

POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA
WYDZIAŁ INŻYNIERII I OCHRONY ŚRODOWISKA

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

***EMISJA MIKROCZĄSTEK W PROCESIE SPALANIA
BIOMASY W CYRKULACYJNEJ WARSTWIE
FLUIDALNEJ***

mgr inż. Rafał RAJCZYK

Promotor: prof. dr hab. inż. Wojciech NOWAK

Nr projektu badawczego MNiI: 3 T 09D 054 27

Częstochowa, 2006

SPIS TREŚCI

1. ROZWÓJ ENERGETYKI ODNAWIALNEJ, ENERGETYCZNE WYKORZYSTANIE BIOMASY	3
1.1 Biomasa jako odnawialne źródło energii	3
1.2 Energetyczne wykorzystanie biomasy	3
1.3 Spalanie biomasy w kotłach z warstwą fluidalną	5
2. ZAGADNIENIA EMISJI CZĄSTEK MIKROCZĄSTEK	6
2.1 Definicja cząstek PM _{2,5} oraz PM ₁₀	6
2.2 Źródła emisji mikrocząstek	6
2.3 Wpływ cząstek PM _{2,5} i PM ₁₀ na zdrowie człowieka	6
2.4 Emisja mikrocząstek ze spalania biomasy	7
3. MECHANIZM TWORZENIA SIĘ MIKROCZĄSTEK W PROCESIE SPALANIA BIOMASY	8
4. PODSUMOWANIE PRZEGLĄDU LITERATURY, TEZY PRACY	10
5. STANOWISKO DOŚWIADCZALNE, METODYKA BADAŃ	11
5.1 Opis stanowiska laboratoryjnego z cyrkulacyjną warstwą fluidalną	11
5.2 Charakterystyka analizatora IPS-K	12
5.3 Sposób przeprowadzenia analizy elektronowym mikroskopem skaningowym (SEM)	13
5.4 Analiza specjacyjna paliw	14
6. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA	15
6.1 Cel i zakres badań	15
6.2. Analiza techniczna i elementarna paliw	15
6.3 Emisja cząstek PM _{2,5} oraz PM ₁₀ podczas spalania paliw na stanowisku laboratoryjnym z cyrkulacyjną warstwą fluidalną	16
6.4 Analiza SEM/EDS cząstek PM ₁₀ i PM _{2,5}	19
6.5 Analiza specjacyjna paliw	22
7. WNIOSKI	25

1. ROZWÓJ ENERGETYKI ODNAWIALNEJ, ENERGETYCZNE WYKORZYSTANIE BIOMASY

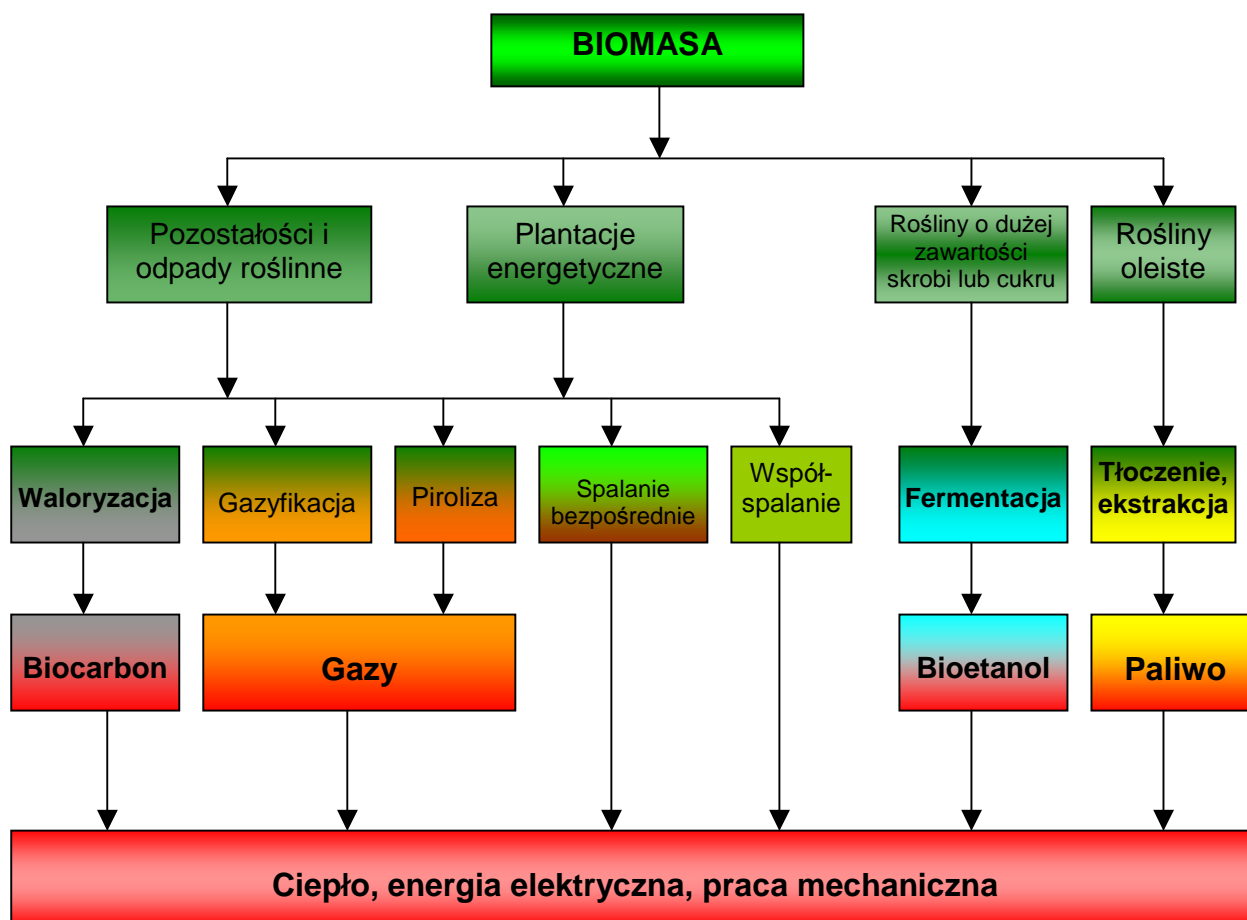
1.1 Biomasa jako odnawialne źródło energii

Kwestie związane z wykorzystaniem biomasy w energetyce są obecnie jednymi z najgoręcej dyskutowanych tematów, nie tylko w środowisku naukowym, ale również wśród polityków oraz w szerokich rzeszach społeczeństwa. Spowodowane jest to wieloma czynnikami, w tym przede wszystkim:

- wstąpieniem Polski 1 maja 2004 do Unii Europejskiej, a co za tym idzie, przyjęciem aktów prawnych przyjmujących filozofię, zasady, nazewnictwo występujące w prawie wspólnoty, jak również przyjęciem zobowiązań do zmian w strukturze wykorzystania energii z różnych źródeł, w tym z odnawialnych źródeł energii (OZE),
- podpisaniem dyrektywy o paliwach odnawialnych „Białej Księgi” nakładającej zobowiązanie zwiększenia wykorzystania energii z OZE,
- ratyfikowaniem przez Polskę „Protokołu z Kioto” zobowiązującego, do roku 2008, do zmniejszenia emisji gazów powodujących efekt cieplarniany o 6%. Najtańszymi sposobami redukcji emisji CO₂ są: zalesianie (5-10 PLN/t pochłoniętego CO₂) oraz stosowanie OZE (15-180 PLN/t CO₂), natomiast redukcja emisji CO₂ w drodze zamiany węgla na gaz wiąże się z kosztami rzędu 250-450 PLN/t CO₂ [19],
- przyjęciem w 2000 roku przez Radę Ministrów i zatwierdzeniem przez Sejm RP 23 sierpnia 2001 r. dokumentu: „Strategia rozwoju energetyki odnawialnej”. Zakłada ona, że udział energii ze źródeł odnawialnych w bilansie energetycznym Polski wyniesie 7,5% w 2010r., a w roku 2020 - 14% [29],
- rozbudzeniem w społeczeństwie nadziei, że wykorzystanie biomasy, w energetyce oraz w formie przetworzonej, jako dodatku do paliw, może przynieść wymierne korzyści w ochronie środowiska i w poprawie sytuacji ludności na terenach wiejskich, jako potencjalnych producentów biomasy.

1.2 Energetyczne wykorzystanie biomasy

Biomasę można wykorzystywać na wiele sposobów, stosując różne procesy technologiczne. Podział procesów energetycznego przetwarzania biomasy przedstawiono na rysunku 1. Produktem końcowym przetwarzania mogą być: bioetanol, palne gazy, bądź też ciepło powstające w procesie spalania. Ciepło można z kolei wykorzystać do produkcji energii elektrycznej, bądź na potrzeby ogrzewania. Biomasa znajduje zatem zastosowanie jako paliwo dla energetyki, ogrzewnictwa, a przetworzona na bioetanol może również służyć jako paliwo dla silników spalinowych. Przetwarzanie biomasy jest dziedziną rozwojową, czego przykładem może być technologia produkcji biocarbonu[®], opatentowana w ostatnich latach. Polega ona na wstępnym zgazowaniu biomasy, podczas którego usunięciu ulegają wilgoć i części lotne. Jednoczesne spalanie powstałego gazu zapewnia autotermiczność tego procesu. W rezultacie otrzymywany jest biocarbon[®] - paliwo o wyższej gęstości energii, bardziej efektywne w procesie transportu oraz samego spalania w kotłach energetycznych.



Rys. 1 Schematyczny podział procesów przetwarzania biomasy

Zastosowanie biomasy w energetyce, jako alternatywy dla paliw kopalnych niesie ze sobą szereg korzyści, między innymi:

- „zerowy” bilans emisji CO₂, ponieważ podczas procesu spalania biomasy do atmosfery emitowana jest taka ilość CO₂, jaką roślina przetworzyła w trakcie procesu fotosyntezy:

$$6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{fot., chlorofil}} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2,$$
- zmniejszenie emisji SO₂, spowodowane mniejszą zawartością siarki w paliwach pochodzenia roślinnego, oraz możliwością wiązania siarki przez popioły ze spalania biomasy, mające charakter alkaliczny,
- natomiast możliwość zmniejszenia emisji NO_x jest dyskusyjna, głównie ze względu na silne jej powiązanie z parametrami procesu spalania, konstrukcją kotła oraz stosunkiem powietrza pierwotnego i wtórnego w kotle [23,24,48].

Najczęściej stosowanymi technologiami zastosowania biomasy w energetyce są:

- spalanie bezpośrednie, czyli utlenianie w nadmiarze powietrza w celu wytworzenia pary w kotłach specjalnie do tego zaprojektowanych,
- współspalanie - polegające na zastąpieniu części paliwa kopalnego paliwem powstałym na bazie biomasy, w istniejącym kotle,

- termiczna utylizacja biomasy, połączona z jej pirolizą i zgazowaniem w specjalnie zaprojektowanej instalacji, w celu bezpośredniego wytworzenia energii bądź też wytworzenia paliwa zwaloryzowanego.

Wybór odpowiedniej technologii zależy przede wszystkim od wielkości zasobów i rodzaju biomasy przeznaczonej do wykorzystania oraz od wyników analizy ekonomicznej.

Początkowo współspalanie wydawało się atrakcyjną technologią, umożliwiającą spalanie biomasy w istniejących kotłach, jedynie po niewielkich przeróbkach (przykładowo w układzie podawania paliwa). Jednakże doświadczenia eksploatacyjne z kotłów, w których współspalano biomasę z węglem wykazały, iż prowadzi ono do osadzania się tlenków metali alkalicznych na powierzchniach ogrzewalnych kotła, powodując problemy z eksploatacją kotła. Spośród wad współspalania, które ujawniły się podczas prób przemysłowych, można wymienić także korozję wysokotemperaturową, spowodowaną obecnością chloru, jak również problemy wynikające z obniżenia temperatury mięknięcia popiołu – aglomerację i defluidyzację.

