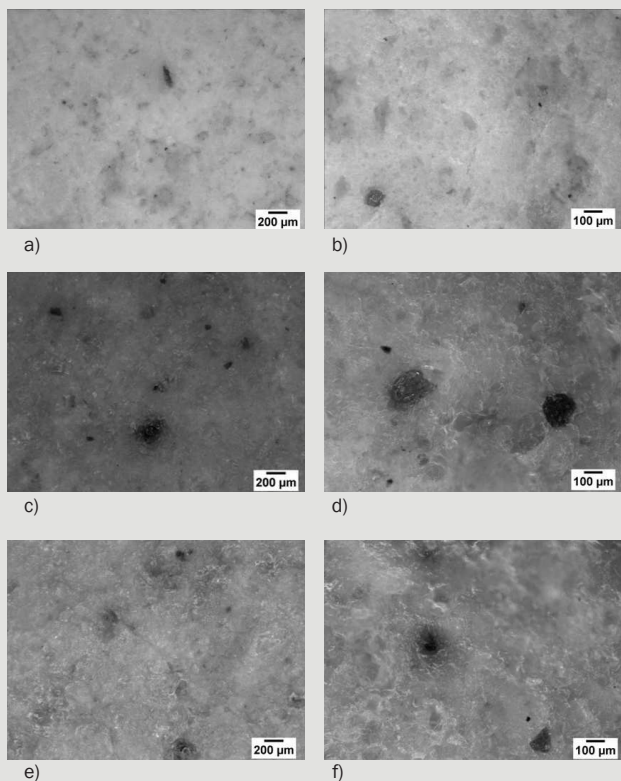
Zhomogenizowane zestawy poddano procesowi jednostronnego prasowania przy ciśnieniu 15 MPa, a następnie wypalono w temperaturze 1300°C w czasie 12 godzin. Kształtki z dodatkiem popiołów charakteryzował lekki odcień szarości w porównaniu z kształtką otrzymaną na bazie czystego kaolinu (fot. 1).

Charakterystykę zarówno samych popiołów, jak i otrzymanych kształtek poddano analizie mikrostrukturalnej przy zastosowaniu mikroskopii optycznej oraz rentgenowskiej analizy fazowej, jak również dokonano oceny składu granulometrycznego popiołów, a także oznaczono gęstość, nasiąkliwość oraz porowatość otwartą kształtek.

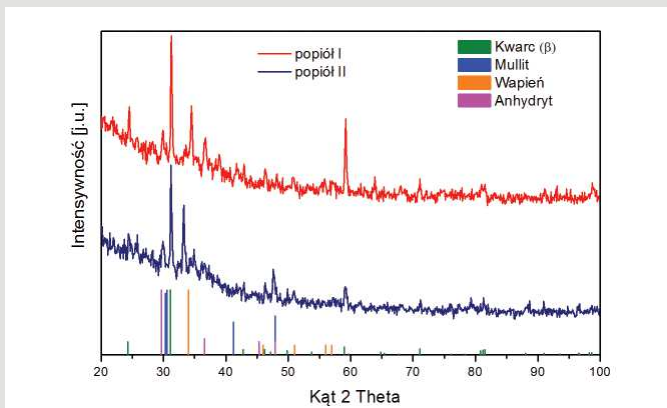
Metodyka i wyniki badań

Skład granulometryczny badanych popiołów określono na podstawie analizy sitowej używając sit o wielkości oczek z zakresu 0,2–0,020 mm (rys. 1).

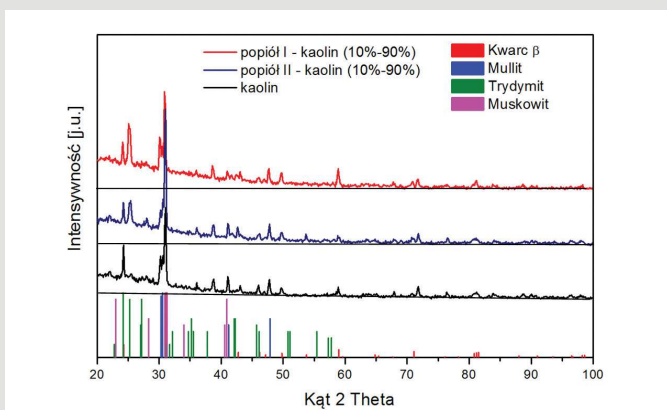
Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że obydwa popioły charakteryzowała duża mialkość. Świadczy o tym fakt uzyskania pozostałości materiału wyższej niż 1% dopiero na sicie 0,063 mm. W popiele II przeszło 40% stanowiła frakcja pozostała na sicie 0,025 mm, natomiast w przypadku popiołu I ok. 30% była to frakcja pozostała na sicie 0,032 mm oraz 28% na sicie 0,025 mm. Fakt ten wskazuje, iż popiół II był bardziej pylasty aniżeli popiół I.



