



Politechnika
Śląska

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Katedra Maszyn i Urządzeń Energetycznych



Badania wybranych właściwości paliw w celu wypełnienia założeń gospodarki obiegu zamkniętego

Dyscyplina
Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka

Praca doktorska
Mgr inż. Joanna WNOROWSKA

Promotor
Dr hab. inż. Sylwester KALISZ, prof. PŚ

Gliwice, 2022

*Składam serdeczne podziękowania Promotorowi
dr hab. inż. Sylwestrowi Kaliszowi, prof. PŚ,
a także pracownikom
Katedry Maszyn i Urządzeń Energetycznych,
Katedry Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych oraz
Katedry Inżynierii Chemicznej i Projektowania Procesowego
Politechniki Śląskiej,
którzy przyczynili się do realizacji niniejszej pracy doktorskiej.*

Badania przedstawione w niniejszej pracy wykonano ze wsparciem projektów badawczych:

- „Optymalizacja procesu spalania i waloryzacja ubocznych produktów spalania dla wypełnienia założeń gospodarki o obiegu zamkniętym, UPS-Plus” (www.ccf.polsl.pl) finansowanym przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej w programie TEAM-TECH Core Facility (POIR.04.04.00-00-31B4/17-00);
- „Zaawansowana obróbka wstępna i charakteryzacja biomasy dla efektywnej produkcji energii elektrycznej i ciepła, BioEffGen” finansowanym przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach polsko-niemieckiej współpracy na rzecz zrównoważonego rozwoju (STAIR/3/2016).

SPIS TREŚCI

SPIS OZNACZEŃ.....	9
STRESZCZENIE	13
SUMMARY	13
1. WPROWADZENIE.....	15
1.1. Zasady Gospodarki Obiegu Zamkniętego (GOZ) w aspekcie ubocznych produktów spalania (UPS)	17
1.2. Rola paliw stałych w Gospodarce Obiegu Zamkniętego (GOZ)	21
1.2.1. Problemy eksploatacyjne podczas spalania paliw stałych niskiej jakości ...	24
2. OPIS STANU BADAŃ.....	25
2.1. Produkcja peletu z paliw biomasowych.....	26
2.1.1. Rozkład wielkości cząstek wewnątrz peletu	27
2.1.2. Wpływ zawartości wilgoci przed procesem peletyzacji na produkt końcowy	27
2.2. Analiza termogravimetryczna paliw stałych.....	28
2.2.1. Parametry TG oraz DSC	34
2.2.2. Modele kinetyczne: metody Kissingera oraz Ozawy	37
2.3. Procesy korozji powierzchni ogrzewalnych komór paleniskowych.....	39
2.3.1. Wpływ dodatków paliwowych.....	40
2.4. Gospodarka Obiegu Zamkniętego odpadów z pojazdów wycofanych z eksploatacji	45
2.4.1. Termiczna konwersja paliw alternatywnych.....	47
2.4.2. Mechanizm odparowania i kinetyka konwersji metali ciężkich oraz ich chlorków podczas obróbki cieplnej.....	49
2.4.3. Metody badania wymywalności.....	53
3. CEL, ZAKRES I TEZY PRACY	59
3.1. Cel pracy	59
3.2. Zakres pracy	59
3.3. Tezy pracy	60
4. METODOLOGIA PROWADZENIA BADAŃ	61
4.1. Badania struktury wewnętrznej peletów z addytywem oraz wpływu zawartości wilgoci przed procesem peletyzacji na produkt końcowy	61
4.1.1. Materiał do badań oraz przygotowanie próbek	61
4.1.2. Opis eksperymentu	62
4.2. Termogravimetryczna analiza paliw z dodatkami	68
4.2.1. Materiał do badań oraz przygotowanie próbek	68
4.2.2. Opis eksperymentu	72
4.3. Badania interakcji paliwowych dodatków glinokrzemianowych z KCl.....	75
4.3.1. Materiał do badań oraz sposób przygotowania próbek.....	75
4.3.2. Metodologia eksperymentu	79
4.4. Retencja metali ciężkich	84
4.4.1. Materiał do badań oraz przygotowanie próbek	84
4.4.2. Metodologia eksperymentu	88
5. WYNIKI BADAŃ.....	91
5.1. Badania struktury wewnętrznej peletów z addytywem oraz wpływu zawartości wilgoci przed procesem peletyzacji na produkt końcowy	91
5.1.1. Badania struktury wewnętrznej peletów z addytywem.....	91
5.1.2. Badania wpływu zawartości wilgoci przed procesem peletowania na produkt końcowy	93
5.1.3. Wnioski	99

5.2.	Termograwimetryczna analiza paliw z dodatkami.....	100
5.2.1.	Analiza termiczna	100
5.2.2.	Analiza kinetyczna.....	111
5.2.3.	Wnioski.....	116
5.3.	Badania wpływu glinokrzemianowych dodatków paliwowych na rozkład KCl....	118
5.3.1.	Etap 1 - Analiza termograwimetryczna	118
5.3.2.	Etap 2 - Badania przy wykorzystaniu pieca laboratoryjnego oraz analiza mikroskopowa próbek SEM-EDS	126
5.3.3.	Etap 3 - Badania w skali półtechnicznej.....	149
5.3.4.	Wnioski.....	154
5.4.	Retencja metali ciężkich.....	156
5.4.1.	Etap 1 – Termiczna konwersja	156
5.4.2.	Etap 2 – Analiza wymywalności	164
5.4.3.	Wnioski.....	168
6.	WNIOSKI KOŃCOWE	170
	SPIS TABEL.....	173
	SPIS ILUSTRACJI	174
	LITERATURA.....	178

SPIS OZNACZEŃ

Ogólne oznaczenia

a	stan analityczny;
A	zawartość popiołu, %;
BZ	biomasa zielna;
C	zawartość węgla pierwiastkowego, %;
Cl	zawartość chloru, %;
d	stan suchy;
DM	miskantus,
DS	słoma zbożowa (z obszaru Niemiec);
GOZ	Gospodarka Obiegu Zamkniętego;
H	glinokrzemianowy dodatek paliwowy - haloizyt;
H	zawartość wodoru, %;
HCV	ciepło spalania, MJ/kg;
K	glinokrzemianowy dodatek paliwowy - kaolin;
K	zawartość potasu, %;
LCV	wartość opałowa, MJ/kg;
N	zawartość azotu, %;
Na	zawartość sodu, %;
O	zawartość tlenu, %;
r	stan roboczy;
RDF	paliwo alternatywne (z ang. Refuse Derived Fuel);
S	zawartość siarki, %;
SP-K	słoma pszenno -żytnia (z obszaru Polski);
UPS	Uboczne Produkty Spalania;
V	zawartość części lotnych, %;
W	zawartość wilgoci, %;
WS	węgiel.

Oznaczenia związane z produkcją peletu z paliw biomasowych (Podrozdziały 2.1, 4.1, 5.1)

DU	wytrzymałość mechaniczna, %;
m _A	masa peletów po teście, g;
m _E	masa peletów przed testem, g.

**Oznaczenia związane z analizą termogravimetryczną paliw stałych
(Podrozdziały 2.2, 4.2, 5.2)**

A	współczynnik przedwykładniczy, 1/s;
D_f	wskaźnik wypalenia, $\%/min^{-4}$;
D_i	wskaźnik zapłonu, $\%/min^3$;
DSC	różnicowa kalorymetria skaningowa (z ang. Differential Scanning Calorimetry);
DTA	termiczna analiza różnicowa (z ang. Differential Thermal Analysis);
DTG	termogravimetria różnicowa (z ang. Derivative Thermogravimetry);
DTG_{max}	maksymalna szybkość ubytku masy, $\%/min$;
DTG_{mean}	średnia szybkość spalania, $\%/min$;
E_a	energia aktywacji, kJ/mol;
H_f	wskaźnik spalania, $^{\circ}C$;
k	stała szybkości, 1/s;
R	stała gazowa, 8,314 J/(mol K);
S	wskaźnik spalania, $\%/(min^{-2}\cdot^{\circ}C^{-3})$;
T	temperatura, K;
t_f	czas, w którym następuje wypalenie, min;
T_f	temperatura, w której następuje wypalenie, $^{\circ}C$;
TG (TGA)	termogravimetria (z ang. Thermogravimetry);
t_i	czas, w którym następuje zapłon, min;
T_i	temperatura, w której następuje zapłon, $^{\circ}C$;
TMA	analiza termomechaniczna (z ang. Thermomechanical Analysis);
t_p	czas występowania DTG_{max} , min;
T_p	temperatura dla DTG_{max} , $^{\circ}C$;
T_p	temperatura piku, K;
β	szybkość nagrzewania, K/min;
$\Delta t_{1/2}$	zakres czasu dla $DTG / DTA_{max} = 0,5$, min;
$\Delta T_{1/2}$	zakres temperatur dla $DTG / DTA_{max} = 0,5$, $^{\circ}C$.

**Oznaczenia związane z procesami korozji powierzchni ogrzewalnych komór
paleniskowych
(Podrozdziały 2.3, 4.3, 5.3)**

\dot{B}	strumień paliwa, kg/h;
\dot{m}_{dep}	strumień osadu zebranego na sondzie, kg/h;
DR	szybkość osadzania, $g/(m^2min)$;

F_p	powierzchnia osadzania sondy, m^2 ;
F_r	pole przekroju reaktora, m^2 ;
i	wielokrotność stosunku stechiometrycznego (0,5; 1,0; 2,0; 6,0), -;
m_1	masa pustego naczynka, g;
m_2	masa naczynka z badaną próbką, g;
M_{2KCl}	masa molowa 2KCl, g/mol;
m_3	masa naczynka z pozostałością po termicznym przekształcaniu, g;
m_{dep}	masa osadu zgromadzonego na sondzie, g;
$M_{Dodatek}$	masa molowa dodatku (H lub K), g/mol;
PKB	Pyłowa Komora Badawcza;
SR_i	stosunek stechiometryczny, -;
Δg	ilość substancji odparowanej po termicznym przekształceniu, %;
Δm^a	pozostałość po termicznym przekształceniu (w próbce analitycznej), %;
Δm^d	pozostałość po termicznym przekształceniu przeliczona na substancję suchą, %;
η	skuteczność osadzania, %;
τ	czas ekspozycji sondy, min.

Oznaczenia związane z Gospodarką Obiegu Zamkniętego odpadów z pojazdów wycofanych z eksploatacji (Podrozdziały 2.4, 4.4, 5.4)

A	uwalniana ilość składnika przy $L/S = 2$ lub $L/S = 10$, mg/kg;
As	zawartość arsenu, mg/kg lub mg/dm^3 ;
ASR	pozostałości z rozdrabniaczy samochodowych (ang. Automotive Shredder Residue);
C	stężenie poszczególnego składnika w odcieku, mg/kg;
Cd	stężenie kadmu, mg/kg lub mg/dm^3 ;
Co	stężenie kobaltu, mg/kg lub mg/dm^3 ;
Cr	stężenie chromu, mg/kg lub mg/dm^3 ;
Cu	stężenie miedzi, mg/kg lub mg/dm^3 ;
Hg	stężenie rtęci, mg/kg lub mg/dm^3 ;
HM	stężenie metali ciężkich w próbce surowej, mg/kg;
$HM_{Dodatek}$	stężenie metali ciężkich w próbce z dodatkiem paliwowym, mg/kg;
L	objętość użytej cieczy wymywającej, l;
MC	stosunek wilgotności, %;
M_D	sucha masa próbki analitycznej, kg;
Mn	zawartość manganu, mg/kg lub mg/dm^3 ;
Ni	zawartość niklu, mg/kg lub mg/dm^3 ;

Pb	zawartość ołowiu, mg/kg lub mg/dm ³ ;
R	współczynnik retencji metali ciężkich, %;
Sb	zawartość antymonu, mg/kg lub mg/dm ³ ;
V	zawartość wanadu, mg/kg lub mg/dm ³ ;
Zn	zawartość cynku, mg/kg lub mg/dm ³ .

STRESZCZENIE

W niniejszej pracy doktorskiej podjęto tematykę określenia wybranych właściwości paliw stałych w celu wypełnienia założeń idei Gospodarki Obiegu Zamkniętego (GOZ). W pierwszej części omówiono zasady GOZ w aspekcie przygotowania paliw i późniejszego wykorzystania ubocznych produktów spalania. Zwrócono uwagę na problemy eksploatacyjne podczas spalania paliw stałych niskiej jakości. Opisano możliwości produkcji peletu oraz istotne parametry wpływające na jakość produktów końcowych procesu peletyzacji. Dodatkowo podjęto tematykę analizy termograwimetrycznej paliw stałych oraz omówiono procesy korozji powierzchni ogrzewalnych komór paleniskowych. Skupiono się także na roli GOZ dla odpadów pochodzących z pojazdów wycofanych z eksploatacji. Ponadto podczas analizy teoretycznej wyżej wymienionych zagadnień zwrócono uwagę na rolę dodatków paliwowych.

W części eksperymentalnej pracy wykonano szereg badań w celu oceny wpływu glinokrzemianowych dodatków paliwowych (haloizyt i kaolin) na właściwości niskojakościowych paliw stałych. W pierwszej kolejności przeprowadzono badania struktury wewnętrznej peletów z addytywem (haloizyt) oraz wpływu zawartości wilgoci przed procesem peletyzacji na produkt końcowy. Następnie określono wartości parametrów kinetycznych rozkładu termicznego różnych rodzajów biomasy za pomocą analizy termograwimetrycznej. Określono wpływ szybkości nagrzewania oraz dodatku haloizytu na rozkład termiczny biomasy. Kolejną tematyką podjętą w pracy było określenie wpływu glinokrzemianowych dodatków paliwowych (haloizyt i kaolin) na rozkład KCl. Analizę próbek przeprowadzono w trzech etapach. Wykonano analizę termograwimetryczną, badania przy wykorzystaniu pieca laboratoryjnego oraz analizę mikroskopową próbek SEM-EDS, a także badania w skali półtechnicznej przy użyciu stanowiska Pyłowej Komory Badawczej (PKB). Przeprowadzono badania mające na celu określenie wpływu glinokrzemianowych dodatków paliwowych (haloizyt oraz kaolin) na retencję metali ciężkich podczas termicznej konwersji pozostałości z rozdrabniaczy samochodowych (ASR). Dodatkowo wykonano analizę wymywalności metali ciężkich z ubocznych produktów spalania powstałych podczas termicznej konwersji ASR.

Na podstawie przeprowadzonych badań określono słuszność zastosowania glinokrzemianowych dodatków paliwowych w celu eliminacji problemów eksploatacyjnych oraz środowiskowych podczas termicznej konwersji paliw stałych niskiej jakości. Ponadto potwierdzono możliwość stosowania modyfikowanych glinokrzemianowymi dodatkami paliw niskojakościowych w celu wypełnienia założeń Gospodarki Obiegu Zamkniętego (GOZ).

SUMMARY

This doctoral dissertation deals with the subject of determining selected properties of solid fuels to fulfill the assumptions of the Circular Economy (CE). The first part of the work discusses the principles of CE in terms of fuel preparation and combustion by-products. Operational problems during the combustion of low-quality solid fuels have been pointed out. Possibilities of pellet production and important parameters influencing the quality of end products of the pelletization process are described. Additionally, the subject of thermogravimetric analysis of solid fuels was taken up and the corrosion processes of heating surfaces of furnace chambers were discussed. The role of a circular economy for waste from end-of-life vehicles was also focused on. Moreover, during the theoretical analysis of the above-mentioned issues, attention was paid to the role of fuel additives.