Pomimo wielu zalet, wykorzystanie biomasy jest również przyczyną powstawania zanieczyszczeń. Produktami spalania biomasy mogą być lotne związki organiczne (LZO), jak również wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), mające charakter muta-, i kancerogeny. Szereg zanieczyszczeń występuje też w popiołach (np. metale ciężkie).

Ze względu na niską gęstość energii surowej biomasy, a co za tym idzie, wysokie koszty jej transportu, energetyczne wykorzystanie biomasy będzie miało miejsce również w małych kotłach (rzędu kilkunastu kW do 2 MW), często nie wyposażonych w odpowiednio efektywne instalacje oczyszczania spalin. Kotły te mogą stać się znaczącym źródłem emisji substancji zanieczyszczających atmosferę, w tym emisji popiołu lotnego. Należy zatem zaznaczyć, że „energia ze źródeł odnawialnych” nie zawsze oznacza energię pozyskaną bez emisji jakichkolwiek zanieczyszczeń.

1.3 Spalanie biomasy w kotłach z warstwą fluidalną

Postęp w ograniczaniu emisji zanieczyszczeń do środowiska zwiększa udział tak zwanych „czystych technologii spalania”. Termin ten stosowany jest w odniesieniu do technik spalania paliw stałych, charakteryzujących się minimalną emisją szkodliwych substancji do atmosfery. Technologią wyjątkowo predysponowaną do spalania oraz współspalania biomasy z węglem jest technologia spalania fluidalnego. Spalanie w warstwie fluidalnej charakteryzuje się wysoką sprawnością, efektywnym odsiarczaniem i odazotowaniem spalin, relatywnie niskimi kosztami inwestycyjnymi oraz dużą elastycznością w zakresie obciążeń kotła [32]. Korzyści ze spalania biomasy w warstwie fluidalnej w stosunku do kotłów pyłowych to możliwość zastosowania bezpośredniego odsiarczania i odazotowania spalin. Inną zaletą kotła z warstwą fluidalną jest jego elastyczność, polegająca na możliwości jednoczesnego spalania różnych paliw, zwłaszcza charakteryzujących się niską wartością opałową [48].

Natomiast wśród kotłów z warstwą fluidalną, kotły z warstwą cyrkulacyjną charakteryzują się lepszymi parametrami (wyższa sprawność procesu spalania przy niższych emisjach SO_2 i NO_x) od kotłów z warstwą pęcherzową. Wyższe sprawności kotłów z warstwą cyrkulacyjną osiąga się dzięki intensywniejszemu mieszaniu i wewnętrznej cyrkulacji, zatem czas pozostawania ziaren paliwa w kotle jest dłuższy w porównaniu do warstwy pęcherzowej [31,33]. Z kolei zaletą kotłów z warstwą pęcherzową są mniejsze prędkości gazów w komorze spalania, co sprzyja lepszemu wypaleniu biomasy, która jako paliwo o mniejszej gęstości niż węgiel jest szybciej unoszona z komory spalania.

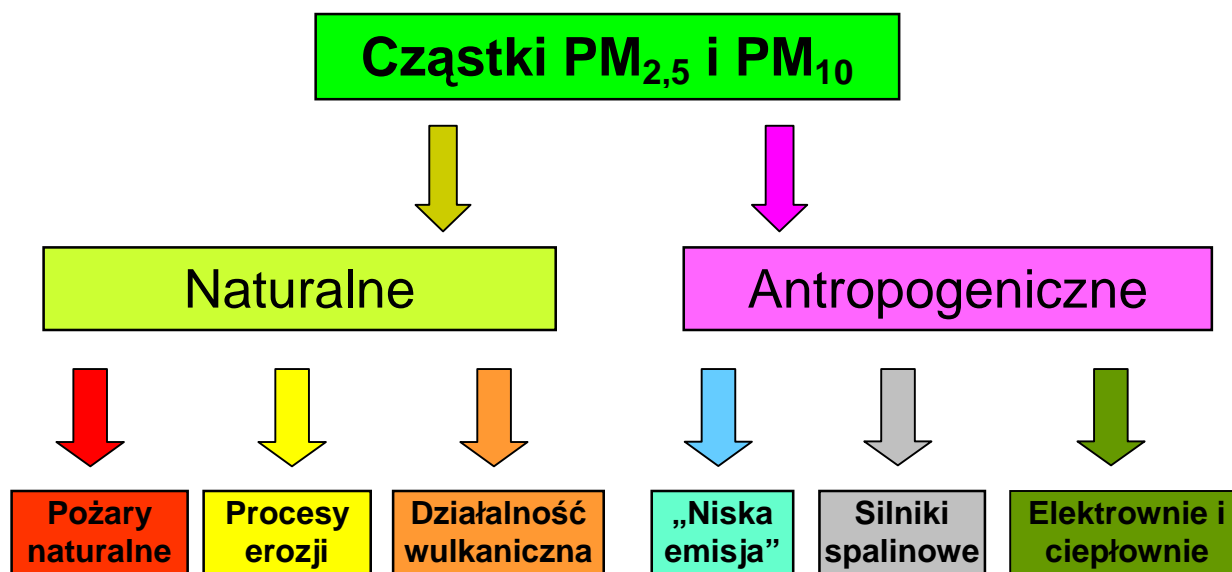
2. ZAGADNIENIA EMISJI MIKROCZĄSTEK

2.1 Definicja cząstek $PM_{2,5}$ oraz PM_{10}

PM (particulate matter) jest terminem określającym cząstki stałe oraz krople aerozoli znajdujące się w powietrzu. $PM_{2,5}$ oznacza cząstki o średnicy aerodynamicznej 2,5 μm oraz mniejsze. Analogicznie, termin PM_{10} oznacza cząstki o średnicy mniejszej bądź równej 10 μm , zawierając zatem również cząstki $PM_{2,5}$. W pracy, w stosunku do tych dwóch zakresów, autor używa także synonimu „mikrocząstki”.

2.2 Źródła emisji mikrocząstek

Cząstki $PM_{2,5}$ jak i PM_{10} powstają podczas naturalnych procesów przebiegających w przyrodzie oraz na skutek działalności człowieka. W przyrodzie mikrocząstki powstają z soli morskiej, w wyniku procesów erozji, erupcji wulkanów, pożarów wywołanych w sposób naturalny oraz w atmosferze, na skutek przekształceń chemicznych takich związków jak SO_2 , NO_x , czy też lotnych związków organicznych (LZO). Natomiast emisja mikrocząstek związana z działalnością człowieka jest wynikiem przede wszystkim procesów spalania prowadzonych w zakładach przemysłowych, energetyce, ciepłownictwie oraz wszelkiego rodzaju silnikach spalinowych.



Rys. 2 Najważniejsze źródła emisji cząstek $PM_{2,5}$ oraz PM_{10} do atmosfery

Jako trzy największe antropogeniczne źródła emisji mikrocząstek wymienia się: energetykę, motoryzację oraz tak zwaną „niską emisję”, czyli indywidualne ogrzewanie budynków mieszkalnych (rys. 2).

2.3 Wpływ cząstek $PM_{2,5}$ i PM_{10} na zdrowie człowieka

W związku z rozwojem komputerowych technik gromadzenia oraz przetwarzania danych, jak również narzędzi umożliwiających ich obróbkę statystyczną, pojawiły się możliwości wykorzystania zgromadzonych danych do oceny takich zależności jak np. stan

zdrowia ludności (liczba zgonów, hospitalizacji oraz ich przyczyny) na danym terenie w zależności od zarejestrowanego zanieczyszczenia atmosfery pyłami.

W większości opracowań pojawia się podział na krótko lub długoterminowy okres badań nad wpływem stężenia pyłu w atmosferze na zdrowie populacji. Ze względu na fakt, że nie tylko zanieczyszczenia pyłowe mają wpływ na stan zdrowia, w badaniach zwracano przede wszystkim uwagę na schorzenia, które wykazują wyraźny związek ze stężeniem pyłu we wdychanym powietrzu. Były to: choroby płuc, trudności i ból w oddychaniu, alergie, bronchit, nasilenia stanów astmatycznych, choroby serca i układu krążenia [7].

Cząstki poniżej 10 μm przenikają do układu oddechowego człowieka i mogą pozostawać w oskrzelach lub przenikać dalej w wyniku procesów dyfuzji i grawitacji [16]. Najmniejsze z nich, to jest o średnicy poniżej 2 μm zatrzymywane są w pęcherzykach płucnych, gdzie zaadsorbowane na nich aktywne biologicznie substancje mogą rozprzestrzeniać się poprzez układ krążenia, powodując zmiany w całym organizmie. Na podkreślenie zasługuje fakt, że mikrocząstki powstałe w wyniku procesów spalania wykazują o wiele większą toksyczność, niż cząstki powstałe w wyniku naturalnych procesów występujących w przyrodzie. Cząstki PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$ pochodzące z procesów przemysłowych mogą być nośnikami wielu drażniących i szkodliwych substancji np. WWA. Badania przeprowadzone przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (EPA) wykazały, że istnieje związek pomiędzy stężeniem pyłu $\text{PM}_{2,5}$ a pogarszającym się stanem zdrowia i umieralnością ludzi. Również w USA przeprowadzono badania nad wpływem różnej wielkości pyłów zawieszonych na umieralność ludzi oraz występowanie nowotworów [47]. Stwierdzono, że frakcja $\text{PM}_{2,5}$ stwarza większe zagrożenie niż PM_{10} czy też cząstki większe.

Poloniecki [42] oszacował, że 1 na 50 zawałów serca w Londynie spowodowany był zanieczyszczeniem powietrza. W Stanach Zjednoczonych Ameryki wysunięto hipotezę, według której cząstki $\text{PM}_{2,5}$ są szczególnie niebezpieczne dla osób starszych oraz dzieci. Osoby starsze, których układ odpornościowy, układ krążenia oraz płuca są słabsze ze względu na naturalne biologiczne zużycie tych układów i organów, mogą szczególnie wrażliwie reagować na stężenie mikrocząstek w powietrzu. Natomiast u dzieci układ oddechowy nie jest jeszcze w pełni rozwinięty i zagrożenie związane z wdychaniem mikrocząstek spowodowane jest faktem, że potrzebują one około 50% tlenu więcej na jednostkę masy ciała w stosunku do osób dorosłych, oddychają zatem częściej.

2.4 Emisja mikrocząstek ze spalania biomasy

Wyniki badań naukowych wskazują, że spalanie biomasy może być znaczącym źródłem emisji cząstek $\text{PM}_{2,5}$ i PM_{10} . Nussbaumer [36], chcąc porównać trzy typy paliwa: drewno, lekki olej opałowy i gaz ziemny, dokonał oceny typu „Life Cycle Assessment”. Ocena taka różni się od typowych badań prowadzonych na stanowisku laboratoryjnym (obiekcie rzeczywistym) tym, że pod uwagę bierze się nie tylko bezpośrednie produkty procesu spalania, ale także ogół zanieczyszczeń powstających podczas przygotowania, transportu, rafinacji bądź rozdrabniania paliwa. W badaniach biomasę spalano w nowoczesnych paleniskach automatycznych, natomiast olej opałowy i gaz, również w nowoczesnych piecach charakteryzujących się niską emisją NO_x . Używane drewno wolne było od zanieczyszczeń chemicznych. Do oceny wpływu na środowisko wykorzystano faktor EIP (ang. environmental impact points). Wyniki tej pracy zaprezentowano w tabelicy 2 [36]. Autor wykazał, że spalanie drewna powodowało większe skażenie środowiska cząstkami PM_{10} , niż spalanie gazu ziemnego oraz lekkiego oleju opałowego. Głównymi zanieczyszczeniami powstającymi w procesie energetycznego wykorzystania biomasy były: NO_x oraz PM_{10} . Emisje cząstek PM_{10} ze spalania drewna są przy wielokrotnie bardziej uciążliwe dla środowiska, niż w przypadku spalania oleju opałowego i gazu.