Fot. 2. Mikrostruktury kształtek: a–b) czysty kaolin, c–d) kaolin z dodatkiem popiołu I, e–f) kaolin z dodatkiem popiołu II



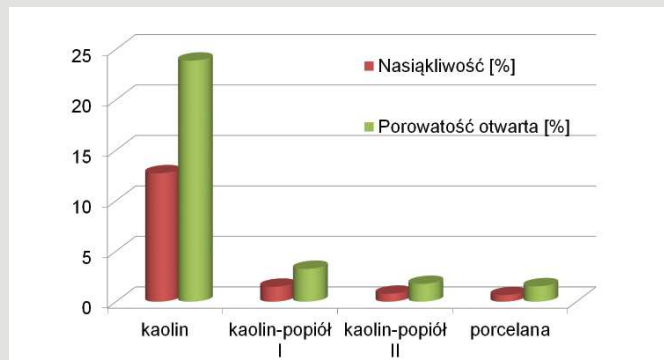
Rys. 2. Dyfraktogramy popiołów lotnych powstałych przy spalaniu biomasy



Rys. 3. Dyfraktogramy spieków otrzymanych w procesie wypalania kaolinu oraz zestawów zawierających kaolin z dodatkiem popiołów lotnych ze spalania biomasy

Tabela 3. Porównanie gęstości pozornej, nasiąkliwości oraz porowatości otwartej kształtek z kaolinu, otrzymanych na bazie kaolinu z dodatkiem popiołów lotnych ze spalania biomasy, w odniesieniu do komercyjnej porcelany elektrotechnicznej

Kształtka	Gęstość pozorna [g/cm ³]	Nasiąkliwość [%]	Porowatość otwarta [%]
Kaolin	1,87	12,72	23,88
Kaolin–popiół I	2,20	1,48	3,25
Kaolin–popiół II	2,20	0,79	1,76
Porcelana elektrotechniczna	2,36	0,65	1,53



Rys. 4. Nasiąkliwość oraz porowatość otwarta kształtek ceramicznych, otrzymanych na bazie czystego kaolinu, z dodatkiem popiołów lotnych ze spalania biomasy, w odniesieniu do komercyjnej porcelany elektrotechnicznej

Otrzymane w procesie wypalania kształtki, poddano obserwacji mikrostrukturalnej przy użyciu mikroskopu optycznego NEOPHOT 32. Zamieszczone na fot. 2 mikrostruktury kształtek zawierających dodatek popiołów, ujawniły obecność połyskującej, przezroczystej fazy, wskazującej na obecność znacznej ilości fazy amorficznej. Z przeprowadzonej analizy wnioskuje się, iż dodatek popiołów wpływa na zwiększenie udziału ilości fazy szklistej, aniżeli ma to miejsce w przypadku wypalania czystego kaolinu. Fakt ten znalazł również swoje potwierdzenie w trakcie badań rentgenostrukturalnych, prowadzonych w celu oznaczenia składu fazowego zarówno popiołów, jak i otrzymanych w procesie wypału kształtek. Analizę przeprowadzono na dyfraktometrze firmy Seifert XRD 3003 T-T. Źródłem promieniowania była lampa z anodą kobaltową o długości fali $\lambda_{CoK\alpha} = 0,17902$ nm. Badania wykonano w zakresie kątowym 2θ od $20-100^\circ$ i z krokiem pomiarowym $0,1^\circ$ (rys. 2 i 3). Na podstawie dokonanej analizy dyfraktogramów zarówno popiołów, jak i kształtek stwierdzono występowanie głównych faz krystalicznych. W przypadku popiołów były to: kwarc β , mullit, wapień oraz anhydryt, natomiast w przypadku kształtek dominującą fazą był kwarc β oraz mullit. Prócz zidentyfikowanych krystalicznych faz na dyfraktogramach zaobserwowano również, dla kształtek zawierających popiół, w zakresie kątowym $20-30^\circ$ znaczne podwyższenie tła, świadczące o wyższym udziale fazy amorficznej w tych materiałach.