In the experimental part of the work, several tests were carried out to assess the effect of aluminosilicate fuel additives (halloysite and kaolinite) on the properties of low-quality solid fuels. First, the internal structure of pellets with additive (halloysite) and the influence of moisture content before the pelletization process on the final product was investigated. Then, the kinetic parameters of thermal decomposition of various types of biomasses were determined using thermogravimetric analysis. The influence of the heating rate and the addition of halloysite on the thermal decomposition of biomass was determined. Another topic taken up in the work was to determine the effect of aluminosilicate fuel additives (halloysite and kaolinite) on the decomposition of KCl. Sample analysis was performed in three steps. Thermogravimetric analysis, tests using a laboratory furnace, and SEM-EDS microscopic analysis of samples, as well as tests on a semi-technical scale test stand using the Pulverized Fuel-Fired Vertical Combustion Chamber (PFC) were performed. Additionally, a study was conducted to determine the effect of aluminosilicate fuel additives (halloysite and kaolinite) on the retention of heavy metals during thermal conversion of Automotive Shredder Residue (ASR). Finally, an analysis of the leachability of heavy metals from combustion by-products formed during thermal conversion of ASR was performed.

Based on the conducted research, the rightness of the use of aluminosilicate fuel additives in order to eliminate operational and environmental problems during thermal conversion of low-quality solid fuels was determined. In addition, the possibility of using low-quality fuels modified with aluminosilicate additives in order to meet the assumptions of the Circular Economy was confirmed.

1. WPROWADZENIE

Ogólna definicja odpadów, w niniejszej pracy traktowanych jako paliwa, określa je jako substancje lub przedmioty, których wytwórca zamierza lub jest prawnie zobowiązany się pozbyć. Natomiast za gospodarowanie odpadami uważa się ich wytwarzanie, zbieranie, transport, przetwarzanie, unieszkodliwianie i inne działania z nimi związane [1-2].

Wyróżnia się dwa rodzaje gospodarki odpadami. Pierwsza z nich to gospodarka liniowa, polegająca na filozofii składającej się z trzech zadań: przyjmowania, użytkowania oraz pozbywania się odpadów (Rys. 1.1). Pierwszy etap tej gospodarki polega na pozyskiwaniu surowców. Następnie określone produkty są z nich wytwarzane w celu dystrybucji oraz konsumpcji. Pozostałości po zużyciu oraz sam produkt pod koniec cyklu życia mogą być między innymi gromadzone na wysypiskach śmieci lub spalane. Model ten opiera się na rozległym wykorzystaniu materiałów świeżych oraz oszczędzaniu pracy ludzkiej. Naturalną konsekwencją takiego postępowania jest ograniczanie ponownego wykorzystania produktu co wiąże się z gromadzeniem odpadów. Gospodarka liniowa przeważała do końca XX wieku, jednakże w nowym tysiącleciu obserwuje się stopniowe odchodzenie od takiego modelu gospodarowania na rzecz drugiego rodzaju gospodarki – Gospodarki Obiegu Zamkniętego (GOZ) [3-5].



Rys. 1.1 Schemat gospodarki liniowej [3-8]



Rys. 1.2 Porównanie gospodarki liniowej z gospodarką o obiegu zamkniętym (na podstawie [6])

Filozofią GOZ jest ponowne wykorzystanie, naprawa oraz recykling (Rys. 1.2). GOZ kładzie nacisk na wydłużenie cyklu życia produktu, tak aby poprzez jego użytkowanie uzyskać maksymalną wartość użytkową. Schemat GOZ przedstawiono na Rys. 1.3. Obrazuje on sposób postępowania od momentu pozyskania surowców, poprzez wtórne wykorzystanie aż do braku możliwości ponownego użycia, co skutkuje utylizacją. Im szerzej wykorzystuje się oraz przetwarza odpady, tym bardziej zbliża się do idei gospodarki o obiegu zamkniętym i jednocześnie sprzyja działaniom na rzecz ochrony środowiska [3-5].



Rys. 1.3 Schemat idei gospodarki o obiegu zamkniętym [3-8]

1.1. Zasady Gospodarki Obiegu Zamkniętego (GOZ) w aspekcie ubocznych produktów spalania (UPS)

Materiały, które wytwarzane są podczas procesu produkcji przemysłowej mogą zostać określone jako produkty (półprodukty) jeśli są one celem danego procesu produkcyjnego oraz stanowią produkty końcowe. W innym przypadku materiały te są uznawane za pozostałość procesu poprodukcyjnego. Ze względu na różnorodność sposobów wytwarzania oraz późniejszego użytkowania produktów i powstających substancji ubocznych mogą występować trudności w odróżnieniu produktów celowych od odpadów.

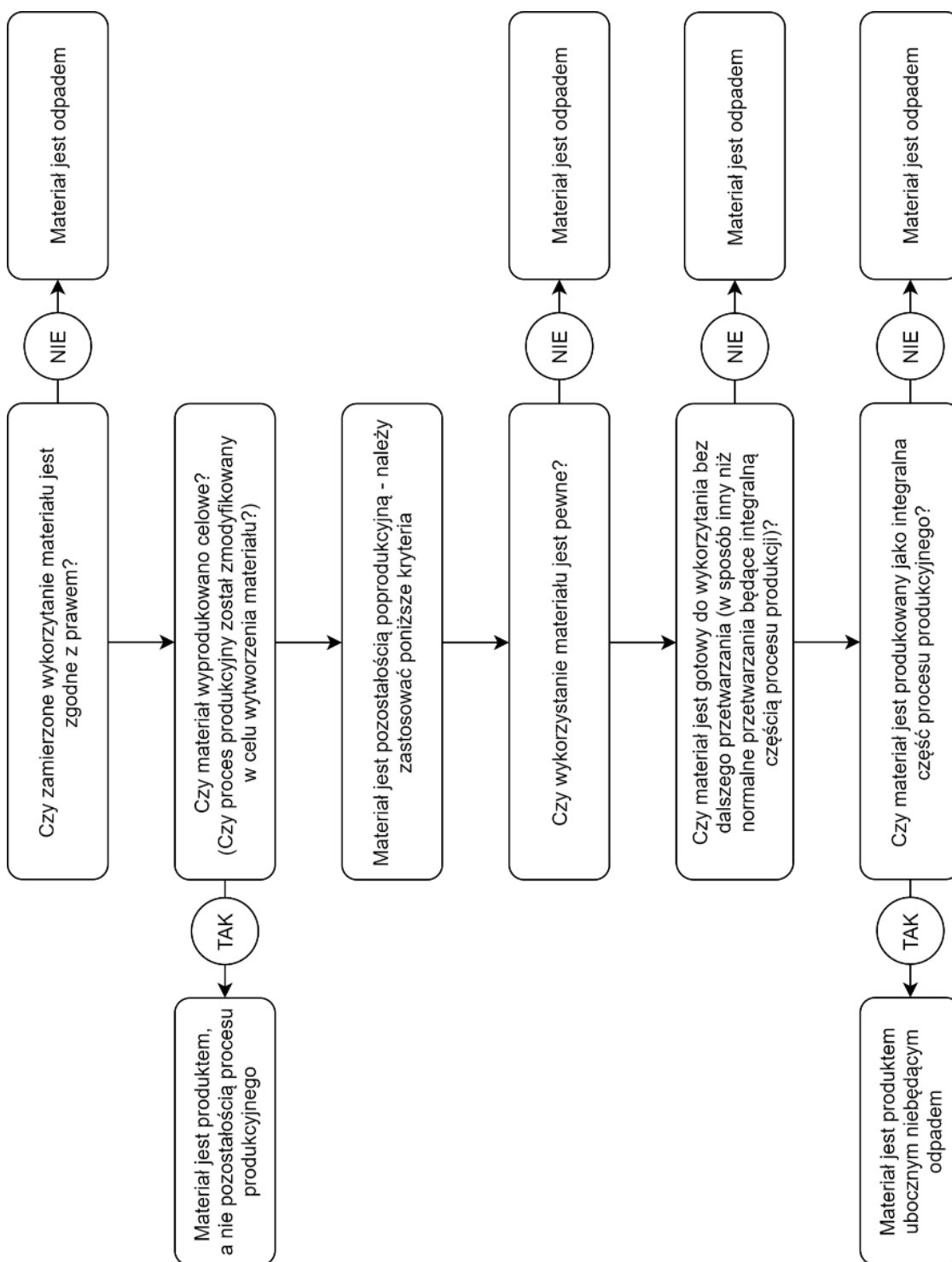
Odpady podlegają ścisłym uregulowaniom prawnym, których najważniejszym celem jest ochrona środowiska oraz ludzkiego zdrowia. Definicja odpadów zawarta w Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów brzmi następująco: „odpady oznaczają każdą substancję lub przedmiot, których posiadacz pozbywa się, zamierza się pozbyć, lub do których pozbycia został zobowiązany” [2, 9-10]. Aby ocenić, czy dana substancja lub przedmiot jest odpadem należy każdorazowo zastanowić się czy posiadacz nie znajduje lub nie będzie mógł znaleźć dla niej zastosowania zgodnie z jej pierwotnym przeznaczeniem (alternatywnie pozbywa się, zamierza się jej pozbyć lub jest

zobowiązany do pozbycia się jej np. ze względu na unieszkodliwienie konkretnych substancji) (Rys. 1.4).

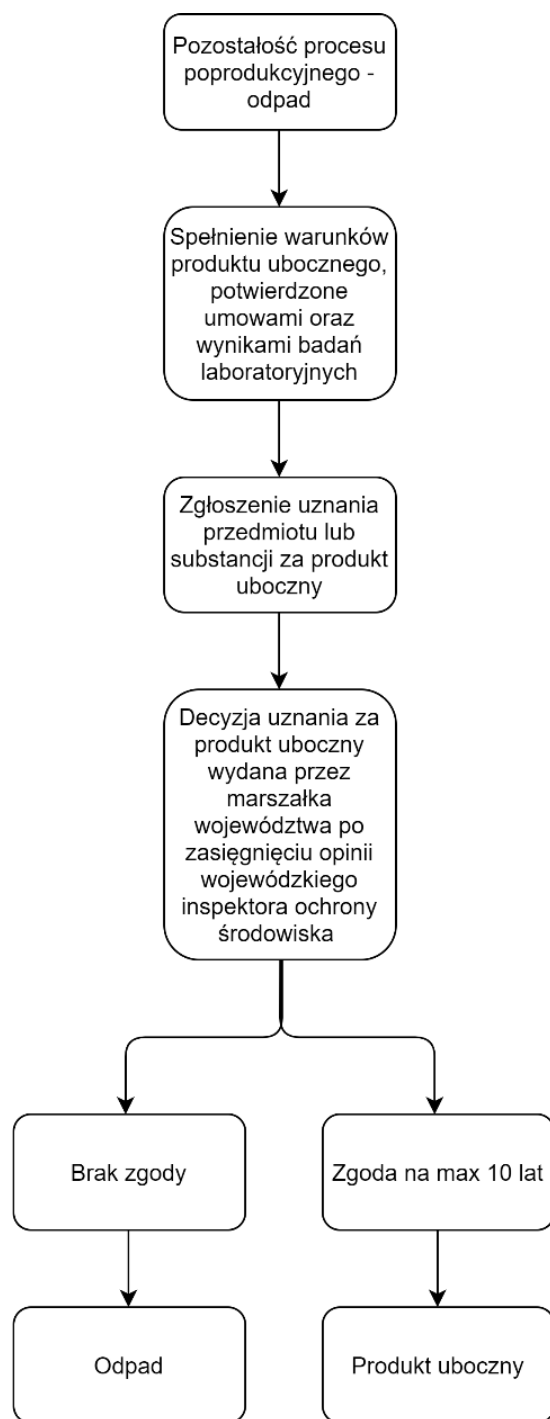
Powstające w wyniku procesu substancje/przedmioty, które nie są podstawowym celem produkcji, mogą nie być uznane za odpad tylko za produkt uboczny. Jednakże, aby taka sytuacja miała miejsce, należy łącznie spełnić poniżej przedstawione warunki [1, 9]:

- substancje lub przedmioty, które nie są podstawowym celem produkcji muszą mieć zapewnione ewidentne dalsze zastosowanie;
- substancje lub przedmioty nie mogą być dalej przetwarzane, dopuszczalne jest tylko zastosowanie normalnej praktyki przemysłowej;
- produkcja substancji lub przedmiotów, które mogą zostać uznane za produkt uboczny jest nierozłączną częścią podstawowego procesu produkcyjnego;
- spełnione są aspekty prawne dotyczące oddziaływania na środowisko oraz ludzi.

Zgodnie z Ustawą z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach [1] osoba, która jest posiadaczem danych substancji lub przedmiotów, które mają możliwość być uznane za produkt uboczny, jest zobowiązana do przedłożenia odpowiednich dokumentów do odpowiedniego urzędu marszałkowskiego danego województwa. Po złożeniu zgłoszenia, marszałek województwa podejmuje decyzję o przyznaniu zgody na uznanie za produkt uboczny. Swoją decyzję podejmuje w porozumieniu z wojewódzkim inspektorem ochrony środowiska. Pozytywna decyzja jest przyznawana na okres nie dłuższy niż 10 lat (Rys. 1.5) [1].



Rys. 1.4 Schemat stosowany przy podejmowaniu decyzji o uznaniu odpadu za produkt uboczny [11]



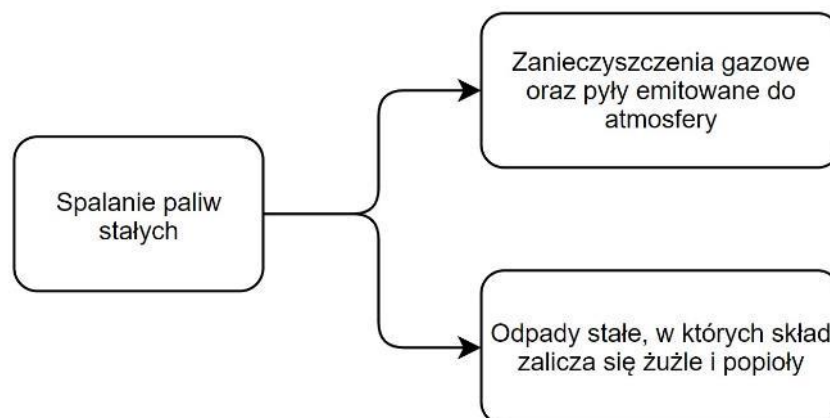
Rys. 1.5 Schemat uznania substancji / przedmiotu za produkt uboczny [11]

W dotychczasowej praktyce za produkty uboczne najczęściej uznawano substancje lub przedmioty pochodzące z branży budowlanej, energetycznej lub rolniczej. Zakwalifikowano do nich trociny i ścinki, z których produkowane są płyty drewnopochodne w meblarstwie lub pelet/brykiet w ciepłownictwie. Dodatkowo, za produkty uboczne uznano także mieszanki popiołowo-żużłowe, które wykorzystywane są do utwardzania terenów lub jako wypełniacz ceramiki budowlanej.

1.2. Rola paliw stałych w Gospodarce Obiegu Zamkniętego (GOZ)

Generalnie paliwa stałe można podzielić na konwencjonalne oraz alternatywne źródła energii. Do pierwszego typu zalicza się głównie węgiel kamienny oraz brunatny. W miarę rosnącego zapotrzebowania na energię, zmniejszania zasobów paliw kopalnych, a także ze względów ekologicznych i ekonomicznych zwiększa się zainteresowanie niekonwencjonalnymi (alternatywnymi) źródłami energii, np. biomasą, za którą uznaje się produkty, odpady oraz pozostałości z produkcji leśnej, przemysłu drzewnego, rolnictwa i przemysłu spożywczego oraz rośliny specjalnie uprawiane w celu ich energetycznego wykorzystania. Jako paliwo alternatywne coraz częściej uznawany jest też RDF (z ang. Refuse Derived Fuel). Jest to frakcja odpadów posiadająca dużą wartość opałową (około 18 MJ/kg) oraz nie nadająca się do dalszego recyklingu. Zarówno biomasa jak i RDF mogą być uznane w przyszłości za najbardziej powszechne energetycznie paliwa stałe ze względu na swoje właściwości oraz możliwość efektywnego zawrócenia do cyklu technologiczno-użytkowego według zasady 3R (reduce, reuse, recycle) [17-22].