Tablica 2 Wpływ spalania drewna, oleju opałowego i gazu na stan środowiska [36]

Rodzaj paliwa Zanieczyszczenie	Drewno		Olej opałowy		Gaz	
	EIP / GJ	%	EIP / GJ	%	EIP / GJ	%
PM ₁₀	12 600	36,5	650	1,5	130	0,5
NO _x	13 030	38,6	6 190	13,8	3 410	13,0
CO ₂	670	2,0	18 200	40,7	13 300	50,9
SO _x , NH ₃ , CH ₄ , LZO	8 200	22,9	19 760	44,0	9 260	35,6
Ogółem	34 500	100	44 800	100	26 100	100
Ogółem, przyjmując że drewno = 100%		100		130		76

Na potwierdzenie tej tezy można też przytoczyć wyniki badań przeprowadzonych w Szwajcarii, według których za 3,9% emisji cząstek PM₁₀ odpowiedzialne jest spalanie drewna na potrzeby energetyki, dostarczając przy tym tylko 2,4% energii pierwotnej. O wiele bardziej niepokojące dane otrzymano przy analizie emisji pyłów z kotłów służących do indywidualnego ogrzewania: spalanie drewna dostarczając tylko 10% energii cieplnej jest przyczyną 90% całkowitej emisji cząstek PM₁₀ [39].

3. MECHANIZM TWORZENIA SIĘ MIKROCZĄSTEK W PROCESIE SPALANIA BIOMASY

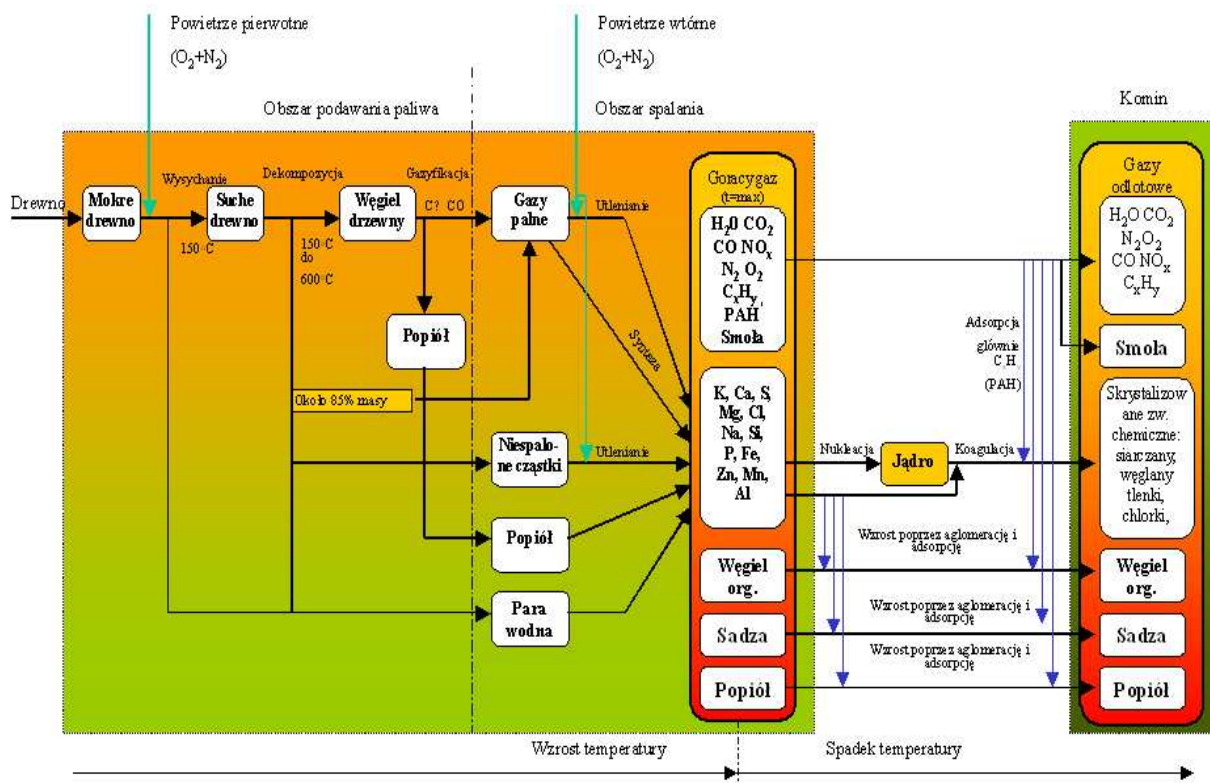
Ilość popiołu lotnego powstającego podczas spalania biomasy zależy przede wszystkim od jej składu chemicznego. Spośród czynników sprzyjających formowaniu się popiołu należy wymienić:

- obecność łatwo wymywalnych soli,
- występowanie pierwiastków alkalicznych w połączeniach z organiczną materią biomasy,
- dodatek materiału nieorganicznego, który stanowi przeważnie piasek, glina lub glina, która dostała się do biomasy podczas procesów jej ścinania i zbierania.

Mikrocząstki powstają jako produkt procesu spalania, zarówno całkowitego, jak i niecałkowitego spalania węgla (pierwiastkowego, organicznego, w formie smoły powstającej w procesie pirolizy oraz sadzy formującej się w płomieniu). Cząstki PM_{2,5} oraz PM₁₀ powstawać mogą również ze związków mineralnych i krystalicznych, występujących w paliwie.

Wielkość cząstki popiołu szczątkowego zależy od kilku czynników. Pojedyncza cząstka paliwa może się rozpaść podczas procesu spalania i każda nowo powstała w ten sposób cząstka może stać się składnikiem popiołu. Wielkość cząstek popiołu zależy w tym przypadku od rozmiaru początkowego, zawartości minerałów oraz równomiernego ich rozmieszczenia w cząstce paliwa.

Najmniejsze cząstki, to jest wielkości 0,01 – 0,2 μm są zbyt małe, aby ich rozmiary można było uzasadnić procesem rozpadu paliwa. Obecnie uważa się, że prekursorem ich powstawania jest proces kondensacji przesyconych par, noszący nazwę nukleacji [25].



Rys. 3 Proces spalania drewna z punktu widzenia emisji cząstek aerozolowych [41]

Podczas spalania biomasy w warstwie fluidalnej mikrocząstki formowane są przede wszystkim w procesie homogenicznej oraz heterogenicznej nukleacji, a źródłem kondensujących par są przede wszystkim zawarte w paliwie siarczany metali alkalicznych. Cząstki $PM_{2,5}$ oraz PM_{10} mogą składać się również z materiału warstwy fluidalnej bądź też pozostałości cząstek paliwa. Opisany przez Osera i współautorów [41] mechanizm powstawania aerozoli w procesie spalania drewna przedstawiony został na rysunku 3. Proces ten można podzielić na 9 etapów, wyróżnionych na rysunku. Są to:

- Wysychanie mokrego paliwa,
- Rozkład paliwa,
- Gazyfikacja,
- Utlennianie powstałych gazów,
- Procesy syntezy,
- Utlennianie niedopalonych cząstek,
- Nukleacja (homogeniczna kondensacja),
- Koagulacja,
- Wzrost cząstek poprzez aglomerację i adsorpcję.

Jokinniemi i współautorzy, a także Nussbaumer i współautorzy [17,41] są zgodni, że czynnikiem mającym największy wpływ na wielkość emisji mikrocząstek jest skład chemiczny paliwa, a w następnej kolejności udział powietrza w komorze spalania oraz objętość strumienia gazu w fazie nukleacji.

Według Nussbaumera [41,37] najczęściej mikrocząstek powstaje podczas niezupełnego spalania – decydującym parametrem są warunki w jakich prowadzony jest proces spalania: dla prymitywnego paleniska i źle dobranych parametrów może ona osiągnąć 90% całkowitej emisji mikrocząstek, podczas gdy w nowoczesnym kotle emisję mikrocząstek spowodowaną niecałkowitym spalaniem, można zmniejszyć do wartości poniżej 1% całkowitej emisji cząstek $PM_{2,5}$ oraz PM_{10} .

4. PODSUMOWANIE PRZEGLĄDU LITERATURY, TEZY PRACY

W najbliższych latach należy spodziewać się dynamicznego rozwoju sektora energetyki odnawialnej w Polsce. Spośród technologii OZE największą uwagę należy zwrócić na wykorzystanie biomasy. Głównymi zaletami spalania biomasy są: zamknięty bilans CO₂ oraz niska emisja SO₂. Nie można jednak ignorować zagrożeń związanych ze spalaniem biomasy, spośród których należałoby zwrócić uwagę, na postulowaną przez niektórych autorów, możliwość powstawania dużej ilości cząstek PM_{2,5} oraz PM₁₀ zawartych w popiołach lotnych.

Rozpatrując wpływ koncentracji cząstek PM_{2,5} oraz PM₁₀ w powietrzu atmosferycznym, zwrócono uwagę, że ich obecność w ilościach ponadnormatywnych powoduje pogarszanie się stanu zdrowia osób wystawionych na ich ekspozycję. Stwierdzono też inne szkody w środowisku naturalnym, powodowane obecnością cząstek PM_{2,5} oraz PM₁₀, takie jak np. zmniejszanie naturalnej przejrzystości powietrza.

Autorzy wielu publikacji traktujących o energetycznym wykorzystaniu biomasy są zgodni, że najistotniejszymi zanieczyszczeniami powstającymi w tym procesie są NO_x oraz cząstki PM_{2,5} oraz PM₁₀. Dotychczas przeprowadzone badania wskazują, że o wielkości emisji cząstek PM_{2,5} oraz PM₁₀ przy spalaniu biomasy decydują przede wszystkim skład chemiczny paliwa oraz warunki procesu spalania. Pomimo tego, że proces formowania się mikrocząstek podczas spalania biomasy w cyrkulacyjnej warstwie fluidalnej został już w pewnym stopniu poznany, należy zaznaczyć, że badania prowadzone były przede wszystkim na dużych obiektach, na których nie ma możliwości sterowania parametrami procesu spalania, w takim stopniu jak w laboratoryjnym układzie modelowym. Dlatego zasadne jest wykonanie badań na stanowisku, na którym można modelować i obserwować zmiany w ilości powstających cząstek PM_{2,5} oraz PM₁₀ dla różnych temperatur, paliw oraz ich mieszanin z węglem, w których jako paliwo wykorzystana zostanie biomasa charakterystyczna dla szaty roślinnej Polski, a proces spalania będzie prowadzony przy użyciu jednej z najbardziej efektywnych technologii w energetyce, jaką jest spalanie w cyrkulacyjnej warstwie fluidalnej.