Wyznaczenie gęstości pozornej, nasiąkliwości oraz porowatości próbek przeprowadzono przy użyciu wagi laboratoryjnej z zestawem do oznaczania gęstości ciał stałych. Obliczeń dokonano według wzorów 1-3 (Pyssa, 2005), a wyniki zamieszczono w tabeli 3. W badaniu tym, jako materiał porównawczy, wybrano komercyjną porcelanę elektrotechniczną (rys. 4).

$$N = \frac{m_n - m_s}{m_s} * 100\% \quad (1)$$

gdzie: N – nasiąkliwość [%], m_s – masa próbki suchej [g], m_n – masa próbki nasyconej wodą [g],

$$P_o = \frac{m_n - m_s}{m_n - m_w} * 100\% \quad (2)$$

gdzie: P_o – porowatość otwarta [%], m_w – masa próbki ważonej w wodzie (średnia z trzech ważeń) [g],

$$d_p = \frac{m_s}{m_n - m_w} * d_c \quad (3)$$

gdzie: d_p – gęstość pozorna [g/cm^3], d_c – gęstość wody w temperaturze pomiaru [g/cm^3].

Przedstawione wyniki badań pozwalają stwierdzić, iż dodatek popiołu lotnego do czystego kaolinu, spowodował pojawienie się fazy amorficznej, która uszczelniła mikrostrukturę kształtek, przyczyniając się do znacznego obniżenia porowatości otwartej czerepu, a tym samym jego nasiąkliwości. Podobny efekt występuje w przypadku dodatku surowców skaleniowych do masy ceramicznej (porcelana elektrotechniczna). Ich obecność w wypalonym wyrobie wywołuje zmniejszenie porowatości otrzymywanych z nich wyrobów. Surowce skaleniowe, są to topniki, które w czasie wypalania miękną jako pierwsze i powodują pojawienie się fazy amorficznej, która, wypełniając wolne przestrzenie, powoduje zmniejszenie porowatości lub jej całkowity zanik, w rezultacie czego otrzymuje się wyroby nieporowate lub o bardzo małej ilości porów.

Podsumowanie

Na podstawie uzyskanych wyników badań można wnioskować, iż stosując popioły lotne nowej generacji w produkcji materiałów ceramicznych, istnieje możliwość ograniczenia ilości wprowadzanych naturalnych surowców skaleniowych. Ich podstawowy skład chemiczny oraz granulometryczny, jak również niska temperatura topnienia powodują, iż odpady te daje się w sposób bezproblemowy wprowadzić do zestawu surowcowego, a tym samym ograniczyć koszty produkcyjne. Zaprezentowane w pracy wyniki badań są wynikami wstępnych opracowań dotyczących zastosowań popiołów lotnych ze spalania biomasy w wyrobach ceramicznych. Prowadzone są dalsze syntezы i analizy, dające możliwość zastosowań tego odpadu w różnych procesach produkcyjnych materiałów ceramicznych. Znajomość podstawowych właściwości technologiczno-użytkowych tego materiału, pozwoli na dokładne scharakteryzowanie go, należyte sklasyfikowanie i przerobienie oraz właściwe zastosowanie, w celu otrzymania gotowych produktów najlepszej jakości.