Podczas spalania paliw stałych (np. węgiel kamienny, węgiel brunatny, biomasa, RDF) powstają dwa typy zanieczyszczeń. Pierwsze z nich to zanieczyszczenia gazowe oraz pyły emitowane do atmosfery (Rys. 1.6). Można do nich zaliczyć między innymi: SO_x , H_2S , NO_x , HCl, CO czy CO_2 (Rys. 1.7). Zawarte w spalinach pyły dodatkowo mogą zawierać metale ciężkie (np. As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, V, Zn). Oprócz wyżej wymienionych zanieczyszczeń powstają także odpady stałe takie jak żużle czy popioły, które także mogą zawierać wiele szkodliwych związków (np. metale ciężkie).

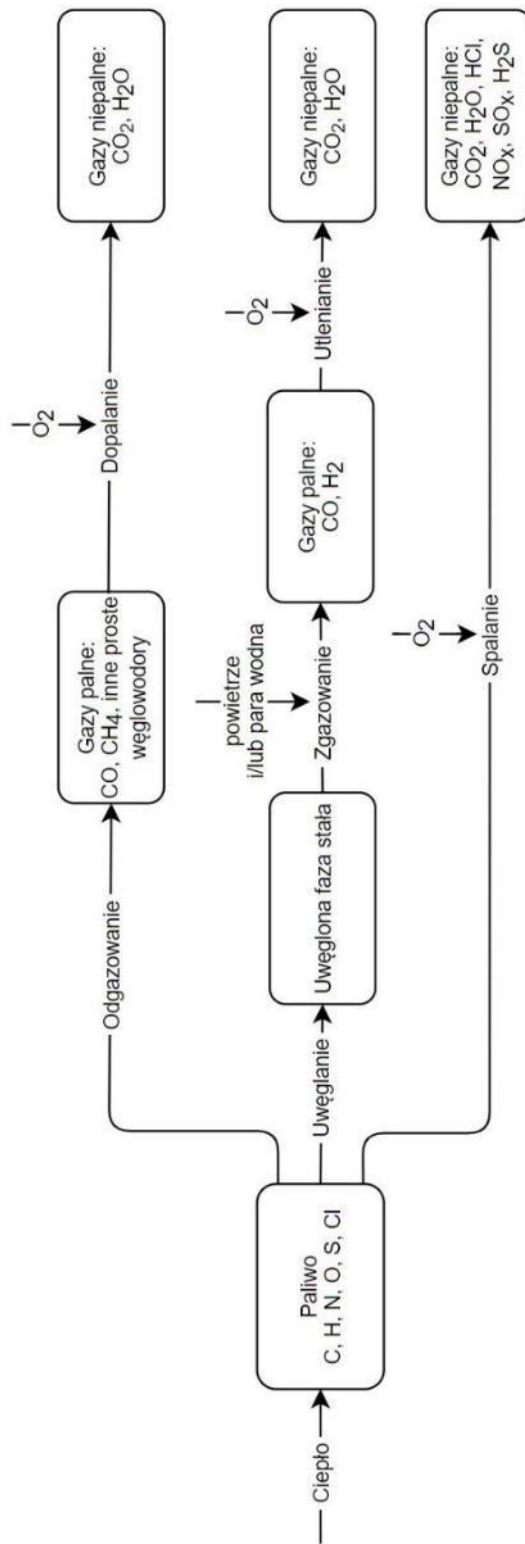


Rys. 1.6 Uproszczony schemat zanieczyszczeń powstających podczas spalania paliw stałych

Analizując wpływ gospodarki paliwami stałymi niskiej jakości na środowisko należy skupić się na oddziaływaniu na powietrze, wody powierzchniowe i podziemne, glebę, ludzi, rośliny i zwierzęta oraz krajobraz. Aby powstało jak najmniej zanieczyszczeń gazowych należy spełnić odpowiednie warunki prowadzenia procesu spalania. Między innymi należy zadbać o nieprzekroczenie dopuszczalnych stężeń zanieczyszczeń występujących w gazach odlotowych (spalanie niskoemisyjne). Możliwe poziomy zanieczyszczeń emitowanych do powietrza zostały określone w rozporządzeniu Ministra Środowiska [23]. Ponadto, dla niektórych instalacji, oprócz wyżej wymienionych zanieczyszczeń, należy monitorować emisje metali ciężkich, które znacząco mogą wpłynąć na środowisko.

Podczas spalania paliw niskiej jakości produkowane są także znaczne ilości odpadów stałych. Ich ilość bezpośrednio zależy od zawartości części mineralnej w paliwie (oraz ewentualnych domieszek materiałów trzecich, np. metali żelaznych lub nieżelaznych) natomiast rodzaj odpadów związany jest z technologią spalania oraz oczyszczania spalin. Powstające popioły i żużle, pyły a także różnego rodzaju produkty oczyszczania spalin kwalifikuje się jako odpady inne niż niebezpieczne lub niebezpieczne (kwalifikacja ze względu na występowanie substancji szkodliwych). W większości przypadków odpady te są składowane na specjalnie przystosowanych do tego terenach. Coraz częściej (głównie żużle i popioły) są też wykorzystywane gospodarczo.

Zgodnie z obowiązującym w 2020 roku katalogiem odpadów, zanieczyszczenia powstające podczas spalania biomasy oraz RDF można zaliczyć do następujących kategorii: 10 – „Odpady z procesów termicznych”, a w szczególności do 10 01 – „Odpady z elektrowni i innych zakładów energetycznego spalania paliw (z wyłączeniem grupy 19)”. Dodatkowo zanieczyszczenia te zaliczyć do grupy 19 – „Odpady z instalacji i urządzeń służących zagospodarowaniu odpadów; z oczyszczalni ścieków oraz z uzdatniania wody pitnej i wody do celów przemysłowych”, w tym o kodzie odpadu 19 01 – „Odpady ze spalarni odpadów; w tym z instalacji do pirolizy odpadów” [11].



Rys. 1.7 Uproszczony schemat powstawania zanieczyszczeń gazowych podczas spalania paliw stałych [24]

Obecnie obserwuje się coraz więcej popiołów powstających podczas spalania paliw stałych, co powoduje problemy z ich zagospodarowaniem poprzez składowanie oraz wymusza powstawanie coraz to nowszych metod ich ponownego wykorzystania. Zastosowanie odpowiedniej techniki ich dalszego użycia jest uwarunkowane ich składem chemicznym bezpośrednio związanym ze spalaniem paliwem.

W pracy [25] przedstawiono różne możliwości gospodarczego wykorzystania popiołów pochodzących ze spalania węgla kamiennych oraz biomasy. Autor proponuje jako obszary wykorzystania popiołów między innymi górnictwo, rolnictwo oraz budownictwo. Za najbardziej przyszłościowy w aspekcie gospodarki popiołami uznano sektor drogownictwa. Warunkowano to dużą ilością aktualnie prowadzonych inwestycji w tym sektorze. Jako jeden z przyszłościowych sposobów zagospodarowania popiołów przedstawiono tworzenie surowców lub półproduktów na ich podstawie. Dodatkowo autor zaznacza, że najważniejszym aspektem w zagospodarowaniu popiołów powinna być zasada zrównoważonego rozwoju, tak aby ich wykorzystanie spowodowało uzyskanie pozytywnych aspektów zarówno gospodarczych, ekonomicznych, jak i środowiskowych oraz społecznych.

Autorzy publikacji [26] przedstawili najważniejsze parametry oraz sposoby postępowania z popiołami podczas ich zagospodarowania. Skupiono się na wykorzystaniu popiołów w budownictwie oraz do zastosowania w sektorze rolniczym. Przedstawiono wytyczne do badań, przegląd oddziaływania na środowisko popiołów lotnych, postępowanie dla zastosowania popiołów lotnych do betonu oraz w drogownictwie. Dodatkowo przedstawiono właściwości popiołów oraz możliwości ich wykorzystania w rolnictwie. Ostatecznie wywnioskowano, że popioły ze spalania biomasy a także współspalania węgla z biomasą mogą być efektywnie zagospodarowywane w sektorach budownictwa oraz rolnictwa pod warunkiem ich każdorazowego oraz indywidualnego zbadania zgodnie z odpowiednimi normami.

W artykule [27] zaprezentowano kilka innowacyjnych metod immobilizacji popiołów i żużli pochodzących ze spalania odpadów. Głównie skupiono się na procesach geopolimeryzacji oraz składowaniu wytworzonych materiałów. Zaprezentowane wnioski przedstawiają zaproponowaną metodę jako skuteczną w procesie zagospodarowania popiołów i żużli zawierających metale ciężkie. Badania wykazały blisko 100 % skuteczność w przypadku Ba, Cd, Zn, Hg, Ni, Pb oraz 97 % dla Cr. Niestety zaproponowane metody wykazały niską efektywność immobilizacji As, Se oraz Mo.

1.2.1. Problemy eksploatacyjne podczas spalania paliw stałych niskiej jakości

Spalanie niejednorodnych paliw stałych niskiej jakości (biomasa rolna oraz RDF) powoduje powstawanie wielu problemów eksploatacyjnych, w tym występowanie procesów korozji powierzchni ogrzewalnych kotłów. Jest to w głównej mierze spowodowane występowaniem dużej ilości chloru w paliwie, gdzie czynnikiem korozyjnym jest chlorowódór. Dodatkowo procesy korozji mogą występować na skutek powstających soli metali (chlorki), które osadzają się na powierzchniach rur. W przypadku korozji wysokotemperaturowej powierzchni ogrzewalnych kotła to właśnie chlorki są czynnikiem decydującym o przebiegu procesu. Poza składem paliwa, na procesy korozji może wpływać także znaczna różnica temperatur występująca między spalinami a powierzchniami rur oraz zawartość wilgoci w spalinach, ze względu na możliwość przekroczenia punktu rosy (występowanie korozji kwaśnej) [24, 28-32].

Następnym niepożądanym zjawiskiem występującym podczas spalania paliw niskiej jakości jest zanieczyszczanie powierzchni wymiany ciepła. Jest ono wynikiem osadzania się przetopionych cząstek popiołu oraz tworzenia się żużli. Zjawisko to może powstawać zarówno w strefie spalania jak i poza nią. Szlakowanie powoduje zwiększenie oporów przepływu spalin przez kocioł oraz zmniejszenie odbioru ciepła ze spalin. Ponadto przyczynia się do powstawania korozji występującej na elementach układu odbioru ciepła. Jest to spowodowane poprzez odczyn kwaśny powstałych depozytów, który ma silne działanie korozyjne ze względu na swój skład (chlorki i bromki sodu, potasu, magnezu, wapnia i cynku). Związki wchodzące w skład depozytów posiadają niską temperaturę topnienia oraz wrzenia, powodując krystalizację na powierzchniach kotła. Zjawiska te mogą przyczyniać się do powstawania procesów korozji chlorkowej oraz wysokotemperaturowej [24, 28-32].

Powyżej opisane problemy eksploatacyjne przyczyniają się do powstawania awarii oraz przerw w pracy związanych z remontami. Dodatkowo, trudności te generują często niemałe koszty związane, np. z wymianą całych pęczków rur wymienników ciepła lub znacznych części powierzchni ogrzewalnych kotłów.

2. OPIS STANU BADAŃ

Paliwa alternatywne (biomasa oraz RDF) są obecnie, w związku z odchodzeniem od węgla, jednymi z najbardziej obiecujących paliw, które mogą być wykorzystywane jako źródło energii w procesach spalania lub współspalania. Istnieje wiele pozytywnych aspektów ich użycia, między innymi zastosowanie biomasy w większej skali może przyczynić się do zmniejszenia emisji a wykorzystanie RDF powoduje zmniejszenie ilości składowanych odpadów. Perspektywa wykorzystania paliw alternatywnych jako zamienników paliw konwencjonalnych wiąże się także z negatywnymi aspektami. Spalanie lub współspalanie tych paliw może spowodować zwiększenie zanieczyszczenia powierzchni ogrzewalnych kotła oraz korozję. Ponadto ze względu na skład paliwa RDF mogą pojawić się także emisje metali ciężkich.

Koncepcja gospodarki promująca zamianę jej linearnego charakteru na cyrkularny powoduje zainteresowanie racjonalnym wykorzystaniem zasobów oraz ograniczeniem negatywnego oddziaływania na środowisko. W tym celu coraz więcej odpadów pochodzących z procesów spalania powinno ulec ponownemu wykorzystaniu. Dobrym rozwiązaniem zapobiegania negatywnym aspektom spalania paliw alternatywnych jest ich kondycjonowanie polegające na kompaktowaniu i homogenizacji przed procesem spalania oraz zastosowanie dodatków paliwowych.

2.1. Produkcja peletu z paliw biomasowych

Jednym z ważnych aspektów procesu spalania jest przygotowanie paliwa przed jego termicznym rozkładem. Paliwo może być podawane do kotła w postaci pyłu, zrębków, ścinków, brykietu czy peletu. Jedną z najbardziej pożądaných form ze względu na transport, magazynowanie oraz dystrybucję są pelety. Charakterystyka peletu zależy w głównej mierze od właściwości surowców wejściowych oraz parametrów ich produkcji. Jako najważniejsze parametry surowców uznawane są wielkość cząstek oraz zawartość wilgoci. Natomiast, za najbardziej istotne parametry produkcji peletów przyjmowane są ciśnienie oraz temperatura [33, 35-42].

2.1.1. Rozkład wielkości cząstek wewnątrz peletu

Ze względu na procesy charakterystyczne dla spalania pyłowego, takie jak mielenie i przechowywanie paliwa, należy zwrócić uwagę na początkową wielkość cząstek wewnątrz peletu. Istnieje kilka metod badania rozpadu peletu pochodzących z biopaliw. W pracy [43] zawarto porównawczy opis suchego lub mokrego sposobu określenia rozkładu ziarnowego wewnątrz peletu. Metoda mokra przebiega w 3 etapach: rozpad w wodzie, suszenie oraz przesiewanie. Metoda sucha przebiega natomiast w dwóch etapach: kruszenie za pomocą młynka młotkowego oraz analiza sitowa. Autorzy publikacji rekomendują, iż aby uzyskać wewnętrzny rozkład wielkości cząstek na realistycznym poziomie należy użyć metody polegającej na mokrej dezintegracji, co jest zgodne z obowiązującymi normami [44-45]. W normach tych zawarte są wymagania oraz metodologia przeprowadzania badań dla peletu, który posiada zdolność do rozkładu przy pomocy gorącej wody.

Analizując publikacje naukowe oraz międzynarodowe wytyczne dotyczące jakości peletu zanotowano, iż 50 % cząstek zawartych w peletach nie powinna przekraczać 1 mm. W Tab. 2.1 zawarto przykładowy rozkład wielkości cząstek wewnątrz peletu dla zastosowań przemysłowych oraz wyprodukowanego z biomasy drzewnej. Podział ten jest sporządzony przy uwzględnieniu trzech różnych technologii wykorzystania peletu drzewnego [46].

Tab. 2.1 Rozkład wielkości cząstek wewnątrz peletu drzewnego dla zastosowań przemysłowych [46]

Rozkład wielkości cząstek	Norma	I1	I2	I3
% < 3.15 mm	EN 16126	> 99 %	> 98 %	> 97 %
% < 2.0 mm	EN 16127	> 95 %	> 90 %	> 85 %
% < 1.0 mm	EN 16128	> 60 %	> 50 %	> 40 %

gdzie:

I1: 100 % biomasa,

I2: 100 % biomasa i duże współspalanie,

I3: < 20 % współspalanie.