Tezy pracy

Na podstawie dokonanego przeglądu literatury sformułowano następujące tezy pracy:

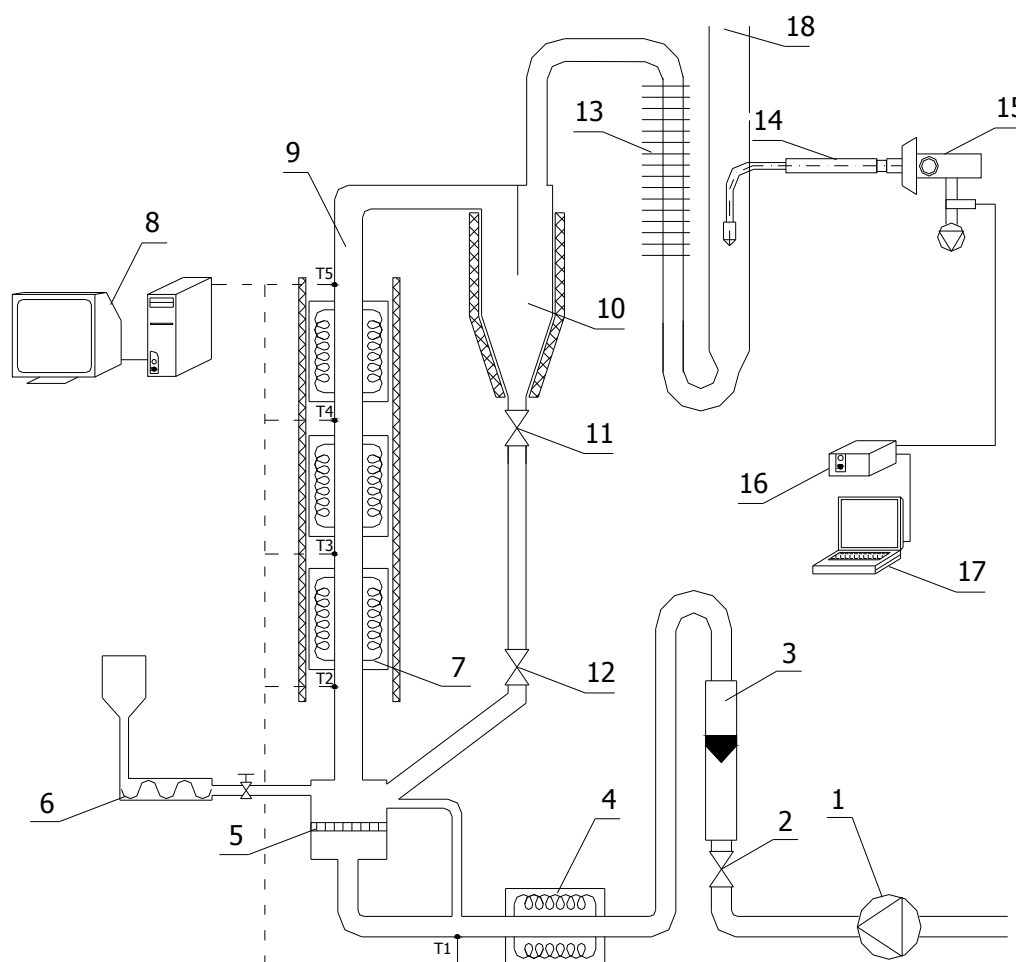
- Emisja cząstek PM₁₀ oraz PM_{2,5} towarzysząca spalaniu biomasy w cyrkulacyjnej warstwie fluidalnej kształtuje się na zbliżonym poziomie, jaki osiąga podczas spalania paliw kopalnych,
- Cząstki PM₁₀ oraz PM_{2,5} powstałe w procesie fluidalnego spalania biomasy mają przede wszystkim postać aglomeratów. W ich składzie chemicznym dominują pierwiastki alkaliczne, zawarte w biomasie.

5. STANOWISKO DOŚWIADCZALNE, METODYKA BADAŃ

5.1 Opis stanowiska laboratoryjnego z cyrkulacyjną warstwą fluidalną

Główny element stanowiska doświadczalnego (rys. 5.1) stanowiła kolumna fluidyzacyjna wraz z separatorem i układem nawrotu, mająca umożliwić spalanie paliw w warstwie fluidalnej. Ponadto w instalacji badawczej można było wyróżnić:

- układ zasilania powietrzem, wraz z regulacją strumienia powietrza fluidyzującego,
- zespół grzałek wraz z układem regulacji temperatury,
- układ podawania paliwa,
- chłodnicę gazów spalinowych,
- prostkę na której zlokalizowano profil pomiarowy analizatora cząstek stałych.



- | | |
|---|--|
| 1. Sprężarka | 10. Separator |
| 2. Zawór regulacyjny | 11. Zawór spustowo - zasypowy |
| 3. Rotametr | 12. Zawór regulacyjny |
| 4. Podgrzewacz wstępny | 13. Chłodnica gazów spalinowych |
| 5. Ruszt | 14. Sonda analizatora IPS-K |
| 6. Podajnik paliwa | 15. Układ optyczny analizatora IPS-K |
| 7. Grzałki kolumny (w izolacji) | 16. Układ elektroniczny analizatora IPS-K |
| 8. Układ regulacji temperatury w kolumnie | 17. Komputer sterujący/rejestrujący wyniki |
| 9. Kolumna fluidyzacyjna | 18. Prostka |
- T1 – T5: Termopary

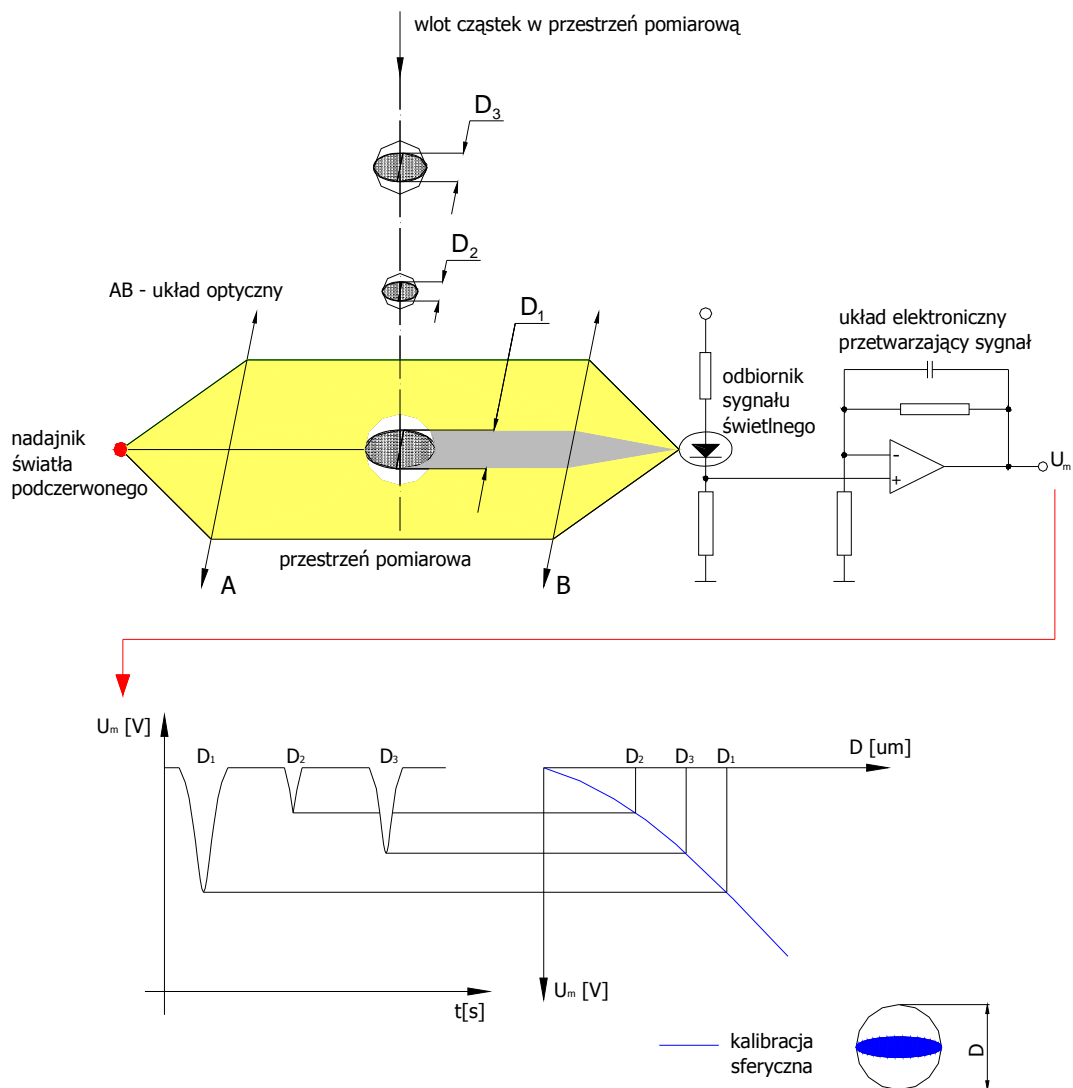
Rys. 5.1 Schemat stanowiska laboratoryjnego z cyrkulacyjną warstwą fluidalną

W ramach badań spalano próbki o masie 1 g. Analizy prowadzono utrzymując w kolumnie i na ruszcie temperaturę 1123 K z tolerancją ± 5 K. Prędkość powietrza fluidyzującego mierzona na rotametrze była na stałym poziomie $V_S=1,20$ m/s z tolerancją $\pm 0,05$ m/s. Prędkość została dobrana tak, aby zapewnić fluidyzację materiału CWF.

Jako materiał warstwy fluidalnej wykorzystano piasek kwarcowy o $dp_{50} = 80 \mu\text{m}$ oraz $d_{\text{min}} > 63 \mu\text{m}$. Według klasyfikacji cząstek stałych Geldarta wytypowany materiał zaliczyć należy do grupy B, charakteryzującej się dobrymi właściwościami fluidyzacyjnymi.

5.2 Charakterystyka analizatora IPS-K

Analizator IPS-K jest pyłomierzem on-line spełniającym równocześnie funkcję analizatora rozkładów ziarnowych cząstek. Spełnia on wymagania stawiane pyłomierzom grawimetrycznym w normie PN-Z- 04030-7. Sposób pomiaru analizatora IPS w wersji K jest złożony i polega na pomiarze sposobem "dyfrakcji laserowej" najmniejszych cząstek tak, by dla większych cząstek przejść stopniowo, zachowując ciągły sposób pomiaru, do określania zmian strumienia promieniowania rozpraszanego przez poruszające się cząstki.



Rys. 5.2 Układ pomiarowy analizatora IPS-K oraz sposób przetwarzania osłabienia promienia światła podczerwonego na średnicę cząstki

Ten sposób pomiaru pozwala na uniknięcie wad "dyfrakcji laserowej" stosowanej w pełnym zakresie pomiarowym, gdzie pojedyncze, największe cząstki dają słabe zmiany obrazu dyfrakcyjnego.

Każdej cząstce odpowiada impuls elektryczny proporcjonalny do wielkości cząstki. Zbiór cząstek jest pierwotnie mierzony z podziałem na 4096 klas wymiarowych i przekształcany (kalibrowany) na 256 klas wymiarowych dostępnych dla użytkownika.

Przestrzeń pomiarowa analizatora jest ukształtowana przez układ optyczny AB (rys. 5.2). Do układu pomiarowego, za pomocą nadajnika, emitowane jest światło podczerwone. Analizowane cząstki, poruszające się w ośrodku gazowym, dostając się do przestrzeni pomiarowej powodują, na skutek zjawiska rozproszenia, osłabienie strumienia świetlnego emitowanego przez fotodiode. Miarą wielkości tego osłabienia jest, po przetworzeniu, amplituda sygnału elektrycznego U_m uformowana przez układ elektroniczny. Amplituda ta, po kalibracji sferycznej wyraża średnicę cząstki znajdującej się aktualnie w przestrzeni pomiarowej.

Podstawowe parametry techniczne analizatora IPS-K przedstawiono w tabelicy 5.1.

Tablica 5.1 Parametry techniczne analizatora IPS-K

Zakres pomiarowy:	0,7 - 313 μm
Rozmiary przestrzeni pomiarowej:	6 mm \times 3 mm \times 150 μm
Zakresy pomiarowe:	Zakres 1: 2,2 μm – 313 μm Zakres 2: 1,6 μm – 180 μm Zakres 3: 1,1 μm – 109 μm Zakres 4: 0,7 μm – 68 μm
Liczba klas pomiarowych:	256
Maksymalny błąd pomiarowy:	$\pm 1,5 \%$
Źródło światła:	Dioda podczerwona lub laserowa
Źródło zasilania:	230 V AC, 50 Hz
Zgodność z normami:	SO 9096; EN 481; PN-Z- 04030-7

Walidacja urządzenia przeprowadzona została bezpośrednio przed rozpoczęciem pomiarów, oraz w przerwie pomiędzy badaniami wstępnymi i zasadniczymi. Walidacja wykonywana była każdorazowo w siedzibie producenta urządzenia i obejmowała sprawdzenie kalibracji, kontrolę i ewentualne czyszczenie układu optycznego jak również diagnostykę układu pneumatycznego.