LITERATURA

- Arvelakis S., Frandsen F.J. (2010): *Rheology of fly ashes from coal and biomass co-combustion* [in:] "Fuel" 2010 (89), 10, s. 3132–3140
- Chmielniak T., Ścieżko M., Zieliński H. (2003): *Termochemiczne przetwórstwo węgla i biomasy*, Wyd. IChPW i IGSMiE PAN, Zabrze-Kraków
- Chungen Yin, Lasse A. Rosendahl, Sren K. Kaer (2008): *Grate-firing of biomass for heat and power production*, Institute of Energy Technology, Aalborg University, DK-9220 Aalborg East, Denmark, *Progress in Energy and Combustion Science* 34, s.725– 754
- Czarnecki L., Więclawski R. (2005): *Możliwości zastosowania popiołów lotnych w budownictwie* [w:] „Materiały Budowlane” nr 9, s. 83
- Ferreira C., Ribeiro A., Ottosen L. (2003): *Possible applications for municipal solid waste fly ash* [in:] "Journal of Hazardous Materials", B96, s. 201–216
- Kasprzyk K., Pietrykowski P.: *Wykorzystanie popiołów lotnych w gospodarce* [online] <http://www.spalanie.pwr.wroc.pl/badania/witryfikacja/popioły.htm/> [2014-06-02]
- Kępys W. (2008): *Próba odzysku popiołów lotnych i żużli z instalacji termicznego przekształcania odpadów jako kruszywa sztucznego* [w:] „Gospodarka Surowcami Mineralnymi”, t. 24, z. 3/3, s. 149–156
- Kubica K. (2003): *Spalanie biomasy i jej współspalanie z węglem* [w:] „Ecological Bulletin” nr 5
- Kubica K., Ściażko M., Raińczak J. (2003): *Współspalanie biomasy z węglem* [w:] „Polityka energetyczna”, t. 6, zeszyt specjalny, s. 297
- Łaskawiec K., Małolepszy J., Zapotoczna-Sytek G. (2008): *Popioły lotne nowej generacji do produkcji autoklawizowanego betonu komórkowego*. Międzynarodowe Sympozjum Non-Traditional Cement and Concrete III. Edited by Vlastimil Bilek and Zbynek Kersner, Brno, p. 803–815
- Łaskawiec K., Szymczak J., Zapotoczna-Sytek G. (2008): *Wpływ zawartości P_2O_5 w popiołach lotnych na właściwości betonu komórkowego*, 54. Konferencja Naukowa KILiW PAN i KNPZITB. Problemy Naukowo-Badawcze Budownictwa. Zagadnienia materiałowo-technologiczne infrastruktury i budownictwa. Wyd. Politechnika Białostocka, t. V, s. 333–340
- Łaskawiec K., Zapotoczna-Sytek G., Górská B. (2007): *Zastosowanie popiołów lotnych ze współspalania węgla kamiennego i biomasy do wytwarzania betonu komórkowego*, VI Konferencja Polskiego Towarzystwa Ceramicznego, Zakopane, s. 1081–1088
- Pyssa J. (2005): *Prawne i ekologiczne aspekty współspalania biomasy z węglem* [w:] „Polityka Energetyczna” t. 8, z. 2, s. 95–105
- Szponder D.K., Trybalski K. (2009): *Określanie właściwości popiołów lotnych przy użyciu różnych metod i urządzeń badawczych* [w:] „Górnictwo i Geoinżynieria” nr 33(2), s.287–298
- Winnicka G., Tramer A., Świeca G. (2005): *Badania właściwości biomasy stałej do celów energetycznych* [w:] „Karbo” nr 2, s. 141–147
- Wisł J., Matwiejew A. (2005): *Biomasa – badania w laboratorium w aspekcie przydatności do energetycznego spalania* [w:] „Energetyka” nr 9, s. 631–636

doc. dr Eugeniusz Gubała (1925–2014)

Absolwent Akademii Ekonomicznej w Katowicach. Pracę zawodową łączył z zajęciami dydaktycznymi na Studium Wieczorowym Politechniki Śląskiej i Akademii Ekonomicznej. Był dyrektorem Szkołbudowy, naczelnym ekonomistą Zjednoczenia Przemysłu Szklarskiego, naczelnym dyrektorem Zjednoczonych Hut Szkła Gospodarczego i Technicznego „Vitropol” w Sosnowcu.

Utalentowany organizator. Zmodernizował podległe mu zakłady zatrudniające ponad 30 tys. osób. Kładł szczególny nacisk na nowoczesne wzornictwo szkła

i marketing, co umożliwiło dynamiczny wzrost eksportu. Stworzył sieć mikrohut szkła artystycznego i unikatowego oraz Muzeum Szkła Współczesnego w Zamku Sieleckim w Sosnowcu.

Członek Rad Naukowych Instytutu Szkła i Ceramiki i Śląskiego Instytutu Naukowego. Dyrektor oddziału Instytutu Ekonomiki Przemysłu Chemicznego w Gliwicach. Koncentrował się na sprawach dotyczących ochrony środowiska i postępu w nowych technologiach.

Wieloletni członek Rady Programowej „Szkła i Ceramiki”. Jako ekspert działał w Polskim Towarzystwie Ekonomicznym.

Z listu do redakcji SiC, czerwiec 2013:

Jako senior przemysłu szklarskiego i długoletni członek Rady Programowej SiC, wierny maksymie „Szkło ma serce, kocha mądrych, cení pracowitych” pragnę, by przemysł szklarski w Polsce o ponad tysiącletniej tradycji stale się rozwijał bez względu na system polityczno-własnościowy. Polska ma do tego warunki: bazę surowcową, wykształcone kadry, tradycję i doświadczenie.”