2.1.2. Wpływ zawartości wilgoci przed procesem peletyzacji na produkt końcowy

Jednym z najważniejszych parametrów wpływających na proces produkcji peletów jest zawartość wilgoci w surowcu przed peletyzacją. W pracach [36-39] przedstawiono badania dotyczące omawianego zagadnienia.

W badaniach [36] zastosowano biomasę resztkową pochodzącą z przycinania drzew oliwnych, przeanalizowano parametry fizyczne oraz mechaniczne dla wyprodukowanych peletów i określono optymalne warunki procesu peletyzacji dla każdej próbki. W pracy stwierdzono, że najważniejszymi parametrami procesu peletyzacji pozostałości z przycinania drzew oliwnych jest temperatura oraz zawartość wilgoci przed procesem. Z badań wynika, iż zawartość wilgoci powinna być na stosunkowo niskim poziomie ok. 9 %. Dodatkowo zaznaczono, że najlepszymi warunkami procesu peletyzacji dla biomasy pochodzącej z drzew oliwnych jest temperatura peletu po procesie wynosząca powyżej 40 °C.

Tumuluru w pracy [37] opisał badania mieszanek biomasy drzewnej i zielnej. Autor skupił się głównie na wpływie dwóch rodzajów biomasy na jakość peletu oraz zużycie energii w procesie produkcji. Do badań zastosowano pozostałości biomasy w postaci sosny oraz trawy. Głównymi zmiennymi procesowymi były zawartość wilgoci w mieszance, stosunek długości do średnicy peletów oraz udziały rodzajów biomasy w mieszance. Wykazano, iż zmieszanie 25 % trawy z 75 % sosny oraz 50 % trawy z 50 % sosny pozwala na osiągnięcie gęstości nasypowej większej niż 550 kg/m³ oraz trwałości większej niż 95 % definiowanej przy użyciu [38]. Ponadto zaznaczono, że wyższy stosunek długości do średnicy peletu (2,6) oraz niższa zawartość wilgoci (20 %) powodują maksymalizację wartości gęstości nasypowej oraz trwałości badanych peletów. Ponadto wykazano, że większa zawartość sosny w mieszance poprawia trwałość peletu oraz powoduje mniejsze zużycie energii podczas procesu peletyzacji.

W pracy [39] przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych w celu produkcji peletów przemysłowych dla mieszanek trocin sosnowych z alternatywnymi pozostałościami biomasy. Między innymi pokazano wyniki badań wpływu temperatury procesu peletyzacji (50 – 80 °C) oraz zawartości wilgoci (14 – 20 %) na produkt końcowy. Dla wytworzonych peletów oceniano trwałość, gęstość nasypową, zawartość wilgoci, wartość opałową, średnicę oraz długość. Otrzymano największą wartość trwałości peletów (99,4 %) dla temperatury procesu wynoszącej 80 °C oraz zawartości wilgoci w mieszance równej 16,6 %. Pozostałe badane parametry były zgodne z wartościami wymaganymi dla jakości peletów przemysłowych.

W literaturze nie znaleziono badań wpływu rozkładu wielkości cząstek oraz zawartości wilgoci przed procesem peletyzacji na produkt końcowy przy zastosowaniu mieszanek paliw z dodatkami glinokrzemianowymi.

2.2. Analiza termogravimetryczna paliw stałych

Charakterystykę spalania paliwa można określić za pomocą technik termooanalitycznych, takich jak TG (TGA) (Thermogravimetry - termogravimetria), DTG (Derivative Thermogravimetry – termogravimetria różnicowa), DTA (Differential Thermal Analysis – termiczna analiza różnicowa), DSC (Differential Scanning Calorimetry - różnicowa kalorymetria skaningowa) i TMA (Thermomechanical Analysis - analiza termomechaniczna). Techniki te znajdują szerokie zastosowanie w badaniach i ocenie technicznej paliw. Analiza termogravimetryczna (TGA) jest jedną z najkorzystniejszych i najskuteczniejszych technik określania profilu spalania paliwa. TGA powinno stosować się tylko przy stosunkowo niskiej szybkości nagrzewania ($< 20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$), ponieważ rzeczywista temperatura próbki paliwa może różnić się od zmierzonej temperatury przy wyższych szybkościach nagrzewania. Jest to szczególnie widoczne w atmosferze tlenu, gdy wysoka szybkość nagrzewania i/lub większa masa próbki paliwa może doprowadzić do zapłonu i niekontrolowanego spalania próbki. Dlatego analizy TGA są użytecznym narzędziem do badania odgazowywania i spalania paliw w aspekcie kinetycznym. Analizując krzywe uzyskane na podstawie analizy termogravimetrycznej, można zaobserwować cztery podstawowe etapy spalania, takie jak odparowanie wilgoci, odgazowanie i utlenianie części lotnych, zapłon oraz spalanie części palnych [47-51]. W Tab. 2.2 zestawiono przykładowe badania spalania węgla, biomasy oraz osadów w różnych warunkach atmosferycznych.

Tab. 2.2 Przegląd literaturowy badań spalania paliw metodą TGA

Paliwo	Maksymalna temperatura (°C)	Szybkość nagrzewania (°C/min)	Atmosfera	Referencja
Australijski węgiel oraz miskant	1000	20	N ₂ ; powietrze	Huang i inni 2019 [52]
Węgiel bitumiczny, węgiel subbitumiczny o wysokiej zawartości siarki, węgiel brunatny o wysokiej zawartości siarki, zrębki sosny kamiennej oraz eukaliptus	1000	10; 20; 30; 40; 50	powietrze czysty tlen	Mureddu i inni 2018 [53]
Osad ściekowy	1000	20; 40; 60; 80	powietrze; 21% O ₂ /79% CO ₂ ; 30% O ₂ /70% CO ₂ ; 40% O ₂ /60% CO ₂	Niu i inni 2016 [54]
Chiński węgiel kamienny, kukurydza oraz trociny	1000	15; 60	powietrze	Zhou i inni 2016 [55]
Odpadowa biomasa oraz węgiel	627	2,5; 5; 10; 20	powietrze	Wang i inni. 2016 [56]
Szlam papierowy oraz odpady palm olejowych	1000	20	21% O ₂ /79%; N ₂	Lin i inni 2015 [57]
Polski węgiel oraz osady ściekowe	800	10	20% O ₂ /80% N ₂	Magdziarz i inni. 2014 [58]
Polski węgiel, drewno, owies, osady ściekowe oraz mieszanki paliwowe	1000	10; 40; 100	powietrze	Magdziarz i inni 2013 [59]
Drewno z rozbiórki, odpady kawowe, papier błyszczący oraz ich mieszanki	900	5; 20; 100	Ar; 21% O ₂ /79 % Ar	Skreiberg i inni 2011 [47]
Węgiel brunatny i wióry drzewne (dąb), bryły oliwne i łupiny orzechów laskowych	1100	20	powietrze	Varol i inni 2010 [60]

Głównym celem badań [52] była optymalizacja warunków procesu toryfikacji natomiast analizę termogravimetryczną wykorzystano do określenia podstawowych parametrów paliwa. Dla badanych próbek, przy pomocy analizy TGA wyznaczono zawartość wilgoci, części lotnych, popiołu oraz węgla związanego. W tym celu 15 mg próbki paliwa o cząstkach mniejszych niż 74 µm ogrzewano w zakresie temperatur od 30 °C do 1000 °C. Gazami biorącymi udział w analizie były azot (piroliza) oraz powietrze (utlenianie). Otrzymane za pomocą analizy termogravimetrycznej wyniki pozwoliły na wyznaczenie charakterystyki

technicznej paliwa, która była niezbędna do przeprowadzenia dalszych badań opisanych w artykule.

W pracy [53] przedstawiono charakterystyki spalania paliw (trzy rodzaje węgla i dwa rodzaje biomasy) oraz porównano wyniki uzyskane przez dwie różne metody izokonwersyjne: Flynn-Wall-Ozawa oraz Kissinger-Akahira-Sunose. Badania przeprowadzono przy użyciu analizy termogravimetrycznej oraz różnicowego kalorymetru skaningowego. Ponadto wykonano ocenę charakterystycznych parametrów spalania. Analizę przeprowadzono dla maksymalnej temperatury wynoszącej 1000 °C oraz pięciu szybkości nagrzewania (10; 20; 30; 40; 50 °C/min). Ponadto porównano wyniki dla dwóch różnych atmosfer (powietrze oraz czysty tlen). Wykazano, że utrzymując ten sam zakres szybkości nagrzewania ($10 \leq \beta \leq 50$ °C/min) obie rozważane metody pozwalają osiągnąć zadowalające wyniki w przypadku procesu spalania (powietrze). W przypadku użycia tlenu zanotowano niewiarygodne wyniki dla próbek węgla oraz większą wrażliwość na utratę masy dla próbek biomasy.

W artykule [54] przedstawiono wyniki oceny zachowania się osadów ściekowych podczas spalania przy zastosowaniu analizy termicznej. Badania przeprowadzono dla maksymalnej temperatury wynoszącej 1000 °C. Ponadto zastosowano cztery szybkości nagrzewania wynoszące 20; 40; 60; 80 °C/min oraz cztery różne atmosfery (powietrze, 21 % O₂/79 % CO₂, 30 % O₂/70 % CO₂, 40 % O₂/60 % CO₂). Dodatkowo autorzy wykonali ocenę parametrów kinetycznych w czterech etapach spalania w oparciu o metodę Coatsa-Redfern'a w połączeniu z równaniem Ozawa-Flynn-Wall. Wykazano, że aby uzyskać wiarygodne wyniki dla procesu spalania należy dostarczyć odpowiednią ilość tlenu. Stężenie O₂ w atmosferze O₂/CO₂ powinno wynosić ok. 40 % aby uzyskać łatwość spalania tlenowo-paliwowego. Dodatkowo, zaznaczono, że wybrana metoda oceny parametrów kinetycznych jest odpowiednia dla badanych próbek.

W [55] zbadano charakterystykę termochemiczną oraz wpływ śladowych zanieczyszczeń gazowych podczas współspalania węgla kamiennego z biomasą. Badania zostały przeprowadzone przy zastosowaniu powietrza oraz szybkości nagrzewania wynoszących 15 oraz 60 °C/min. Maksymalna temperatura procesu wynosiła 1000 °C. Zaobserwowano zmniejszenie wskaźnika zapłonu, temperatury wypalenia oraz energii aktywacji dla głównego etapu spalania podczas stosowania mieszanek. Dodatkowo autorzy uznali, że optymalne udziały współspalania powinny wynosić 20 - 30 % w zależności od zastosowanej biomasy.

Wang i inni [56] przebadali właściwości termicznego rozkładu węgla, łuski ryżowej, trocin sosnowych oraz ich mieszanek. Zastosowano maksymalną temperaturę procesu równą

627 °C oraz cztery szybkości nagrzewania (2,5; 5; 10; 20 °C/min). Badania przeprowadzono przy użyciu powietrza. Wykazano, że proces spalania biomasy można podzielić na dwa etapy (spalanie części lotnych oraz pozostałości). Dodatkowo zanotowano, że w przypadku mieszanki węgla z biomasą wydajność zapłonu można poprawić poprzez zwiększenie zawartości biomasy. Ponadto, zaznaczono, iż dokładniejsze wyniki dla ogólnej charakterystyki spalania można osiągnąć poprzez zastosowanie większych szybkości nagrzewania.

W [57] przedstawiono zachowanie termiczne oraz emisje zanieczyszczeń gazowych podczas współspalania szlamu papierniczego ze stałymi odpadami z palmy olejowej za pomocą równoczesnej analizy termogravimetrycznej połączonej ze spektrometrią Fouriera w podczerwieni FTIR. Przedstawione wyniki zostały otrzymane dla temperatury wynoszącej 1000 °C oraz szybkości nagrzewania równej 10 °C/min. Analizę przeprowadzono dla atmosfery zawierającej 21 % O₂ oraz 79 % N₂. Wyniki analizy wskazały, że udział 10 – 30 % szlamu papierniczego w mieszankach jest optymalny dla współspalania szlamu papierniczego ze stałymi odpadami palmy olejowej. Dodatkowo zaznaczono, że mieszanie paliw powoduje poprawę uwalniania części lotnych w temperaturze ok. 300 °C, a zmieszanie odpadów z palm olejowych sprzyja spalaniu szlamu papierniczego.

W pracy [58] zbadano procesy spalania oraz pirolizy trzech osadów ściekowych, które pochodziły z istniejących oczyszczalni ścieków. Zbadano właściwości termiczne badanego osadu ściekowego za pomocą analizy termogravimetrycznej ze spektrometrią mas (TGA-MS). Próbkę ogrzewano od temperatury otoczenia do 800 °C ze stałą szybkością nagrzewania równą 10 °C/min. Analiza odbywała się w powietrzu (proces spalania) oraz w argonie (proces pirolizy). Wykazano, że profile cieplne w postaci krzywych TG/DTG były dla badanych osadów porównywalne. Wszystkie krzywe TG/DTG podzielono na trzy etapy. Główny rozkład osadów ściekowych podczas procesu spalania miał miejsce w przedziale 180–580 °C przy około 70 % utraty masy. Proces pirolizy zachodził w niższej temperaturze, ale z mniejszą utratą masy.

Głównym celem pracy [59] była prezentacja analiz TG, DTG i DTA procesu spalania dwóch różnych biomas, osadów ściekowych i węgla a także współspalania biomasy i szlamu z węglem. Dodatkowo zidentyfikowano produkty spalania za pomocą spektrometrii mas, a także oznaczono skład popiołów. Badania przeprowadzono dla powietrza oraz szybkości nagrzewania wynoszących 10, 40 oraz 100 °C/min. Maksymalna temperatura procesu wynosiła 1000 °C. Otrzymane wyniki przebiegu spalania oraz analizy składu gazów otrzymane przy użyciu TG/DTG i MS potwierdziły różnorodność zachowania próbek

w szczególności odnośnie temperatury punktu maksymalnej utraty masy i wpływu szybkości nagrzewania.

W pracy [47] pokazano zachowanie termiczne wybranych paliw i mieszanin biomasy. Badania przeprowadzono za pomocą analizatora termogravimetrycznego (TGA) oraz makrotermowagi (makro-TGA). Badania zostały przeprowadzone przy użyciu Ar oraz mieszanki 21 % O₂ z 79 % Ar. Szybkości nagrzewania wynosiła 5, 20 oraz 100 °C/min, a maksymalna temperatura procesu była równa 900 °C. Analiza termogravimetryczna wykazała, że każde badane paliwo posiadało charakterystykę pirolizy oraz spalania opartą o rozkład głównych składników (hemiceluloza, celuloza i lignina).

Varol i inni [60] zbadali charakterystykę spalania i współspalania trzech paliw z biomasy oraz trzech węgli. Badania przeprowadzono przy pomocy analizatora termogravimetrycznego (powietrze, 1100 °C, 20 °C/min). Autorzy, wykazali, iż wraz ze wzrostem zawartości części lotnych w węglu temperatura zapłonu spada, natomiast maksymalna szybkość spalania osiągnięta jest w niższych temperaturach. Dodatkowo, zaznaczono, że około 80–90 % paliwa ulega degradacji w wyniku spalania substancji lotnych. Autorzy stwierdzili, że wraz ze wzrostem zawartości biomasy w mieszance paliwowej, temperatury zapłonu mieszanin są bardzo zbliżone do temperatur dla biomasy. Ponadto zaznaczono, że w mieszance najpierw zaczyna spalać się biomasa, a następnie węgiel.