5.3 Sposób przeprowadzenia analizy elektronowym mikroskopem skaningowym (SEM)

Próbki popiołów lotnych pobierane były w tej samej lokalizacji gdzie wprowadzano sondę analizatora IPS-K. Opisany zestaw do poboru próbek wyprodukowany został przez Advantec Toyo, Toyo Roshi Kaisha Ltd., Japonia. Zestaw składał się ze strzykawki, zaworu trójdrożnego, sondy, obudowy filtra, oraz kompletu filtrów wykonanych z octanu celulozy o średnicy porów 0,2 μm i średnicy zewnętrznej 47 mm. Sondę wprowadzano do kanału spalinowego i zasysano porcję gazów spalinowych za pomocą strzykawki, do której za pomocą zaworu trójdrożnego podłączona była sonda i obudowa filtra. Następnie za pomocą zaworu kierowano gazy na filtr.

Próbki badano przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego JEOL JSM 5410. Energia elektronów wiązki pierwotnej wynosiła 20 keV. Zastosowano powiększenia od 2000 x do 20000 x.

Do analizy składu chemicznego pyłów zawieszonych wykorzystano współpracujący z mikroskopem spektrometr promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii (EDS) NORAN Voyager 3100. Czas pomiaru wynosił każdorazowo 100 s.

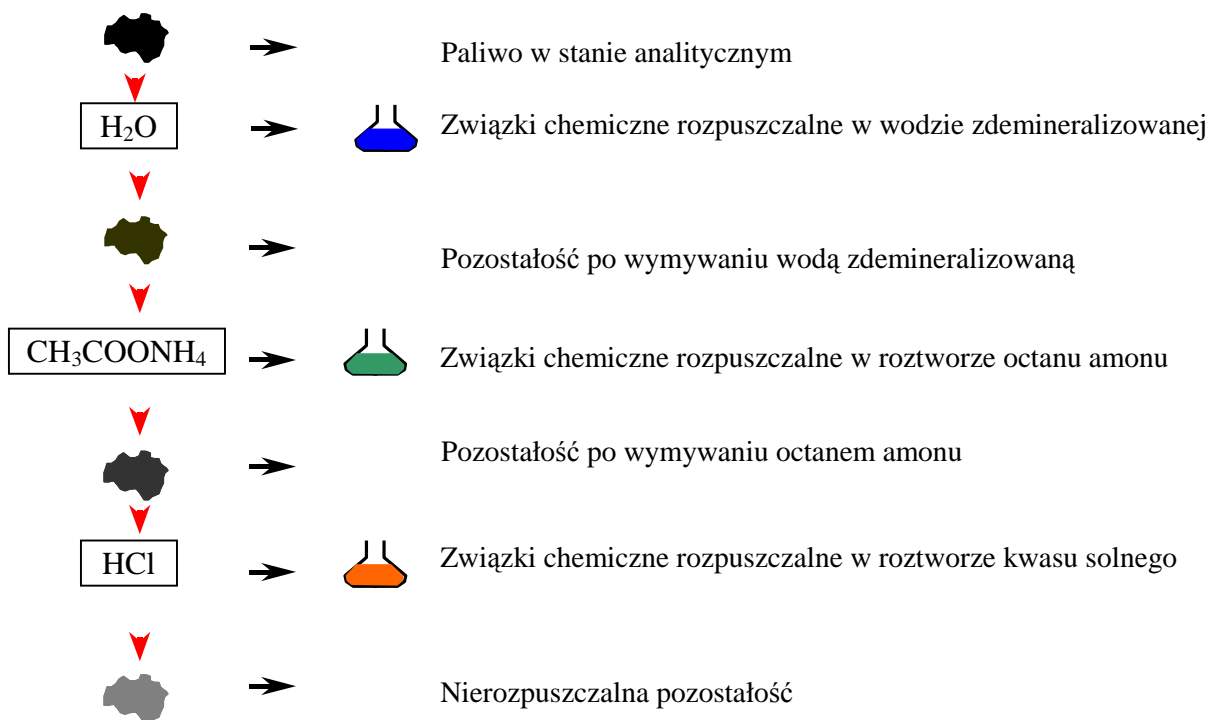
Przed przystąpieniem do analiz mikroskopowych materiałów przygotowywano usuwając go mechanicznie z filtrów i nanosząc na taśmę węglową. Następnie, aby odprowadzić ciepło i ładunki elektryczne gromadzące się w materiale podczas obserwacji SEM i EDS, preparaty napyłano próżniowo węglem. Ponieważ taki sposób przygotowania zawyżał jednocześnie udział pierwiastka węgla w materiale, zrezygnowano z badania jego zawartości.

Wykonano kilkadziesiąt zdjęć SEM cząstek PM₁₀ oraz PM_{2,5}. Następnie poddano analizie EDS wybrane cząstki, określając punktowo ich skład elementarny. Badanie wykonywano w kilku punktach (3-6). Identyfikację wykonywano wspomagając się programem komputerowym.

5.4 Analiza specjacyjna paliw

Metoda analizy specjacyjnej (w literaturze można również spotkać nazwę „chemiczne frakcjonowanie”) polega na sekwencyjnym wymywaniu próbki paliwa kolejno: wodą zdemineralizowaną, octanem amonu i kwasem chlorowodorowym. Celem badań jest określenie połączeń, w jakich występują analizowane pierwiastki. Procedurę analizy specjacyjnej przedstawiono schematycznie na rysunku 5.3.

Rozpuszczalniki dobrano w taki sposób, że w każdym etapie działano silniejszym tzn. kolejno: wodą zdemineralizowaną (tzw. micropore water, przygotowaną przez zestaw firmy Micropore[®]), 1 M roztworem octanu amonu (CH₃COONH₄) oraz 1 M roztworem kwasu chlorowodorowego.



Rys. 5.3 Schemat procedury analizy specjacyjnej paliw

6. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

6.1 Cel i zakres badań

Celem badań było określenie emisji cząstek $PM_{2,5}$ oraz PM_{10} powstających przy spalaniu paliw w warunkach cyrkulacyjnej warstwy fluidalnej.

Zakres badań obejmował:

- I. analizę techniczną, elementarną (w zakresie udziału procentowego pierwiastków: S,C, N, H oraz O) oraz sitową paliw,
- II. analizę specyjalną trzech spośród wyselekcjonowanych do badań paliw,
- III. badania zasadnicze na stanowisku laboratoryjnym z cyrkulacyjną warstwą fluidalną, służące wyznaczeniu udziału liczbowego i masowego cząstek $PM_{2,5}$ oraz PM_{10} powstających w procesie spalania paliw,
- IV. pobranie próbek cząstek $PM_{2,5}$ oraz PM_{10} na mikrofiltrach, w celu przygotowania materiału do analizy mikroskopowej,
- V. wykonanie zdjęć pobranych próbek skaningowym mikroskopem elektronowym, oraz analizę ich składu pierwiastkowego za pomocą spektrometrii promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii (EDS), w celu określenia ich budowy morfologicznej oraz składu pierwiastkowego.

W badaniach wykorzystano następujące paliwa: wierzbę energetyczną *Salix viminalis*, słomę żyta zwyczajnego *Secale cereale*, zrębki sosny zwyczajnej *Pinus sylvestris*, węgiel kamienny, węgiel brunatny.

6.2. Analiza techniczna i elementarna paliw

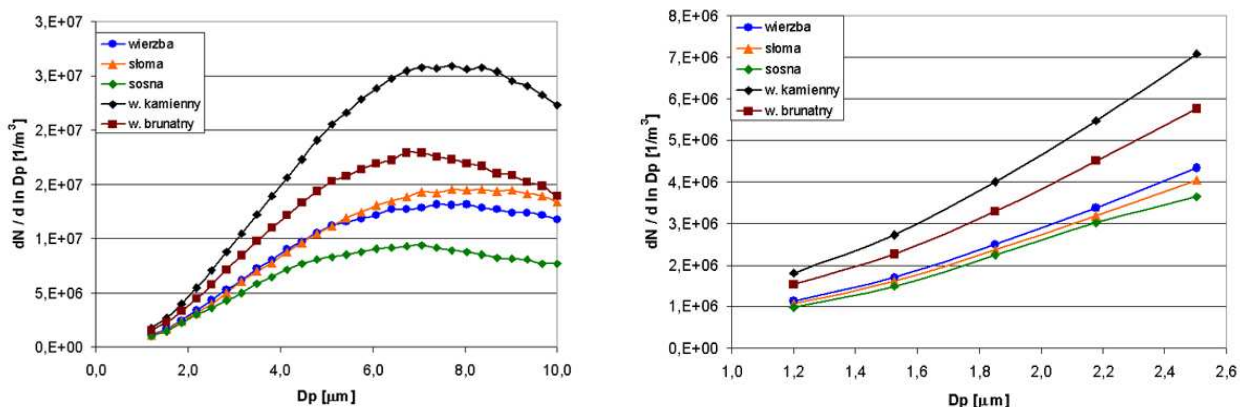
W celu poznania parametrów fizycznych oraz chemicznych paliw przeprowadzono analizę techniczną i elementarną, której wyniki przedstawiono w tablicy 6.1.

Tablica 6.1 Analiza techniczna i elementarna paliw, w stanie powietrzno suchym

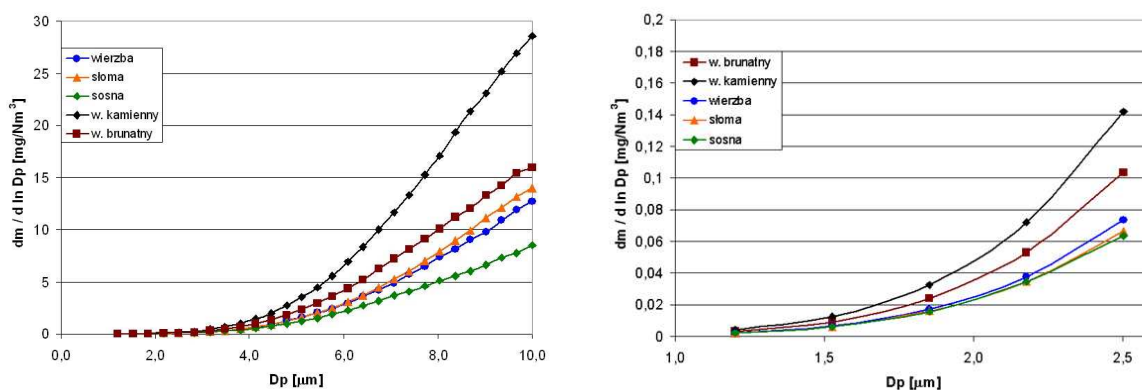
wielkość	symbol	jednostka	wartość				
			wierzba	sosna	słoma	węgiel kamienny	węgiel brunatny
wartość opałowa	Q_i	kJ/kg	15281	15548	13037	22060	18614
części lotne	V	%	81,05	82,87	56,12	25,11	49,31
wilgoć higroskopijna	W_h	%	4,63	9,11	7,96	1,07	12,05
popiół	a	%	1,12	0,85	1,49	28,00	22,16
węgiel	c	%	44,81	36,44	38,19	53,97	43,45
wodór	h	%	6,69	6,49	5,89	3,89	4,36
siarka	s	%	0,27	0,19	0,12	1,21	0,44
tlen	o	%	41,94	46,92	46,14	10,96	17,19
azot	n	%	0,54	0,00	0,21	0,90	0,34

6.3 Emisja cząstek PM_{2,5} oraz PM₁₀ podczas spalania paliw na stanowisku laboratoryjnym z cyrkulacyjną warstwą fluidalną

Podczas pierwszego etapu badań spalano 5 paliw (wierzbę energetyczną, słomę żytnią, sosnę zwyczajną, węgiel kamienny i węgiel brunatny) w temperaturze 1123 K. Podawano próbki paliwa o masie 1 g. Wykonano kilka powtórzeń dla każdego paliwa, z uzyskanych wyników obliczono następnie wartości średnie. Wyniki przedstawiono na rys. 6.1 – 6.2.