Analizując warunki procesowe zebrane w Tab. 2.2 widać, że w cytowanych badaniach powietrze jest najbardziej rozpowszechnioną atmosferą spalania, ale często stosuje się również mieszaniny gazów (O₂/CO₂ [54], O₂/N₂ [57-58]) oraz azot [52] jako gaz obojętny. Dodatkowo zaobserwowano, że wykorzystuje się różne szybkości nagrzewania w zakresie od 2,5 °C/min do 80 °C/min. Jednakże, aby uzyskać najdokładniejsze wyniki kinetyki, wykorzystywano niskie szybkości nagrzewania (< 20 °C/min). Ponadto, oprócz badań opisanych w [56, 58], gdzie zastosowano odpowiednio maksymalną temperaturę wynoszącą 800 °C i 627 °C, najczęściej stosuje się maksymalną temperaturę równą 1000 °C. Ponadto, można zauważyć, że jest bardzo niewiele badań termogravimetrycznych dla paliw z dodatkami. Nie zaobserwowano w literaturze badań termogravimetrycznych biomasy z dodatkiem glinokrzemianowym (haloizyt). Dodatkowo, nie zidentyfikowano badań wpływu haloizytu na analizę termiczną (profile procesów spalania - DTG, DSC i TG) oraz analizę kinetyczną (z wykorzystaniem metod Kissingera i Ozawy).

2.2.1. Parametry TG oraz DSC

Krzywe TG oraz DSC pozwalają na określenie zachowania termicznego próbki paliwa podczas procesu nagrzewania w ustalonej atmosferze. Podstawowymi parametrami, które można zidentyfikować przy wyznaczaniu krzywej TG są temperatura zapłonu (T_i), temperatura wypalenia (T_f) oraz temperatura maksymalnego piksu (T_p) (Rys. 2.1) [53, 55, 60-61]. T_i przedstawia temperaturę, w której próbka zaczyna się palić. Zgodnie z [53-54, 62-63] T_i można wyznaczyć w miejscu przecięcia dwóch stycznych. Pierwsza styczna jest równoległa do osi odciętych i jednocześnie jest styczna do krzywej TG, natomiast druga styczna wyznaczana jest na krzywej TG w punkcie maksymalnego ubytku masy paliwa. T_f przedstawia moment zakończenia procesu utleniania paliwa oraz można ją zdefiniować jako temperaturę, w której ubytek masy próbki odpowiada 98 % masy początkowej próbki [63]. T_p można zidentyfikować za pomocą krzywej DTG. Przedstawia ona maksymalne tempo utraty masy próbki [53, 64]. Te charakterystyczne temperatury są odpowiednio skorelowane z różnymi wskaźnikami palności, takimi jak wskaźnik zapłonu (D_i), wskaźnik wypalenia (D_f) oraz wskaźniki spalania S i H_f [53, 64].

Wartość wskaźnika zapłonu (D_i) określa termiczną możliwość spalania paliwa w pierwszym etapie, który jest determinowany ilością wydzielonych związków lotnych. Im wyższa wartość D_i , tym proces spalania jest wydajniejszy i intensywniejszy. D_i jest obliczane zgodnie z równaniem (2.1):

$$D_i = \frac{DTG_{\max}}{t_p \cdot t_i} \quad (2.1)$$

gdzie:

D_i – wskaźnik zapłonu, %/min³;

DTG_{\max} – maksymalna szybkość ubytku masy, %/min;

t_p – czas występowania DTG_{\max} , min;

t_i – czas, w którym następuje zapłon, min [53, 64].

Wartość wskaźnika wypalenia (D_f) definiuje się zgodnie z równaniem (2.2):

$$D_f = \frac{DTG_{\max}}{\Delta t_{1/2} \cdot t_p \cdot t_f} \quad (2.2)$$

gdzie:

D_f – wskaźnik wypalenia, $\%/min^{-4}$;

$\Delta t_{1/2}$ – zakres czasu dla $DTG / DTA_{max} = 0,5$, min;

t_f – czas, w którym następuje wypalenie, min [53, 64].

Wskaźnik spalania S opisuje trzy główne właściwości paliwa podczas procesu spalania, takie jak zapłon, spalanie oraz wypalenie. Im wyższa wartość tego wskaźnika, tym wyższa aktywność spalania. S definiuje się zgodnie ze wzorem (2.3):

$$S = \frac{DTG_{max} \cdot DTG_{mean}}{T_i^2 \cdot T_f} \quad (2.3)$$

gdzie:

S – wskaźnik spalania, $\%/(min^{-2} \cdot ^\circ C^{-3})$;

DTG_{mean} - średnia szybkość spalania, $\%/min$;

T_i – temperatura, w której następuje zapłon, $^\circ C$;

T_f – temperatura, w której następuje wypalenie, $^\circ C$ [53, 64, 66].

Wskaźnik spalania H_f opisuje intensywność oraz szybkość procesu spalania. Im niższa wartość H_f , tym wyższa aktywność spalania. H_f definiuje się zgodnie z równaniem (2.4):

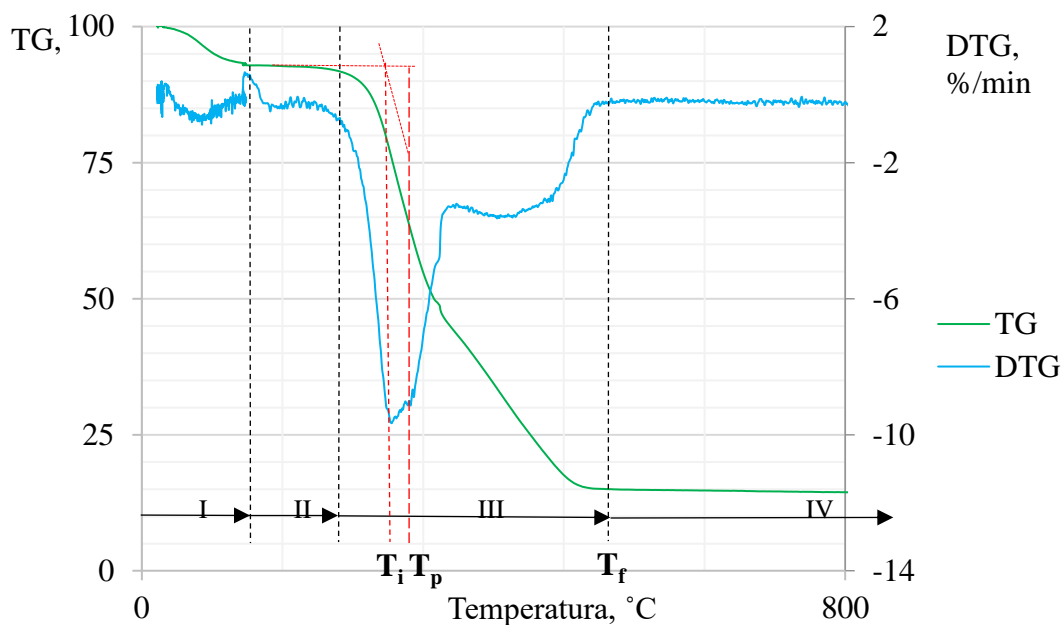
$$H_f = T_p \cdot \ln \left(\frac{\Delta T_{1/2}}{DTG_{mean}} \right) \quad (2.4)$$

gdzie:

H_f – wskaźnik spalania, $^\circ C$

T_p – temperatura DTG_{max} , $^\circ C$;

$\Delta T_{1/2}$ - zakres temperatur dla $DTG / DTA_{max} = 0,5$, $^\circ C$ [53, 64, 67-69].



Rys. 2.1 Schemat krzywych TG oraz DTG (T_i - temperatura zapłonu, T_p - temperatura maksymalnego pik, T_f - temperatura wypalania, I - odparowanie, II - przyrost masy związany z utlenianiem, III - rozkład termiczny i spalanie, IV - wypalanie)

Mureddu i inni [53] obliczyli wskaźniki spalania, między innymi wskaźnik zapłonu (D_i), wskaźnik wypalania (D_f) oraz wskaźniki spalania S i H_f dla próbek węgla i biomasy w atmosferze powietrza atmosferycznego oraz czystego tlenu. Porównując badane próbki, otrzymane wskaźniki D_i , D_f i S dla biomasy mają wartość o rząd wielkości większą niż dla węgla. Autorzy zaobserwowali, że próbki biomasy charakteryzują się lepszą charakterystyką zapłonu niż próbki węgla, co potwierdza wskaźnik spalania D_i . Zaznaczyli, że obserwacja jest szczególnie widoczna w przypadku spalania w tlenie. Zanotowano, że D_i dla próbek węgla w atmosferze powietrza zawiera się w przedziale $8,5 - 7,0 \text{ \%}/(\text{min}^3 \cdot 10^{-3})$, a dla próbek biomasy w przedziale $36,1 - 40,0 \text{ \%}/(\text{min}^3 \cdot 10^{-3})$. Natomiast w atmosferze czystego tlenu mieszczą się one odpowiednio w zakresie $19,8 - 45,2 \text{ \%}/(\text{min}^3 \cdot 10^{-3})$ i $215,6 - 256,5 \text{ \%}/(\text{min}^3 \cdot 10^{-3})$.

Podobną obserwację wykazano dla wskaźnika D_f w doświadczeniach przeprowadzonych w atmosferze powietrza, gdzie dla próbek węgla określono znacznie mniejsze wartości $D_f < 2 \text{ \%}/(\text{min}^4 \cdot 10^{-5})$ w porównaniu z próbkami biomasy $43,4 - 53,5 \text{ \%}/(\text{min}^4 \cdot 10^{-5})$. Dodatkowo, wskaźnik S jest mniejszy niż $9,7 \text{ \%}/((\text{min}^{-2} \cdot \text{C}^{-3}) \cdot 10^{-8})$ dla próbek węgla i mieści się w zakresie $73,7 - 84,9 \text{ \%}/((\text{min}^{-2} \cdot \text{C}^{-3}) \cdot 10^{-8})$ dla próbek biomasy (atmosfera powietrza). Spalanie w atmosferze tlenu daje o rząd wielkości wyższe wartości niż w przypadku spalania w atmosferze powietrza dla wskaźników D_i , D_f i S . Wykazano odwrotną tendencję dla indeksu H_f w porównaniu do wskaźników D_i , D_f i S (wartość H_f jest niższa dla próbek

biomasy niż dla węgla). W przypadku spalania dla wszystkich próbek wyznaczona wartość H_f , która jest niższa od $2,4 \text{ }^\circ\text{C}\cdot 10^3$ (dla węgla: $2,0 - 2,4 \text{ }^\circ\text{C}\cdot 10^3$, dla biomasy: $0,3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot 10^3$).

2.2.2. Modele kinetyczne: metody Kissingera oraz Ozawy

Parametry kinetyczne rozkładu termicznego próbek paliwa można wyznaczyć przy pomocy schematów matematycznych, które są definiowane na podstawie oceny parametrów równania Arrheniusa dla serii eksperymentów przeprowadzanych przy różnych szybkościach nagrzewania [70].

Równanie Arrheniusa (2.5) służy do określenia zależności szybkości reakcji spalania od temperatury. Równanie to pozwala wyznaczyć energię aktywacji konkretnego rodzaju paliwa, jeśli znana jest stała szybkość reakcji dla co najmniej dwóch temperatur procesu. Energia aktywacji jest zawsze wartością dodatnią i nie zależy od temperatury procesu oraz jest charakterystycznym parametrem reakcji danej fazy substancji. Im wyższa wartość energii aktywacji, tym silniejsza jest zależność szybkości reakcji od temperatury [70].

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (2.5)$$

gdzie:

k - stała szybkości, 1/s;

A - współczynnik przedwykładniczy, 1/s;

E_a - energia aktywacji, kJ/mol;

R - stała gazowa, $8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$;

T - temperatura, K.

- Metoda Kissingera jest opisana przez równanie (2.6) [48-50].

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{R \cdot T_p} \quad (2.6)$$

gdzie:

T_p - temperatura pikowa, K;

β - szybkość nagrzewania, K/min.

Metoda ta pozwala na określenie wartości energii aktywacji E_a z wykresu $\ln(\beta/T_p)$ względem $1/T_p$ dla serii eksperymentów przy różnych szybkościach nagrzewania β oraz gdzie

T_p jest temperaturą piku dla maksymalnej szybkości reakcji na krzywej DTG. Energię aktywacji E_a otrzymujemy z nachylenia wykresu Kissingera [48-50, 71-72].

- Metoda Ozawy jest opisana przez równanie (2.7) [73].

$$\ln(\beta) = \text{const} - 1.052 \frac{E_a}{R \cdot T_p} \quad (2.7)$$

Aby otrzymać wykres Ozawy, konieczne jest przeprowadzenie kilku eksperymentów DTG dla różnych szybkości nagrzewania, obserwacji maksymalnej szybkości reakcji oraz określenia temperatury piku dla każdej krzywej DTG. Wartość energii aktywacji E_a można wyznaczyć z wykresu $\ln(\beta)$ względem $1/T_p$. Energię aktywacji E_a wyznacza się na podstawie nachylenia krzywej wykresu Ozawy [71- 74].

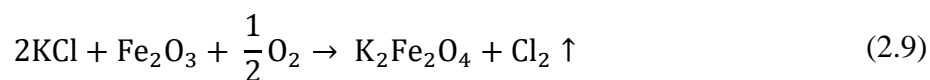
2.3. Procesy korozji powierzchni ogrzewalnych komór paleniskowych

Głównym niekorzystnym efektem spalania lub współspalania paliw stałych niskiej jakości, w szczególności zawierających chlor, jest wzrost ryzyka występowania korozji wysokotemperaturowej na powierzchniach ogrzewalnych kotła. Ponadto brak lub niewielka ilość chloru w paliwie nie zapewnia ochrony przed korozją, ponieważ np. wysoka zawartość potasu w biomase przyczynia się do większego żużlowania, a tym samym przyspiesza zjawisko korozji. Korozja wysokotemperaturowa to chemiczny proces utleniania metali w wysokich temperaturach z deficytem tlenu w komorze spalania. Siarka, chlor i fluor zawarte w spalinach reagują z tlenem. W wyniku tego procesu na powierzchniach narażonych na korozję tworzy się warstwa tlenku. Gazowy lub jonowy chlor dyfunduje przez utworzony osad do metalu reagującego z metalicznym żelazem. Chlorek żelazowy powstający na powierzchni metalu w wysokich temperaturach powoduje szybką utratę grubości ścianki. Dwoma głównymi źródłami korozji chlorkowej są przede wszystkim: korozyjne działanie chloru gazowego oraz osadzanie się chlorków metali alkalicznych powodujące tworzenie się osadów stałych, co może prowadzić do powstania niskotemperaturowych, stopionych eutektyk [75-76].

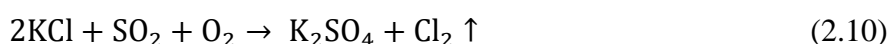
Chlor podczas spalania pojawia się w spalinach głównie w postaci chlorowodoru. W atmosferze redukującej chlorowódor rozkłada się, a chlor cząsteczkowy atakuje powierzchnię metalu poprzez aktywne utlenianie (reakcja Deacona) (2.8) [75, 77-88].



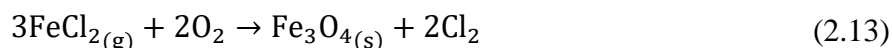
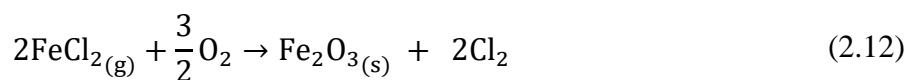
Chlor na powierzchni metalu może również pojawić się w wyniku reakcji kondensacji chlorków potasu na powierzchni rur z tlenkami żelaza obecnymi w osadzie (2.9) [75, 77-88].