Rys. 6.1 Emisja cząstek PM₁₀ oraz PM_{2,5} – liczba cząstek w m_N³ gazów spalinowych, 1123 K



Rys. 6.2 Emisja cząstek PM₁₀ oraz PM_{2,5} – masa cząstek w m_N³ gazów spalinowych, 1123 K

Wykazano, że w procesie spalania węgla kamiennego powstała (rys. 6.1) największa liczba cząstek PM₁₀ w odniesieniu do 1 m_N³ gazów spalinowych. Drugą wartość, co do liczby cząstek PM₁₀ w 1 m_N³ gazów spalinowych uzyskano podczas spalania węgla brunatnego (rys. 6.1). Wykazano, że podczas spalania słomy, a także wierzby, liczba powstających cząstek PM₁₀ była mniejsza, niż przy spalaniu węgla kamiennego czy też brunatnego. Należy zaznaczyć, że różnice w liczbie powstających cząstek PM₁₀, podczas spalania wierzby i słomy były niewielkie, zatem krzywe je reprezentujące przebiegają blisko siebie. Spalaniu zrębków sosny towarzyszyła najniższa liczba powstających cząstek PM₁₀.

Stwierdzono, że uzyskane zależności masowe są podobne, jak dla liczby cząstek obecnych w 1 m_N³ gazów spalinowych. Największa masa powstających cząstek PM₁₀ towarzyszyła spalaniu węgla kamiennego, niższa – spalaniu węgla brunatnego i kolejno spalaniu słomy, wierzby i sosny (rys. 6.2).

Wykazano, że podobne zależności dotyczyły powstawania cząstek PM_{2,5}, z tą różnicą, że w wypadku cząstek PM_{2,5} większa liczba powstających cząstek towarzyszyła spalaniu wierzby niż sosny. Należy zaznaczyć, iż krzywe reprezentujące liczbę cząstek PM_{2,5}

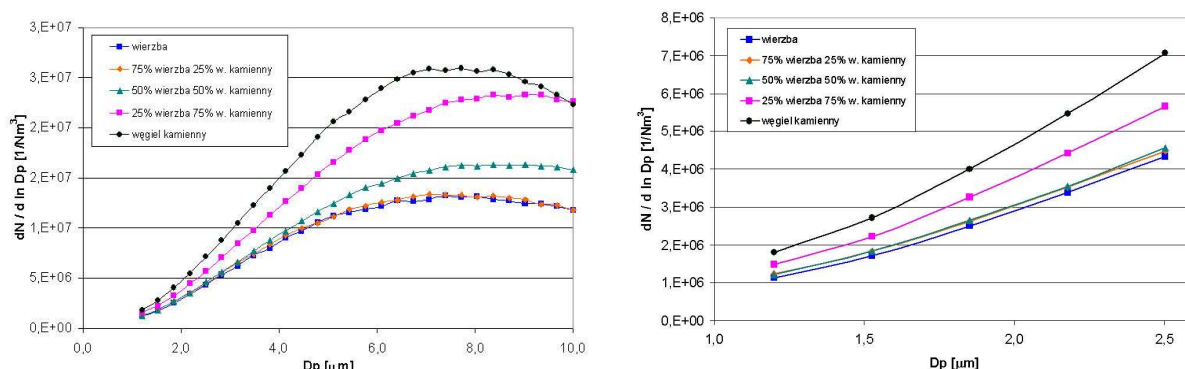
powstających podczas procesu spalania biomasy leżą blisko siebie – w zakresie błędu pomiarowego. Można by zatem wnioskować, iż z punktu widzenia emisji cząstek $PM_{2,5}$ nie ma znaczenia jaką biomasę spalamy, istotny jest jedynie fakt, iż jest to paliwo roślinne, a nie kopalne. Należy jednak zaznaczyć, że pomimo podobnej wartości emisji, cząstki $PM_{2,5}$ powstałe ze spalania wierzby, słomy i sosny różnią się pomiędzy sobą, pod względem składu chemicznego.

Przeprowadzony w dalszej kolejności eksperyment miał na celu wykazanie, jak proces współspalania paliwa kopalnego, jakim jest węgiel kamienny z paliwem powstałym na bazie biomasy – wierzby energetycznej, przyczynia się do zmiany towarzyszącej temu procesowi emisji cząstek $PM_{2,5}$ oraz PM_{10} .

Podczas eksperymentu współspalania podawano do kolumny z CWF uprzednio przygotowane mieszanki paliwowe i paliwa zawierające:

- 100 % mas. węgla kamiennego,
- 25 % mas. wierzby i 75 % mas. węgla kamiennego,
- 50 % mas. wierzby i 50 % mas. węgla kamiennego,
- 75 % mas. wierzby i 25 % mas. węgla kamiennego,
- 100% mas. wierzby.

Proces współspalania prowadzono utrzymując w kolumnie temperaturę 1123 K. Podawano próbki paliwa o masie 1 g. Wykonano kilka powtórzeń dla każdego pomiaru, z uzyskanych wyników obliczono następnie wartości średnie.



Rys. 6.3 Emisja cząstek PM_{10} podczas współspalania wierzby energetycznej i węgla kamiennego, liczba cząstek w m_N^3 gazów spalinowych, 1123 K

Z analizy danych przedstawionych na rys. 6.3 wynika, iż proces współspalania wierzby z węglem kamiennym, przy ich stosunku w mieszance paliwowej wynoszącym: 75 % wierzba i 25 % węgiel kamienny, nie powodował istotnej różnicy w odniesieniu do liczby cząstek obecnych w $1 m_N^3$ powstałych ze spalania 100 % wierzby. Stwierdzono, że udział masowy 50 % węgla kamiennego w mieszance paliwowej spowodował zauważalne zwiększenie emisji, pod względem liczby cząstek PM_{10} w $1 m_N^3$ gazów odlotowych. Dla udziału 75 % węgla w mieszance paliwowej przyrost ilości cząstek $PM_{2,5}$ był wyraźny i proporcjonalny do udziału węgla w mieszance paliwowej.

Dla zakresu $PM_{2,5}$ zwiększenie emisji zaobserwowano dopiero przy 75 % udziale węgla kamiennego w mieszance paliwowej. Uzyskane wyniki sugerują, że współspalanie węgla kamiennego, w ilości nie przekraczającej 25 % (dla zakresu PM_{10}) oraz 50 % (dla zakresu $PM_{2,5}$) z wierzba, nie spowoduje istotnego zwiększenia emisji mikrocząstek, w odniesieniu do spalania samej wierzby.

Tablica 6.2 Wskaźniki emisji cząstek PM_{2,5} oraz PM₁₀ w stosunku do ilości popiołu zawartego w paliwach

Paliwo	emisja PM₁₀ / zawartość popiołu w paliwie [g/g]	emisja PM_{2,5} / zawartość popiołu w paliwie [g/g]
Wierzba energetyczna	0,205	0,0976
Słoma żytnia	0,290	0,1172
Sosna zwyczajna	0,109	0,0654
Węgiel kamienny	0,019	0,0075
Węgiel brunatny	0,014	0,0070

Na podstawie wyników otrzymanych podczas spalania paliw na stanowisku z cyrkulacyjną warstwą fluidalną, określono masę powstających w tym procesie cząstek PM_{2,5} oraz PM₁₀, a uzyskaną wartość odniesiono do ilości popiołu zawartego w substratach procesu spalania. Wartości wskaźników wyznaczone dla badanych paliw zamieszczono w tablicy 6.2.

Stwierdzono, że popiół zawarty w biomase w znacznie większym stopniu generował popiół lotny, niż popiół zawarty w węglach (tablica 6.2), i to zarówno w zakresie cząstek PM₁₀, jak i PM_{2,5}.

Podobną tendencję zaobserwowano dla wskaźników emisji cząstek PM_{2,5}, w stosunku do ilości popiołu zawartego w paliwach.

W następnej kolejności wyliczono wskaźniki emisji cząstek PM₁₀ i PM_{2,5} w odniesieniu do uzyskanego efektu energetycznego. Aby lepiej odnieść uzyskane wskaźniki emisji do warunków, w jakich spalane są paliwa w cyrkulacyjnej warstwie fluidalnej przyjęto następujące założenia: sprawność wytwarzania energii na poziomie 39%, natomiast zawartość wilgoci w paliwach na poziomie: dla węgla kamiennego – 10%, dla węgla brunatnego – 40%, oraz dla biomasy – 35%. Wskaźniki emisji dla tak określonych warunków procesu spalania przedstawiono w tablicy 6.3.

Tablica 6.3 Wskaźniki emisji cząstek PM₁₀ i PM_{2,5} w stosunku do uzyskanego efektu energetycznego, dla typowych warunków, w jakich spalane są paliwa w CWF

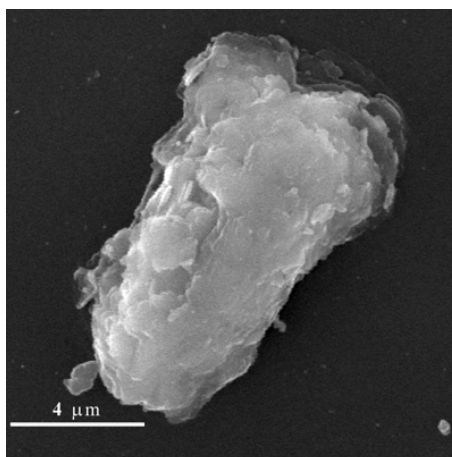
Paliwo	PM₁₀ [g/GJ]	PM_{2,5} [g/GJ]	PM₁₀ [g/kWh]	PM_{2,5} [g/kWh]
Wierzba energetyczna	611,03	2,91	2,206	0,0105
Słoma żytnia	743,57	3,01	2,684	0,0109
Sosna zwyczajna	400,67	2,40	1,446	0,0087
Węgiel kamienny	682,73	2,71	2,465	0,0098
Węgiel brunatny	748,38	3,64	2,702	0,0132

Stwierdzono, że przy przyjętych założeniach, obliczone wskaźniki emisji są zbliżone dla czterech spośród badanych paliw: wierzby, sosny, węgla kamiennego oraz węgla brunatnego i mieszczą się w zakresie 611 – 748 g PM₁₀/GJ oraz 2,71 – 3,64 g PM_{2,5}/GJ. Wskaźniki emisji wyznaczone dla sosny, są niższe od pozostałych i wynoszą: 401 g PM₁₀/GJ oraz 2,4 g PM_{2,5}/GJ. Można zatem wnioskować, iż spalanie biomasy w celach energetycznych, w warunkach cyrkulacyjnej warstwy fluidalnej, będzie skutkowało zbliżoną emisją cząstek PM₁₀ i PM_{2,5}, jak spalanie węgla brunatnego, bądź kamiennego. Zestawione wskaźniki emisji sugerują, iż obniżenie emisji cząstek PM₁₀ i PM_{2,5} możliwe jest przy

zastosowaniu sosny jako paliwa. Ta teza wymaga jednak potwierdzenia poprzez przeprowadzenie eksperymentu w skali ułamkowo-technicznej.