Alkaliczny chlorek metalu w osadzie może zostać także poddany reakcji z siarką, jeśli w spalinach obecny jest dwutlenek siarki. Efektem ubocznym tej reakcji jest uwolnienie cząsteczkowego chloru (2.10) [75, 77-88].



Gazowy chlor przenika przez ochronną warstwę tlenku do metalu, a następnie reaguje z żelazem, tworząc warstwę chlorków żelaza (2.11), które mają wysoką prężność pary w temperaturze 500 °C, co powoduje przejście do fazy gazowej [75, 77-88].



Gazowy chlorek żelazowy dyfunduje z powrotem przez ochronną warstwę magnetytu, uszkadzając ją. W pobliżu zewnętrznej powierzchni rury wystawionej na działanie tlenu dyfundujące chlorki metali ponownie tworzą tlenki. Tworzy się hematyt (2.12), magnetyt (2.13) oraz chlor cząsteczkowy. Ten cyklicznie powtarzany proces prowadzi do dużej degradacji struktury materiału rury w wyniku pęknięć i porów wewnątrz ochronnej warstwy tlenkowej. Ze względu na porowatość warstwa tlenku na powierzchni rury nie ma już właściwości ochronnych, a uwolnione cząsteczki chloru dyfundują z powrotem przez warstwę tlenku do rury, atakując metal. Powstawanie stopionych chlorków zwiększa kontakt pomiędzy osadem a powierzchnią metalu, zwiększając szybkość procesu korozji [75, 77-88].

2.3.1. Wpływ dodatków paliwowych

W celu zminimalizowania zanieczyszczenia, tworzenia się osadów oraz korozji, można zastosować pewne dodatki paliwowe. Generalnie wyróżnia się dwa rodzaje dodatków: dodatki, które wpływają na skład chemiczny gazu K-S-Cl, a tym samym tworzenie się aerozoli oraz dodatki, które gromadzą się wraz z cząstkami popiołu lotnego, zmieniając jego właściwości fizyko-chemiczne, które hamują spiekanie się osadów [78-79].

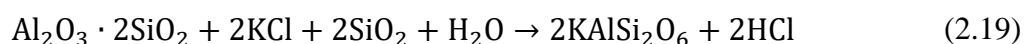
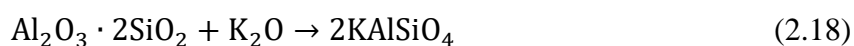
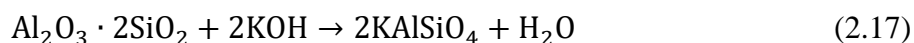
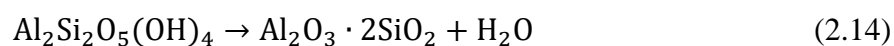
Metale alkaliczne można wychwytywać za pomocą materiałów na bazie glinokrzemianów. Do tej grupy zalicza się kaolinit, haloizyt oraz bentonit. Dodatki glinokrzemianowe oraz potas tworzą kolejne związki, tj. kalsilit i leucyt, które wiążą potas i przyczyniają się do tworzenia trwałych związków o wysokiej temperaturze topnienia. Uzyskane związki zmniejszają ilość niskotopliwych eutektyk, które sprzyjają tworzeniu się osadów oraz spiekaniu. Dodatki wiążące potas zmniejszają ilość chlorku potasu, który występuje w spalinach w stanie lotnym oraz stwarza szczególne ryzyko korozji i kondensacji

na rurach przegrzewacza z innymi składnikami osadów niskotopliwych i korozyjnych eutektyk [78-79, 87-90].

Haloizyt to dodatek zaliczany do grupy dwuwarstwowych glinokrzemianów. Minerale ten charakteryzuje się dużą powierzchnią właściwą ($65-85 \text{ m}^2/\text{g}$) oraz porowatością (60-70). Wysoka porowatość haloizytu wpływa na szybkość wnikania oparów zasadowych w głąb ziarna, gdzie wiążą się one z powierzchnią i tworzą kalsilit, leucyt i mulit potasowy. Haloizyt to minerał o wzorze chemicznym: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Do około $60 \text{ }^\circ\text{C}$ pomiędzy lamelami haloizytu utrzymuje się warstwa H_2O , która jest stopniowo tracona podczas procesu nagrzewania. W temperaturach od 450 do $600 \text{ }^\circ\text{C}$ haloizyt przekształca się w metakaolin. Ta przemiana jest korzystna pod względem zdolności do reagowania ze względu na utratę grupy OH^- . Metakaolin reaguje w wysokich temperaturach ze związkami potasu. W wyniku tych reakcji powstaje chlorowódor, którego obecność nie stanowi poważnego zagrożenia dla powierzchni ogrzewalnych kotła w porównaniu z chlorkiem potasu czy chlorem cząsteczkowym [90-97]. W wyniku utraty grupy funkcyjnej OH^- , wolne wiązania z innych atomów są w stanie szybko łączyć się z wieloma rodzajami jonów znajdujących się w pobliżu, czyli z jonami potasu i metalami ciężkimi. W wyniku tego powstają związki potasowo-glinokrzemianowe. Związki te charakteryzują się dużą trwałością oraz wysoką temperaturą topnienia, zwykle nie przekraczającą $1600 \text{ }^\circ\text{C}$. Wysoka temperatura topnienia i trwałość otrzymanych związków zmniejsza ryzyko korozji chlorkowej praktycznie dla każdego typu kotłów energetycznych [30, 87, 90-97].

Kaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) to dodatek kwalifikujący się do grupy glinokrzemianów, który zwykle występuje w formach płytkowych. Rozkłada się w temperaturach od $450 \text{ }^\circ\text{C}$ do $600 \text{ }^\circ\text{C}$, tworząc metakaolin, który hamuje uwalnianie potasu z biomasy. Metakaolin reaguje ze związkami potasu do glinokrzemianów potasu, które mają wysokie temperatury topnienia. Głównymi produktami tych reakcji są KAlSiO_4 (kalsilit) i KAlSi_2O_6 (leucyt), dla których temperatury topnienia są odpowiednio wyższe niż $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ i $1500 \text{ }^\circ\text{C}$. Minerale ten charakteryzuje się mniejszą powierzchnią właściwą niż haloizyt ($3-15 \text{ m}^2/\text{g}$) i porowatością (0-10) [87-101, 105].

Haloizyt różni się od kaolinu tym, że zawiera dodatkowe cząsteczki wody między warstwami. Ponadto, haloizyt bardzo łatwo traci swoją wodę międzywarstwową, dlatego często obserwuje się go w stanie częściowo odwodnionym. Porównanie własności obu dodatków przedstawia Tab. 2.3. Wiązania związków potasu pochodzących z biomasy przez haloizyt i kaolinit można opisać równaniami (2.14) - (2.22) [78].



Tab. 2.3 Parametry haloizytu oraz kaolinu [92]

Parametr	Haloizyt	Kaolin
Powierzchnia właściwa (m ² /g)	65-85 (aktywowany - do 400)	3-15
Porowatość (-)	60-70	0-10
Twardość (w skali Mohsa)	1-2	2-2,5

W pracach [75, 102-104] opisano badania związane z ograniczaniem występowania korozji wysokotemperaturowej przy użyciu dodatków glinokrzemianowych. Wybrane związki haloizytu i kaolinu poddano badaniom [102]. Dodatki zostały zbadane metodami termicznej analizy różnicowej oraz dyfrakcji rentgenowskiej. Przebadano siedem rodzajów próbek, a stopień krystaliczności oraz fizyczne zanieczyszczenia próbek określono metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Próbkę ogrzewano do 1350 °C w piecu przy szybkości nagrzewania wynoszącej 10 K/min. Następnie, próbki hartowane powietrzem badano metodą

rentgenowskiej analizy dyfrakcji proszkowej. Wpływ temperatury na przemiany haloizytu oraz kaolinu przedstawiono w Tab. 2.4.

Tab. 2.4 Wpływ temperatury na materiały w typie kaolinu [102]

powyżej 600 °C		
$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O$		
kaolin	metakaolin	
950 °C - 980 °C		
$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + \gamma - Al_2O_3 + SiO_2$		
	pierwotny mulit	tlenek glinu gamma
		amorficzna krzemionka
1200 °C - 1250 °C		
$\gamma - Al_2O_3 + SiO_2 \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + SiO_2$		
	wtórny mulit	amorficzna krzemionka
1240 °C - 1350 °C		
$SiO_2 \rightarrow SiO_2$		
	krystobalit	

Hardy [75] przeprowadził laboratoryjne badania wpływu dodatków na zagrożenie korozją chlorkową. Skutki retencji potasu i uwalniania chloru zbadano przy użyciu czterech krajowych glinokrzemianów (kaolin, bentonit, haloizyt oraz popiół z węgla brunatnego). Każdorazowo mieszaninę chlorku potasu i dodatku ogrzewano w piecu muflowym w zakresie temperatur od 600 °C do 1000 °C. Następnie każdą próbkę badano pod kątem retencji potasu, zawartości chloru i struktury krystalicznej. W efekcie wykazano, że kaolin, haloizyt i bentonit skutecznie wiążą potas w postaci topniejących w wysokiej temperaturze glinokrzemianów potasu oraz odprowadzają chlor w postaci gazowej od 800 °C do 1000 °C. Ponadto popiół lotny może być zalecany jako bardzo skuteczny dodatek, który zakłóca powstawanie korozji chlorkowej.

Wang i inni [103] badali reakcje proszku kaolinowego z KCl, K₂CO₃ i K₂SO₄ w warunkach wypalania zawiesiny. Próbki badano za pomocą reaktora przepływowego oraz obliczeń równowagi. Wyniki wykazały znaczny poziom wychwytu K₂CO i KCl przez

kaolinit. Dodatkowo, wykazano, że kaolinit i mulit mają również potencjał wychwytywania KOH.

Wychwytywanie K przez dodatki na bazie Al-Si badali Wang i inni [104]. Zawiesinę wodną (składającą się z KCl) analizowano przy pomocy reaktora przepływowego. Wyniki wskazały, że w warunkach wypalania (1100–1450 °C) w zawieszynie kaolinit oraz lotny popiół węglowy mogą skutecznie wychwytywać gazowy potas (KCl). Ponadto, wykazano, iż konwersja KCl do K-glinokrzemianu zmniejszyła się wraz ze wzrostem stosunku masowego KCl do dodatków Al-Si w reagentach.

W literaturze nie zanotowano badań wpływu dodatków glinokrzemianowych z KCl w stanie stałym przy użyciu analizy termogravimetrycznej oraz badań morfologii i składu pierwiastkowego SEM (Scanning Electron Microscopy) z systemem EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).

2.4. Gospodarka Obiegu Zamkniętego odpadów z pojazdów wycofanych z eksploatacji

Ogromnym wyzwaniem dla przemysłu motoryzacyjnego jest wdrożenie zasad gospodarki o obiegu zamkniętym dla utylizacji pojazdów wycofanych z eksploatacji. Obecnie około 80% całkowitej masy pojazdów wycofanych z eksploatacji podlega recyklingowi. Resztę stanowią pozostałości z rozdrabniaczy samochodowych (ang. Automotive Shredder Residue (ASR)), które obecnie w większości przypadków deponowane są na składowiskach odpadów. W nadchodzących latach spodziewany jest wzrost ilości ASR ze względu na rosnącą zawartość polimerów zastępujących metale w nowych pojazdach. Zgodnie z Dyrektywą Parlamentu Europejskiego w sprawie pojazdów wycofanych z eksploatacji [106] należy zapobiegać powstawaniu odpadów poprzez ponowne użycie, recykling oraz odzysk. Jest to zgodne z aktualnymi wymaganiami proekologicznymi realizowanymi wg. zasady 3R (ang. reduce, reuse, recycle) oraz planowaniem cyklu życia LCA (ang. Life Cycle Assessment). Dodatkowo zgodnie z tą Dyrektywą producenci pojazdów muszą uwzględnić w nowych pojazdach, aby minimum 85 % masy pojazdu stanowiły materiały do ponownego użytku i/lub recyklingu oraz aby minimalnie 95 % masy pojazdu stanowiły materiały, które nadają się do ponownego użytku i/lub odzysku. Ponadto zabroniono użytku substancji niebezpiecznych, w których składzie znajduje się między innymi ołów, rtęć, kadm, chrom. Zgodnie z tymi ograniczeniami należy też zmniejszyć ilość składowanego ASR do około 5 % całkowitej masy pojazdów wycofanych z eksploatacji [106-108].

Zagospodarowanie ASR to przede wszystkim korzyść polegająca na zachowaniu zasobów nieodnawialnych oraz ograniczenie ilości odpadów do utylizacji. Zagospodarowanie ASR w pierwszej kolejności polega na oddzieleniu materiałów o wysokiej wartości dodanej (np. polimery oraz metale nieżelazne) oraz metali żelaznych. Obecna technologia separacji oparta jest na metodach opartych o właściwości fizyczne, magnetyczne, chemiczne oraz elektryczne. Jednakże obecnie wykorzystywane polimery są produkowane z wykorzystywaniem wypełniaczy, modyfikatorów, dodatków, plastyfikatorów, które mogą powodować trudności w odzysku oraz dotrzymaniem odpowiednich wskaźników zawartych w Dyrektywie [106-108].

Istnieje kilka kluczowych scenariuszy dotyczących obróbki i recyklingu ASR. Po pierwsze mogą one być rozdrabniane oraz składowane na składowiskach odpadów. Dodatkowo mogą zostać poddane procesowi odzysku materiałów lub poddane obróbce termicznej (spalanie w celu odzysku energii lub zgazowanie w celu wytworzenia gazu

syntezowego, który jest następnie przekształcany w metanol). Wyżej wymienione metody zostały opisane w [109-115].

W pracy [109] zaznaczono, że termiczne przetwarzanie odpadów pochodzących z pojazdów wycofanych z eksploatacji może być jedną z metod recyklingu, jednakże dużym wyzwaniem dla tradycyjnych metod spalania może być zawartość chloru oraz związków metalicznych. W pracy omówiono zaawansowaną technologię obróbki cieplnej jaką jest zgazowanie w złożu fluidalnym, a następnie obróbka plazmą. Do badań wykorzystano ASR oraz mieszankę odpadów ASR z RDF. Wykazano osiągnięcie wysokiej konwersji energii (87-94 %), praktycznie całkowite przekształcenie węgla, wytwarzając syngaz, który może być wykorzystany do wytwarzania energii lub jako surowiec chemiczny. Dodatkowo wykazano, że uzyskany popiół może być przekształcony w stabilny ekologicznie oraz zeszlony produkt.

W [110] przedstawiono metodę recyklingu jaką jest spalanie połączone z odzyskiem energii. Wykorzystano mieszankę 20 % ASR z konwencjonalnymi odpadami komunalnymi. Badania wykonano przy użyciu poziomej spalarni rusztowej. Wyniki wykazały niewielki wzrost poziomów emisji gazów za elektrofiltrem oraz brak różnicy za płuczką moką. Dodatkowo zauważono podwyższony poziom metali nietoksycznych w popiele paleniskowym. Ostatecznie stwierdzono, że niewielki dodatek ASR do konwencjonalnych odpadów komunalnych podczas ich spalania jest odpowiednią metodą recyklingu energetycznego ASR.

W [111] opisano badania termicznego rozkładu ASR w skali laboratoryjnej. Przeanalizowano zanieczyszczenia emitowane w różnych warunkach termicznych w dwóch temperaturach 600 °C oraz 850 °C dla różnych stosunków nadmiaru powietrza (od 0 do 1,5). Po przeanalizowaniu otrzymanych wyników autorzy doszli do wniosku, że rozkład termiczny ASR może być relatywnie czystym sposobem na przetwarzanie tych odpadów.