6.4 Analiza SEM/EDS cząstek PM₁₀ i PM_{2,5}

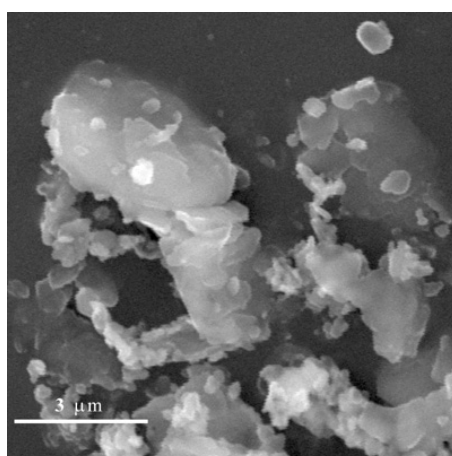
Dla wykazania różnic w budowie mikrocząstek formujących się w procesie fluidalnego spalania paliw konwencjonalnych (węgiel kamienny i brunatny) oraz odnawialnych (wierzba, sosna i słoma) wykonano analizę skaningowego obrazu mikroskopowego. Zastosowana aparatura pozwalała nie tylko na przestrzenny ogląd mikrocząstek, ale również określenie ich składu chemicznego.



Rys. 6.4 Mikrocząstka powstała ze spalania węgla brunatnego. Powiększenie: 7500x

Tablica 6.4 Analiza pierwiastkowa EDS cząstki przedstawionej na rys 6.4

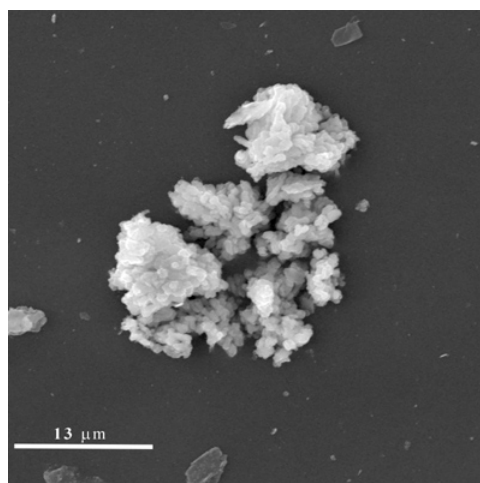
Pierwiastek	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe
Udział, %	1,76	0,18	34,43	57,81	0,05	0,08	3,74	0,27	0,00	1,68



Rys. 6.5 Mikrocząstka powstała ze spalania węgla kamiennego. Powiększenie: 10000x

Tablica 6.5 Analiza pierwiastkowa EDS cząstki przedstawionej na rys 6.6

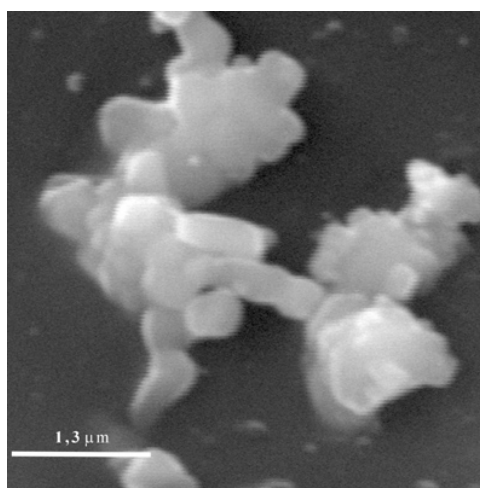
Pierwiastek	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	P
Udział, %	3,80	0,44	24,84	64,49	0,00	0,16	3,36	1,12	0,11	1,22	0,45



Rys. 6.6 Mikrocząstka powstała ze spalania słomy żytniej. Powiększenie: 2000x

Tablica 6.6 Analiza pierwiastkowa EDS cząstki przedstawionej na rys 6.7

Pierwiastek	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	P
Udział, %	0,13	0,54	0,11	0,41	2,71	0,07	0,48	95,50	0,00	0,07	0,00



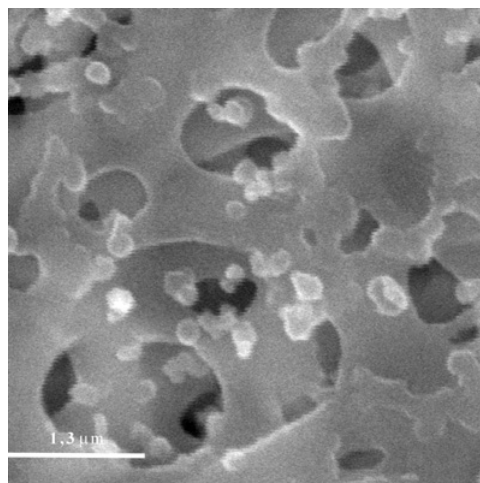
Rys. 6.7 Mikrocząstka powstała ze spalania słomy żytniej. Powiększenie: 20000x

Tablica 6.7 Analiza pierwiastkowa EDS cząstki przedstawionej na rys 6.8

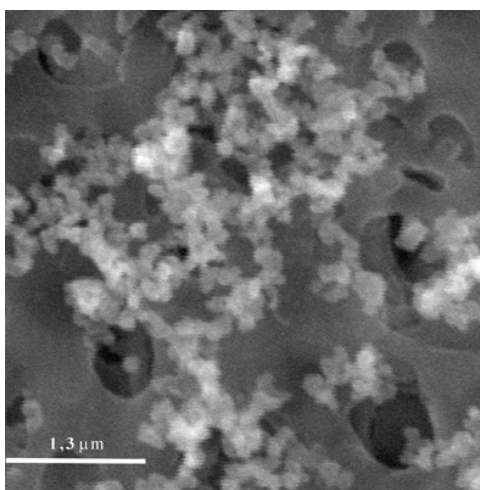
Pierwiastek	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	P
Udział, %	1,38	6,81	0,09	1,19	14,23	0,26	42,08	20,37	0,26	0,15	13,21

Zdjęcia SEM cząstek powstałych ze spalania badanych paliw przedstawiono na rys. 6.4 – 6.7. Procentowy udział poszczególnych pierwiastków zamieszczono w tablicach znajdujących się poniżej zdjęć (tablice 6.4 – 6.7). Przedstawione w tablicach wartości reprezentują wartość średnią, wyznaczoną na podstawie co najmniej 3 analiz, wykonanych w różnych punktach cząstki.

Natomiast na rys. 6.8 i 6.9 zaprezentowano najmniejsze uchwycone cząstki (nanocząstki), widoczne na tle struktury filtrów celulozowych użytych do uchwycenia mikrocząstek. Dla próbek zawierających elementy filtra nie wykonywano analiz zawartości pierwiastków.



Rys. 6.8 Nanocząstki powstałe w procesie spalania węgla brunatnego, widoczne na tle filtra celulozowego. Powiększenie: 20000x



Rys. 6.9 Nanocząstki powstałe w procesie spalania wierzby energetycznej, widoczne na tle filtra celulozowego. Powiększenie: 20000x

Stwierdzono, że cząstka (rys. 6.4), pochodząca ze spalania węgla brunatnego, wykazuje skład pierwiastkowy zbliżony do składu typowego dla kaolinitu. Kaolinit jest minerałem ilastym, dwuwarstwowym o wzorze chemicznym: $\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$. Kaolinit powstaje między innymi w wyniku wietrzenia chemicznego glinokrzemianów i często towarzyszy pokładom węgla jako skała płonna. Z kolei cząstka przedstawiona na rys. 6.5, powstała ze spalania węgla kamiennego, wykazuje skład chemiczny charakterystyczny dla skalenia sodowo-potasowego. Skalenie są obok kwarcu najważniejszymi minerałami skałotwórczymi większości skał magmowych, stanowią bowiem blisko 60 % objętości ich składu mineralnego. Zarówno skałen jak i kaolinit są minerałami towarzyszącymi złożom węgla i stanowią skałę płoną. Można, zatem wnioskować, że mikrocząstki powstałe ze spalania zarówno węgla brunatnego, jak i kamiennego w przeważającej części składały się ze skały płonnej, towarzyszącej złożom węgla.

Cząstki powstałe ze spalania paliw roślinnych (rys. 6.6 – 6.7), charakteryzują się znaczącym udziałem wapnia (20 – 95%). Wapń jest ważnym składnikiem ściany komórkowej roślin, udział wapnia w masie roślin naczyniowych wynosi zazwyczaj 0,3 – 1,8 % wagowego suchej masy roślin [18].

Podczas prowadzenia analiz materiału badawczego pochodzącego ze spalania biomasy, potwierdzono istnienie charakterystycznego mechanizmu, towarzyszącego procesowi powstawania mikrocząstek, polegającego na wzbogacaniu się cząstki w potas przy równoczesnym zmniejszaniu się udziału wapnia, wraz ze zmniejszaniem rozmiarów zewnętrznych cząstki. Mechanizm ten, opisany przez Obernbergera i in. [40] zakłada, iż gazowe związki potasu obecne w gazach ze spalania biomasy kondensują, tworząc w procesie nukleacji cząstki aerozolu bogate w potas. Natomiast wapń obecny jest w popiołach ze spalania i nie przechodzi on do fazy gazowej, ale stanowi jądro kondensacji dla gazowych związków potasu. Zwiększanie udziału Ca zaobserwowano dla cząstek o średnicy powyżej 0,8 μm .

Wykonane analizy potwierdzają ten mechanizm. Przykładowo, cząstka przedstawiona na rys. 6.6, pochodząca ze spalania słomy i stanowiąca aglomerat wielkości kilkunastu μm , zawierała 95,5 % Ca i tylko 0,48% K. Tymczasem cząstka przedstawiona na rys. 6.7, również pochodząca ze spalania słomy, ale o rozmiarach nieprzekraczających 2-3 μm , zawierała tylko 20,37 % Ca, przy równoczesnej zawartości K na poziomie 42,08 %.

Inną charakterystyczną, wyraźnie widoczną cechą przedstawionych mikrocząstek jest ich budowa morfologiczna. Cząstki powstałe ze spalania węgla charakteryzują się zwartą budową z ewentualnymi inkluzjami mniejszych cząstek popiołu na powierzchni cząstki zasadniczej. Natomiast cząstki powstałe ze spalania biomasy są przede wszystkim aglomeratami powstałymi z mniejszych cząstek.

Różnice te są również wyraźne na zdjęciach SEM przedstawionych na rys. 6.8 oraz 6.9. O ile cząstki popiołu lotnego powstałego ze spalania węgla brunatnego stanowią pojedyncze indywidua (rys. 6.8), to cząstki powstałe ze spalania wierzby (rys 6.9) składają się z aglomeratów nanocząstek.

6.5 Analiza specjacyjna paliw

Metodę analizy specjacyjnej wykorzystaną w pracy zaprezentował po raz pierwszy Benson [3] w 1985 r. Posłużył się do określania sposobu związania pierwiastków w niskojakościowych węglach. Natomiast Baxter [2] w 1994 r. jako pierwszy dostosował tę metodę dla oznaczania biomasy. Metodę analizy specjacyjnej na przestrzeni ostatnich lat dopracowywano w Akademii Åbo (Finlandia). W pracy zastosowano procedurę analizy specjacyjnej w formie zaproponowanej przez Skrifvars i Zevenhoven [50, 60-65].

Wyniki analizy specjacyjnej, obejmującej najważniejsze pierwiastki mające udział w formowaniu popiołów, do których zaliczono: Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg, P, Na, K, S, Cl, przedstawiono w formie tabelarycznej (tablica 6.8). Podano stosunek wagowy (mg/kg suchej masy paliwa) poszczególnych pierwiastków, wymytych kolejnymi rozpuszczalnikami. Podano również, dla celów porównawczych, wyniki analizy zawartości w/w pierwiastków, przeprowadzonej w paliwie nie poddanym specjacji.

Uwzględniając niekorzystny wpływ pierwiastków śladowych (w tym jonów metali ciężkich) na zdrowie człowieka, zdecydowano, że uzasadnione będzie określenie ich zawartości w badanych paliwach. Do analizy wyselekcjonowano następujące pierwiastki śladowe: As, Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl, V, Zn.