W pracy [112] zaprezentowano metodę szybkiej i wysokotemperaturowej pirolizy ASR, dzięki której można generować gaz syntezowy, smoły oraz nanoceramikę. W pierwszej części pracy wykonano badania charakterystyki i kinetyki nieizotermicznej degradacji ASR za pomocą analizy termogravimetrycznej. W drugiej części pracy ASR poddano szybkiej pirolizie w temperaturze 1150 °C oraz przeanalizowano pozostałości po procesie. Ostatecznie stwierdzono, że w pozostałościach znajdują się cząstki (TiN oraz SiC), które mogą być prekursorami w produkcji trwałych materiałów ceramicznych.

W [113] zaznaczono, że ASR charakteryzuje się pożądaną wartością opałową dzięki czemu może być poddany procesowi pirolizy, która może stanowić przyjazną dla środowiska i ekonomicznie opłacalną metodę recyklingu. Badania wykonano w temperaturze 950 °C oraz

1550 °C. Stwierdzono, że ASR zawiera 3 % Ti oraz tworzywa sztuczne o wysokiej kaloryczności (polipropylen, polietylen, poliwęglan i poliuretan). Dodatkowo w temperaturze 1550 °C wykazano tworzenie się specyficznych materiałów ceramicznych (TiN oraz SiC) oraz wysokokrystalicznego węgla grafitowego.

W [114] ASR przedstawia się jako odpad niebezpieczny ze względu na obecność wysokiego stężenia metali toksycznych, które mogą stanowić zagrożenie dla środowiska ze względu na ich wypłukiwanie na składowiskach odpadów. Badania dotyczyły ekstrakcji Zn, Cu, Pb i Cd przy użyciu wody w zakresie pH 2-8, temperaturze 25-55 °C, stosunku cieczy do ciała stałego wynoszącemu 10-100 ml/g oraz wielkości cząstek do 4,75 mm. Maksymalną ekstrakcję metali uzyskano przy pH równym 2, temperaturze 25 °C oraz stosunku cieczy do ciała stałego wynoszącym 100 ml/g. Ekstrakcja metali nie była skuteczna przy alkalicznym pH wody.

W pracy [115] przeanalizowano przekształcenie ASR w kruszywo po obróbce termicznej oraz chemicznej, a także bezpośrednio w beton przy użyciu cementu wapniowo-siarczano-glinowego. Jak wykazano w badaniach ługowania, cynk oraz ołów są zintegrowane i utrwalone w strukturze produktu hydratacji cementu wapniowo-siarczano-glinowego. Zaznaczono, że w związku z tym możliwe jest wytwarzanie betonu do niektórych zastosowań (np. budowy dróg) z użytych do badań ASR.

Zgodnie z powyższym, deponowanie ASR na składowiskach jest niekorzystne między innymi dla środowiska oraz zdrowia ludzi. Natomiast recykling poszczególnych frakcji może być niezwykle trudny oraz wymagać dużego nakładu finansowego. W związku z tym można wywnioskować, że odzysk energii (np. z frakcji podsitowych lub wielomateriałowych) jest jednym z racjonalnych rozwiązań zagospodarowania ASR zgodnych z ideą Gospodarki o Obiegu Zamkniętym. Przykładem najlepszych metod recyklingu takich frakcji może być współspalanie ASR z paliwami odpadowymi (RDF) w warunkach panujących w kotłach rusztowych oraz ich piroliza.

2.4.1. Termiczna konwersja paliw alternatywnych

Stałe paliwa wtórne (paliwa alternatywne) podlegają klasyfikacji ze względu na wartość opałową, zawartość chloru oraz rtęci [116-119]. Tab. 2.5 przedstawia pożądane wartości wyżej wymienionych parametrów dla poszczególnych klas wtórnych paliw stałych. Klasyfikacja ta pozwala na szczegółowe sprecyzowanie konkretnych właściwości fizyko-chemicznych paliwa. Najlepsze parametry pod względem emisji posiada paliwo o klasie 1.

Wraz ze wzrostem klasy paliwa (1-5) obserwuje się zmniejszenie wartości opałowej oraz zwiększenie zawartości chloru i rtęci w paliwie.

Tab. 2.5 Klasyfikacja stałych paliw wtórnych [116-119]

Parametr klasyfikacyjny	Statystyka	Jednostka	Klasa				
			1	2	3	4	5
Wartość opałowa	średnia	MJ/kg, w stanie roboczym	≥ 25	≥ 20	≥ 15	≥ 10	≥ 3
Zawartość chloru	średnia	%, w stanie suchym	$\leq 0,2$	$\leq 0,6$	$\leq 1,0$	$\leq 1,5$	≤ 3
Zawartość rtęci	mediana	mg/MJ, w stanie roboczym	$\leq 0,02$	$\leq 0,03$	$\leq 0,08$	$\leq 0,15$	$\leq 0,50$
	80-ty percentyl	mg/MJ, w stanie roboczym	$\leq 0,04$	$\leq 0,06$	$\leq 0,16$	$\leq 0,30$	$\leq 1,00$

Jedną z głównych metod termicznej konwersji stałych paliw odpadowych jest spalanie warstwowe w kotłach z rusztem stałym, ruchomym lub łańcuchowym. W [120-122] przedstawiono sposoby oraz warunki spalania paliw odpadowych w kotłach rusztowych. Metoda ta jest stosunkowo prosta, jeśli chodzi o przygotowanie paliwa (brak wstępnego przygotowania materiału wsadowego). Ruszt jest nachylony około 10-25° od poziomu oraz porusza się zgodnie z zadaniem mechanizmem, co pozwala na mieszanie oraz transport paliwa podczas termicznej konwersji. Dodatkowo dozowanie jest powietrze od dołu rusztu w kilku niezależnych strefach, co pozwala na dobre spalanie paliwa z minimalnym nadmiarem powietrza. Podczas spalania bardzo ważne są własności paliwa, takie jak wielkość cząstek, która znacząco wpływają na postęp procesu spalania, jak i szybkość podawania. Zmiana właściwości paliwa (np. wartość opałowa lub zawartość wilgoci) przesuwa położenie stref konwersji (suszenie, odgazowanie, spalanie koksiku). Dodatkowo powoduje to konieczność regulacji dopływu powietrza oraz inne niezbędne czynności w celu kontroli procesu spalania [123].

Dodatkowo można zauważyć, że podczas spalania paliw odpadowych Cl oraz inne związki lotne (K, S, Ca, Na, Pb, Zn, Cu, Sn) są uwalniane głównie w początkowej strefie rusztu, gdzie temperatura gazu wynosi około 900 °C. Stężenie tlenu jest niskie w obszarze odgazowania oraz wzrasta do 21 % w strefie dopalania karbonizatu [124]. Zgodnie z tym można uznać, że związki gazowe są najbardziej uwalniane na początku strefy odgazowania, a ich koncentracja stopniowo spada wzdłuż rusztu. Dodatkowo stężenie tlenu nad rusztem ma odwrotną tendencję (niskie w strefie suszenia i odgazowania oraz wzrost wzdłuż rusztu). Jest to związane z brakiem substancji palnych oraz koniecznością schładzania rusztu.

Dodatkowo, aby termiczna konwersja odpadów przebiegała poprawnie należy zachować odpowiednie warunki procesu. Zgodnie z [125] spalarnie odpadów to instalacje, w których produkty spalania znajdują się nie mniej niż 2 s w temperaturze minimalnej 850 °C lub w przypadku odpadów niebezpiecznych zawierających więcej niż 1 % chlorowcowanych substancji organicznych w postaci chloru, w temperaturze 1100 °C.

W [126] przedstawiono zależność temperatury spalania od współczynnika nadmiaru powietrza (1,0 - 3,0), zawartości wilgoci w paliwie odpadowym (0 – 50 %) oraz temperatury dostarczanego powietrza do spalania (20 °C, 200 °C oraz 400 °C). Dodatkowo wzięto pod uwagę zakres temperatury spalania wynoszący 900 – 1100 °C. Zgodnie z uzyskanymi wynikami można spalać paliwa odpadowe bez wstępnego podgrzania powietrza o zawartości wilgoci do 30 %. Większa wilgotność paliwa wymaga zastosowania wstępnego podgrzania powietrza. Dodatkowo wraz ze wzrostem zawartości wilgoci w paliwie zmniejsza się stosunek nadmiaru powietrza. Przykładowo dla dostarczanego powietrza o temperaturze 20 °C oraz procesu spalania w 900 °C przy zmianie zawartości wilgoci w paliwie od 0 % do 45 % stosunek nadmiaru powietrza zmniejsza się z 2,0 do 1,0. Ponadto zanotowano, że nawet niewielka ilość ciepła pobrana w palenisku prowadzi do zmiany temperatury spalania, a czasem powoduje brak możliwości uzyskania wymaganych temperatur.

2.4.2. Mechanizm odparowania i kinetyka konwersji metali ciężkich oraz ich chlorków podczas obróbki cieplnej

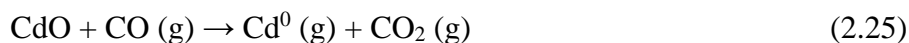
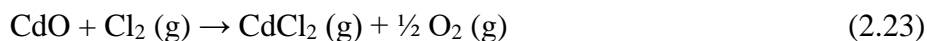
Główną wadą termicznej konwersji paliw odpadowych jest przedostawanie się zanieczyszczeń do atmosfery. Emisja pierwiastków ekotoksycznych do atmosfery zależy w głównej mierze od zawartości tych pierwiastków w paliwie oraz formy ich występowania. Dodatkowo duże znaczenie ma stan fizykochemiczny spalin, taki jak temperatura, skład spalin, zawartość chloru w spalinach oraz zawartość wilgoci. Ponadto na ich emisję duży wpływ mają parametry wpływające na kinetykę spalania takie jak czas retencji, warunki mieszania, rodzaj paleniska oraz układ oczyszczania spalin. W procesach termicznej konwersji stałych paliw odpadowych pierwiastki te przechodzą do popiołu dennego, popiołu lotnego lub odparowują (spaliny). Wyższa temperatura i duża dostępność chloru w gazie sprzyja odparowaniu większości metali, natomiast utlenianie/redukcja, czas retencji, zawartość wilgoci wykazuje różnorodny wpływ na przenoszenie określonych metali. Dodatkowo w chłodniejszych strefach ciągu spalinowego pierwiastki ekotoksyczne mogą kondensować na powierzchniach cząstek popiołu lotnego. Ponadto zastosowane procesy

oczyszczania spalin (metody wtórne) oraz w razie potrzeby lepszego oczyszczenia spalin, metody sorpcyjne powodują oczyszczenie spalin z pierwiastków ekotoksycznych [127-128].

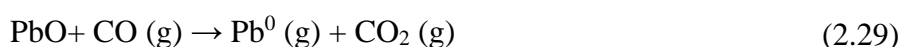
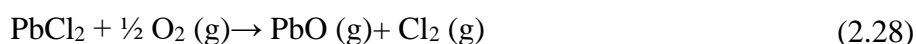
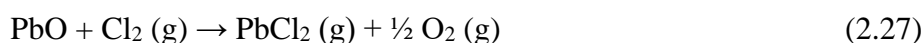
Podczas spalania paliw odpadowych można wyróżnić następujące metale ciężkie zawarte w paliwie: mangan (Mn), nikiel (Ni), kobalt (Co), chrom (Cr), wanad (V), Kadm (Cd), ołów (Pb), cynk (Zn), antymon (Sb), arsen (As), miedź (Cu) oraz rtęć (Hg). Przeprowadzono wiele badań dotyczących mechanizmu parowania metali ciężkich oraz ich chlorków w wysokich temperaturach [129-133]. Wykazano, że temperatura topnienia metali i ich związków ma ogromne znaczenie na ich zachowanie związane z parowaniem. Temperatura topnienia mniejsza niż 1550 °C powoduje tendencję do występowania metalu na powierzchniach cząstek popiołu lotnego. Porównując lotność tlenków, chlorków, siarczanów oraz pierwiastków można wywnioskować, że głównym czynnikiem decydującym o obecności metalu w rdzeniu lub na powierzchni cząsteczki popiołu lotnego jest właśnie temperatura topnienia [132-133]. Jest to zgodne z klasyfikacją pierwiastków chemicznych pod względem ich wzbogacenia w popiele lotnym [130, 133-136].

Mn, Ni, Co, Cr oraz V należą do pierwiastków o wysokiej temperaturze topnienia (odpowiednio 1244 °C; 1453 °C; 1495 °C; 1860 °C oraz 1910 °C), które nie mają zdolności do ulatniania się w temperaturze spalania. Wchodzą tym samym w skład popiołu lotnego oraz tylko w minimalnym stopniu osadzają się na powierzchni cząstek popiołu dennego. Cd, Pb, Zn, Sb, As oraz Cu to pierwiastki, które utleniają się podczas spalania oraz mają mniejszą szansę na pozostanie w popiele dennym (ich temperatura topnienia to odpowiednio 321 °C; 327,5 °C; 419,5 °C; 630 °C; 814 °C oraz 1084,6 °C). Wraz ze spadkiem temperatury spalin ich związki kondensują na powierzchniach popiołu lotnego. Hg pozostaje w fazie gazowej podczas całego procesu spalania (temperatura topnienia Hg wynosi -38,68 °C, temperatura parowania 356,58 °C). Badania kinetyki utleniania się metali ciężkich pokazują, że jest to złożona funkcja czasu, temperatury, występujących pierwiastków oraz innych istotnych parametrów procesu [131, 137-140]. Poniżej przedstawiono reakcje kilku metali ciężkich podczas termicznej konwersji paliw odpadowych.

W warunkach utleniających Cd reaguje z tlenem, a następnie stosunkowo łatwo łączy się z Cl tworząc CdCl_2 (g). Następnie CdCl_2 (g) zaczyna parować (powyżej 300 C). W przedziale temperatury między 300 °C a 1000 °C jest to główny produkt reakcji (reakcja (2.23)). Powyżej tej temperatury dominuje Cd^0 (g) z nieznaczną ilością CdO (g) (reakcja (2.24)). W warunkach redukujących następuje redukcja CdO do Cd^0 (g) (reakcja (2.25)). Dodatkowo CdO może ulec reakcji z SiO_2 tworząc gazowy związek CdSiO_3 (równanie (2.26) [141-144].



W atmosferze utleniającej, następuje uwalnianie Pb^0 , a następnie reakcja z tlenem tworząc PbO (powyżej $800\text{ }^\circ\text{C}$). Następnie tlenek ten reaguje z Cl tworząc $\text{PbCl} (\text{g})$ w temperaturze $300 - 800\text{ }^\circ\text{C}$ (reakcja (2.27)). Ostatecznie ulatnia się $\text{PbCl}_2 (\text{g})$ (w temperaturze powyżej $300\text{ }^\circ\text{C}$) (reakcja (2.28)). W atmosferze redukcyjnej oraz w temperaturze poniżej $780\text{ }^\circ\text{C}$ dominują Pb^0 oraz PbCl_2 . W wyższej temperaturze stopniowo wzrasta Pb^0 oraz zmniejsza się zawartość chlorków (reakcja (2.29)) [133, 141-142].



Ołów może reagować z składnikami popiołu tworząc stabilne związki (reakcja (2.30) oraz (2.31)) [133].