Wyniki analizy zawartości pierwiastków śladowych w wierzbie, węgla kamiennym i brunatnym przedstawiono w tablicy 6.9.

Tablica 6.8 Analiza specyjacyjna podstawowych pierwiastków, zawartych w wierzbie, węgla brunatnym i węgla kamiennym

Wierzba											
Zawartość pierwiastka w:	Si	Al	Fe	Ti	Ca	Mg	P	Na	K	S	Cl
	[mg / kg suchego paliwa]										
Paliwie nie poddanym specjacji	25,70	7,41	21,00	0,60	2930,00	492,00	837,00	46,70	2710,00	533,00	59,70
Roztworze wodnym	0,90	0,52	0,33	0,01	305,22	155,83	409,53	14,94	2227,94	154,54	75,98
Roztworze CH ₃ COONH ₄	2,63	0,21	0,62	0,01	1415,40	331,49	62,09	8,52	889,23	21,31	0,00
Roztworze HCl	3,69	4,18	19,21	0,05	1522,36	17,88	257,63	0,00	28,30	65,97	0,00
Nierozpuszczalnej pozostałości	15,05	4,82	5,38	0,42	31,16	9,31	31,16	1,04	3,49	308,78	0,00
Węgiel brunatny											
Zawartość pierwiastka w:	Si	Al	Fe	Ti	Ca	Mg	P	Na	K	S	Cl
	[mg / kg suchego paliwa]										
Paliwie nie poddanym specjacji	17300,00	13600,00	2720,00	779,00	4690,00	2730,00	118,00	4540,00	1140,00	6050,00	47,90
Roztworze wodnym	57,81	67,73	20,75	0,19	114,21	78,50	4,11	2153,87	62,92	1468,03	56,81
Roztworze CH ₃ COONH ₄	10,86	2,28	1,97	0,10	3483,40	2124,96	0,00	2325,10	142,23	11,84	0,00
Roztworze HCl	364,05	1285,38	1061,08	36,40	674,61	134,92	46,24	29,33	15,20	70,91	0,00
Nierozpuszczalnej pozostałości	8928,26	5397,91	407,10	384,16	63,89	90,10	19,66	46,77	517,68	4136,49	0,00
Węgiel kamienny											
Zawartość pierwiastka w:	Si	Al	Fe	Ti	Ca	Mg	P	Na	K	S	Cl
	[mg / kg suchego paliwa]										
Paliwie nie poddanym specjacji	28500,00	16100,00	7610,00	803,00	5700,00	3250,00	221,00	1170,00	2930,00	5780,00	469,00
Roztworze wodnym	8,59	3,83	10,09	0,01	105,51	38,25	0,27	422,64	37,95	116,15	308,50
Roztworze CH ₃ COONH ₄	10,40	0,54	3,21	8,94	1662,44	662,01	0,00	116,84	52,37	15,98	0,00
Roztworze HCl	2971,92	1143,20	4497,51	8,24	2971,92	1751,45	139,68	62,01	164,25	36,46	0,00
Nierozpuszczalnej pozostałości	25509,09	14952,43	3099,19	785,81	960,13	798,29	81,05	568,51	2675,43	5611,41	160,5

Tablica 6.9 Zawartość pierwiastków śladowych w paliwach w stanie roboczym (nie poddanych specjacji)

Zawartość pierwiastka w:	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Tl	V	Zn
	[mg / kg suchego paliwa]												
Wierzba	0,00	5,70	0,05	0,19	4,05	0,00	17,80	0,15	0,33	0,00	0,00	0,00	188,00
Węgiel brunatny	3,94	0,00	4,46	11,80	8,78	0,14	66,60	10,00	3,82	1,06	0,00	18,80	5,04
Węgiel kamienny	1,33	0,05	7,78	22,00	27,80	0,00	115,0	20,90	14,00	2,15	0,35	29,70	26,20

Wykazano, że zawartość pierwiastków oznaczonych w poszczególnych paliwach najmniejsza była w wierzbie energetycznej, natomiast największa – w węglu kamiennym (tablica 6.8). Ponieważ oznaczane pierwiastki stanowiły przede wszystkim składniki popiołów, takie wyniki należy uznać za spodziewane, jako że popiół stanowi 1,12% masy wierzby, podczas gdy jego zawartość w węglu brunatnym wynosi 22,16 %, a w węglu kamiennym – 28,00 %.

Analiza specyjalna wierzby energetycznej wykazała, iż najważniejszymi pierwiastkami, mającymi przypuszczalnie największy udział w formowaniu popiołu lotnego były wapń - 2930 mg/kg suchego paliwa, oraz potas - 2710 mg/kg suchego paliwa (tablica 6.8). Wymycie większości potasu za pomocą wody zdemineralizowanej (70,7% zawartości tego pierwiastka w paliwie) sugeruje jego związanie w paliwie w postaci łatwo wymywanych soli potasu. Wapń występował zarówno w łatwo rozpuszczalnej frakcji (9,3% uległo wymyciu wodą, a 43,2% octanem amonu), jak i w postaci trudniej rozpuszczalnych związków (46,5% wapnia wymyto roztworem kwasu solnego). Uważa się, że świadczy to o obecności trudno rozpuszczalnego szczawianu wapnia CaC_2O_4 , występującego w korze wierzby [60].

W wierzbie znaczący był również udział fosforu (837 mg/kg suchego paliwa), siarki (533 mg/kg suchego paliwa) oraz magnezu (492 mg/kg suchego paliwa) – tablica 6.8. Siarka związana była przede wszystkim w związkach dających suchą pozostałość (56% siarki zawartej w paliwie). Ponieważ równocześnie stwierdzono istotną (1522 mg/kg suchego paliwa) zawartość nierozpuszczalnego wapnia, można wnioskować o związaniu siarki zawartej w wierzbie, w postaci nierozpuszczalnego siarczanu wapnia – CaSO_4 .

Ponadto, zaobserwowano niską zawartość krzemu, glinu i żelaza w wierzbie (poniżej 30 mg/kg suchego paliwa). Pierwiastki te mogą być obecne w biomacie w postaci piasku i ziemi, dostającej się do biomasy podczas procesu jej zbioru i transportu. Ich brak świadczy o czystości próbki paliwa poddanej badaniom.

W porównaniu z wierzwą, węgiel brunatny zawierał większe ilości oznaczonych pierwiastków (tablica 6.8). Dominującymi pierwiastkami były krzem (17300 mg/kg suchego paliwa), oraz glin (13600 mg/kg suchego paliwa). Pierwiastki te były trudno rozpuszczalne (3,8 % Si oraz 18,6 % Al rozpuściło się w roztworze HCl), bądź też nierozpuszczalne w ogóle (95,3 % Si oraz 80,0 % Al znalazło się w nierozpuszczalnej pozostałości). Węgiel brunatny zawierał większą ilość wapnia niż wierzba (4690 mg/kg suchego paliwa), przy czym ilość wapnia zawartego w węglu brunatnym i rozpuszczona w roztworze HCl, była zdecydowanie mniejsza niż w przypadku wierzby i wynosiła 15,5% jego całkowitej zawartości. Należy wnioskować zatem, że w węglu brunatnym występuje mniejsza ilość trudno rozpuszczalnych związków wapnia. Większość wapnia zawartego w węglu brunatnym (80,3%) uległa wymyciu roztworem octanu amonu.

Podczas gdy zawarte w wierzbie potas i siarka występowały we frakcji łatwo rozpuszczalnej, w węglu brunatnym pozostały one głównie w nierozpuszczalnej pozostałości. Wskazuje to na obecność tych pierwiastków w postaci związków mineralnych. Jednocześnie pewna ilość łatwo rozpuszczalnej siarki w węglu brunatnym, wraz z obecnością łatwo rozpuszczalnego sodu, można zinterpretować jako zawartość siarczanu sodu Na_2SO_4 .

Największą masę pierwiastków, będących podstawowymi składnikami popiołów, oznaczono w węglu kamiennym. Stwierdzono, że pierwiastki oznaczone w eksperymencie specjacji dla węgla kamiennego występowały przede wszystkim we frakcji słabo rozpuszczalnej, bądź nie rozpuszczalnej.

W porównaniu z wierzwą węgiel kamienny zawierał dużą ilość pierwiastków rozpuszczalnych w roztworze HCl, bądź nie rozpuszczalnych w ogóle (Si, Al, Fe). W porównaniu z wierzwą oraz węglem brunatnym, węgiel kamienny zawiera więcej związków mineralnych, nie rozpuszczalnych w żadnym z odczynników. Również wapń, magnez oraz siarka obecne w węglu kamiennym, związane były przede wszystkim w nierozpuszczalnych

związkach. Jedynie pewna ilość sodu (34%) uległa rozpuszczeniu w wodzie zdemineralizowanej. We wszystkich trzech paliwach zawarty chlor był łatwo rozpuszczalny i przeszedł do roztworu wodnego, wskazując na obecność łatwo rozpuszczalnych chlorków.

7. WNIOSKI

Przeprowadzone w pracy badania oraz analiza ich wyników, pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Emisja cząstek $PM_{2,5}$ oraz PM_{10} w funkcji ich stężenia masowego w strumieniu gazów odlotowych, podczas spalania biomasy w warunkach cyrkulacyjnej warstwy fluidalnej była niższa, niż w przypadku spalania paliw kopalnych.
2. Stopień przechodzenia popiołu zawartego w paliwach, na popiół lotny $PM_{2,5}$ oraz PM_{10} był dziesięciokrotnie większy w paliwach powstałych na bazie biomasy, w porównaniu do paliw kopalnych. Nie powoduje to jednakże wyższej emisji tych mikrocząstek do atmosfery, ze względu na znaczne różnice ilości popiołu zawartego w biomasie i paliwach kopalnych.
3. Emisja cząstek $PM_{2,5}$ oraz PM_{10} w odniesieniu do wyprodukowanej, jednostkowej ilości energii jest porównywalna, dla paliw takich jak wierzba energetyczna, słoma żytnia, węgiel kamienny oraz węgiel brunatny. Obniżenie emisji cząstek $PM_{2,5}$ oraz PM_{10} było możliwe, przy zastosowaniu jako paliwa zrębków sosny zwyczajnej.
4. Cząstki $PM_{2,5}$ oraz PM_{10} powstałe w procesie fluidalnego spalania biomasy składały się przede wszystkim z wapnia, i w mniejszym stopniu z potasu. Cząstki powstałe w procesie fluidalnego spalania węgla brunatnego oraz węgla kamiennego składały się z przede wszystkim z krzemu oraz glinu.
5. Potwierdzono istnienie zależności, której istotą jest zmiana zawartości najistotniejszego pierwiastka w składzie chemicznym cząstek $PM_{2,5}$ oraz PM_{10} powstałych w procesie fluidalnego spalania biomasy. W cząstkach o rozmiarach poniżej 1 μm dominującym pierwiastkiem był potas, podczas gdy wraz ze zwiększaniem się rozmiarów zewnętrznych cząstki, obserwowano przyrost zawartości wapnia. W cząstkach o rozmiarach kilku μm i większych, dominującym pierwiastkiem był wapń.
6. Cząstki powstałe ze spalania biomasy były przede wszystkim aglomeratami powstałymi z mniejszych cząstek.
7. Biomasa zawierała zazwyczaj mniejszy udział masowy pierwiastków śladowych, w porównaniu do węgla kamiennego oraz brunatnego. Jedynie w przypadku kadmu i cynku, stężenia tych pierwiastków były większe w biomasie.
8. Pierwiastki dominujące w składzie chemicznym cząstek $PM_{2,5}$ oraz PM_{10} powstałych w procesie fluidalnego spalania biomasy, były związane w paliwie w postaci łatwo wymywanych związków chemicznych, podczas gdy pierwiastki dominujące w składzie paliw kopalnych związane były w postaci trudno wymywanych związków, bądź też tworzyły nierozpuszczalną pozostałość.