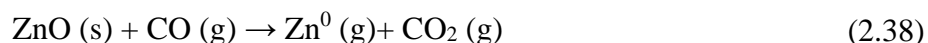
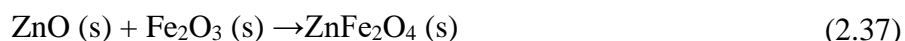
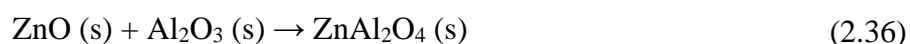
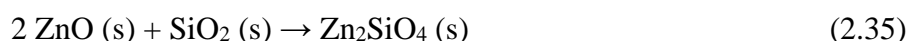
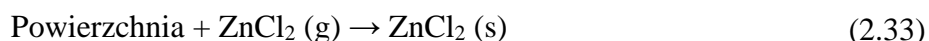
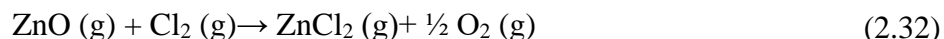


Stopień odparowania Zn zależy między innymi od składu materiału macierzystego oraz jego powierzchni właściwej. Najpierw następuje utlenianie, po którym ZnO reaguje z gazowym Cl (reakcja (2.32)). W dalszej kolejności następuje absorpcja ZnCl_2 na powierzchni materiału (reakcja (2.33)). W przypadku niskiego potencjału Cl w układzie, Zn będzie występował w postaci tlenku lub metalu. Zaadsorbowany ZnCl_2 reaguje z parą wodną zawartą w powietrzu (reakcja (2.34)). Szybkość reakcji zależy między innymi od pokrytej powierzchni. Następnie $\text{ZnO} (\text{s})$ reaguje z tlenkami popiołu (SiO_2 , Al_2O_3 oraz Fe_2O_3) powodując powstanie bardziej stabilnych związków (Zn_2SiO_4 , ZnAl_2O_4 oraz ZnFe_2O_4) (reakcje (2.35), (2.36) oraz (2.37)) [145].

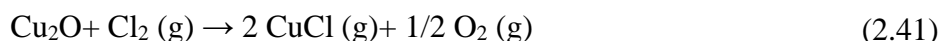
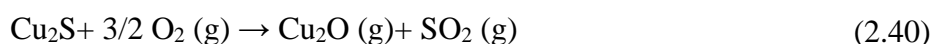
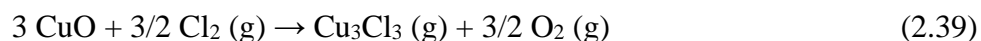
W atmosferze utleniającej dominuje $2\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$ (krystaliczny) dla całego zakresu temperatury. Ilość $\text{ZnO} (\text{g})$ znacząco wzrasta od $1180\text{ }^\circ\text{C}$ do $1330\text{ }^\circ\text{C}$. Zawartość $\text{ZnCl}_2 (\text{g})$

wzrasta wraz z temperaturą. Około 280 °C ZnCl_2 (s) przekształca się w ZnO (s) [133, 141-142, 146].

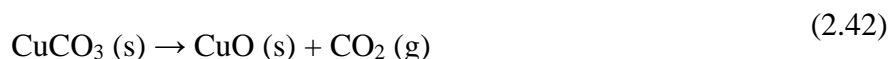
W atmosferze redukcyjnej dominuje $2\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$ (s), którego zawartość maleje do 830 °C. Powyżej tej temperatury dominuje Zn^0 (g) (reakcja (2.38)), obserwuje się też niewielką ilość ZnCl_2 (g). Zn można całkowicie uwolnić przy pomocy nadmiaru Cl lub w warunkach silnie redukujących [133, 141, 145].

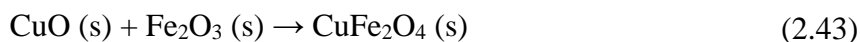


W atmosferze utleniającej Cu jest obecna tylko w postaci gazowej. W wysokiej temperaturze następuje uwolnienie Cu^0 (g) oraz tworzenie się CuO (g). Następnie obniżenie temperatury powoduje tworzenie się chlorków Cu_3Cl_3 (g) do 900 °C (reakcja (2.39)) oraz CuCl powyżej 900 °C. Do temperatury 200 °C CuO (g) oraz CuCl są stabilne. W atmosferze redukcyjnej Cu występuje w postaci siarczanów (np. Cu_2S) (reakcja (2.40)). Następnie stopniowo rośnie zawartość CuCl (reakcja (2.41)) [141-142].



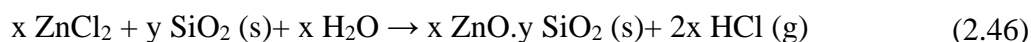
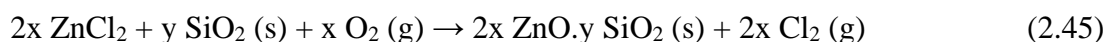
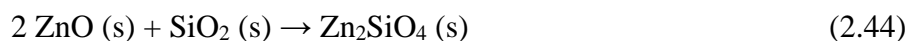
W obecności produktów spalania frakcja popiołu lotnego zmienia się częściowo w organiczną materię, co następnie powoduje zmniejszanie utleniania Cu poprzez tworzenie CuAl_2O_4 oraz CuFe_2O_4 (reakcja (2.42) oraz (2.43)) [142,147].





Rtęć podczas spalania paliw alternatywnych istnieje wyłącznie w postaci gazowej (rtęć elementarna) oraz jako gazowe lub stałe nieorganiczne związki rtęci w spalinach. Podczas spalania Hg^0 jest uwalniana oraz przekształcana w głównej mierze w części dopalania, oraz później wychwytywana w konwencjonalnych systemach oczyszczania spalin (np. mokre absorbery lub filtry tkaninowe). W sprzyjającej temperaturze Hg^0 może pozostać jako jednoatomowa lub stworzyć nieorganiczną rtęć (Hg_2^{2+}) lub związki Hg^{2+} . Zakłada się, że główne utlenione formy rtęci w gazach spalinowych to związki Hg^{2+} ze względu na niestabilność związków Hg_2^{2+} przy niskich stężeniach. Następnie występuje reakcja Hg^0 z HCl (g) lub $\text{Cl}_2 \text{ (g)}$ do $\text{HgCl}_2 \text{ (g)}$. Reakcja ta jest uznawana za dominujący mechanizm przemiany rtęci w spalinach. Powstałe związki mogą pozostać w gazie spalinowym lub absorbować na cząstkach popiołu lotnego [148-157].

Jedną z metod ograniczania parowania metali ciężkich mogą być różnego rodzaju sorbenty glinokrzemianowe takie jak kaolin, montmorylonit czy zeolit. Tworzenie stabilnych związków takich jak ferryty, krzemiany czy gliniany (np. ZnFe_2O_4 , Zn_2SiO_4 i ZnAl_2O_4) powoduje zahamowanie parowania metali ciężkich oraz zmniejszenie tworzenia się warstwy chlorkowej. Przykładowe oddziaływanie SiO_2 , będącego jednym z głównych składników glinokrzemianowych dodatków paliwowych z tlenkami oraz chlorkami cynku przedstawiono korzystając z reakcji (2.44)-(2.46) [133, 144-145, 159-160].



2.4.3. Metody badania wymywalności

Podczas oceny wymywalności substancji szkodliwych z różnego rodzaju materiałów należy zwrócić uwagę na kilka istotnych parametrów. Jednym z nich jest rodzaj cieczy wymywającej. Należy jak najlepiej odwzorować warunki panujące w miejscu składowania, dlatego też przed przystąpieniem do właściwych badań należy najpierw ocenić środowisko potencjalnego składowania. Wśród cieczy wymywających można wyróżnić [164-188]:

- roztwory kwasów organicznych (np. kwas octowy) jakie mogą występować na składowiskach odpadów komunalnych,
- wodę pozwalającą na determinację pH odcieku poprzez odpad (brak symulacji warunków atmosferycznych składowiska),
- roztwory kwasów nieorganicznych (np. kwas azotowy (V) oraz kwas siarkowy (VI)) pozwalające na symulację wpływu pH o odczynie kwaśnym (symulacja opadów deszczu).

Wyżej wymienione ciecze wymywające determinują pH roztworu (roztwory kwasów organicznych oraz nieorganicznych) lub pozwalają na zdeterminowanie tej wartości poprzez badany materiał (woda). Następnymi ważnymi parametrami są stosunek ilości cieczy wymywającej do badanego materiału (stosunek L/S) oraz czas kontaktu. Odpowiednio dobrane wyżej wymienione parametry pozwalają na prawidłowe przeprowadzenie testu, w którym odpowiednia ilość cieczy wymywającej ma kontakt z określoną ilością odpadu w ogólnie zdefiniowanym czasie badania. Następnym dość istotnym parametrem podczas badań wymywalności to uziarnienie materiału, które może znacząco wpływać na wyniki testu. Istnieją metody, w których ogólnie określono maksymalną wielkość ziaren materiału wsadowego (kilka/kilkadziesiąt milimetrów lub mikrometrów) oraz takie, w których uziarnienie nie jest istotne. Ostatnim parametrem, na który należy zwrócić uwagę są warunki składowania. Wśród nich można wyróżnić warunki aerobowe, w których ciecz wymywająca zawiera tlen oraz anaerobowe, w których tlen nie występuje. Jest to stosunkowo ważny parametr ze względu na wiarygodność przeprowadzanego testu. Dlatego też przed wykonaniem badań należy zastanowić się jak badany materiał będzie składowany. Otrzymanie odpowiednich warunków podczas przeprowadzania testu wymywania jest istotne ze względu na odwzorowanie warunków składowania oraz osiągnięcie niezbędnej wydajności procesu [164-188].

Tab. 2.6 - Tab. 2.8 przedstawiają różne rodzaje analizy wymywalności, wśród których można wyróżnić metody statyczne oraz dynamiczne. Do metod statycznych zalicza się

metody pojedynczej ekstrakcji (Tab. 2.6). Badania wg tej metody wykonuje się przy użyciu ściśle określonej ilości cieczy oraz materiału (stosunek objętości do masy (v/m), masy do masy (m/m) lub objętości do objętości (v/v)). Dodatkowo dla każdej z metod określony jest odpowiedni czas trwania testu oraz moment poboru odcieku (podczas trwania lub na koniec testu). Metody pojedynczej ekstrakcji (statyczne) zakładają osiągnięcie równowagi przed zakończeniem trwania testu. Nieosiągnięcie równowagi skutkuje zaniżonymi lub zawyżonymi stężeniami poszczególnych składników w badanym wyciągu. Do metod dynamicznych można zaliczyć metody wielokrotnej ekstrakcji (Tab. 2.7) oraz wymywanie przepływowe (Tab. 2.8). Obie są oparte na odnawianiu wymywanej cieczy. Wymiana cieczy może odbywać się w sposób ciągły lub okresowy, dzięki czemu można uzyskać wyniki kinetyki mobilizacji zanieczyszczeń [164-188].

Tab. 2.6 Metody pojedynczej ekstrakcji [174-180]

Nazwa metody	Ciecz wymywanąca	pH cieczy	Stosunek L/S	Czas kontaktu	Uziarnienie materiału	Warunki składowania
ASTM D 3987	Woda wysokiej czystości (np. woda dejonizowana, woda destylowana)	pH determinowane przez badany materiał	20/1 (v/m)	18 godz.	nie określono	aerobowe
ASTM D 6234	Woda wysokiej czystości (np. woda dejonizowana, woda destylowana); zakwaszona HNO ₃ i H ₂ SO ₄	(pH 4,2-5,0; pH dopasowane do warunków środowiska); determinowane przez badany materiał	20/1 (m/m)	18 godz.	9,5 mm	aerobowe
SPLP	Woda wysokiej czystości (np. woda dejonizowana, woda destylowana); zakwaszona HNO ₃ i H ₂ SO ₄	(pH 4,2-5,0; pH dopasowane do warunków środowiska); determinowane przez badany materiał	20/1 (m/m)	18 godz.	9,5 mm	aerobowe
TCLP	Kwas octowy dla odpadów o wysokiej zawartości alkaliów; kwas octowy zbuforowany NaOH dla pozostałych odpadów	pH 2,9; pH 4,9; pH determinowane przez wymywany materiał	20/1 (m/m)	18 godz.	9,5 mm	aerobowe
DRET	Woda z miejsca składowania	pH determinowane przez badany materiał	226/1 (v/v)	2 godz.	nie określono	aerobowe
SET	Woda z miejsca składowania	pH determinowane przez badany materiał	4/1 (v/v)	2 godz.	nie określono	aerobowe
NEN 7341	Woda wysokiej czystości (np. woda dejonizowana, woda destylowana); zakwaszona HNO ₃	(pH 4 i pH 7); wartość pH utrzymywana przez cały czas trwania testu	50/1 (v/m)	2 godz. / etap	<125 μm	aerobowe
EN 12457/1-4	Woda wysokiej czystości (np. woda dejonizowana, woda destylowana)	pH determinowane przez badany materiał	2/1 (v/m); 10/1 (v/m)	24 godz.	< 4mm; <10 mm	aerobowe

Tab. 2.7 Metody wielokrotnej ekstrakcji [181-183]

Nazwa metody	Ciecz wymywanąca	pH cieczy	Stosunek L/S	Czas kontaktu	Uziarnienie materiału	Warunki składowania
ASTM D 4793	Woda wysokiej czystości (np. woda dejonizowana, woda destylowana)	pH determinowane przez badany materiał	20/1 (v/m)	18 godz.	nie określono	aerobowe
ASTM D 5744	Woda wysokiej czystości (np. woda dejonizowana, woda destylowana)	pH determinowane przez badany materiał	0,5/1 (v/m); 1/1 (v/m); odświeżany wielokrotnie	1 godz./cykl; w wiele cykli	150 μm	aerobowe
SBLT	Woda wysokiej czystości (np. woda dejonizowana, woda destylowana)	pH determinowane przez badany materiał	4/1 (m/m)	24 godz.	nie określono	aerobowe i anaerobowe

Tab. 2.8 Metody przepływowe [184-188]

Nazwa metody	Ciecz wymywanąca	pH cieczy	Stosunek L/S	Czas kontaktu	Uziarnienie materiału	Warunki składowania
NEN 7345	Woda wysokiej czystości (np. woda dejonizowana, woda destylowana)	pH determinowane przez badany materiał	5/1 (v/v)	8 godz. i 1, 2, 4, 9, 16, 36, 64 dni	Monolit > 40 mm	aerobowe
ASTM D 4874	Woda wysokiej czystości (np. woda dejonizowana, woda destylowana)	pH determinowane przez badany materiał	nie dotyczy	dzień - miesiąc	10 mm	aerobowe
PCLT	Woda (jakość i pochodzenie nie określone)	pH determinowane przez badany materiał	nie dotyczy	tygodnie	nie określono	anaerobowe
NEN 7343	Woda wysokiej czystości (np. woda dejonizowana, woda destylowana)	(pH 4) determinowane przez badany materiał	7 frakcji odcieku z zakresu L/S=0,1- 10 l/kg	21 dni	< 4 mm (95 % materiału)	-
prEN 14405	Woda zakwaszona	Woda zakwaszona	0,1/10 (v/m)	-	< 4 mm	-

W Polsce obowiązuje Rozporządzenie Ministra Gospodarki w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach [189], które jednoznacznie określa dopuszczalne

granice wartości wymywania (Tab. 2.9). Wartości te odwołują się także do Decyzji Rady Unii Europejskiej [190]. Według tych dokumentów metodami, które należy stosować w całej Unii Europejskiej są:

- metoda statyczna – EN 12457/1-4 [180];
- metoda dynamiczna – prEN 14405 [188].

Tab. 2.9 Dopuszczalne graniczne wartości wymywania [189-190]

Zakres badań	Symbol	Jednostka	Stosunek L/S = 10 l/kg	Stosunek L/S = 2 l/kg
Arsen	As		0,5	0,1
Bar	Ba		20	7
Kadm	Cd		0,04	0,03
Chrom całkowity	Cr		0,5	0,2
Miedź	Cu		2	0,9
Rtęć	Hg		0,01	0,003
Molibden	Mo		0,5	0,3
Nikiel	Ni		0,4	0,2
Ołów	Pb	mg/kg masy suchej	0,5	0,2
Antymon	Sb		0,06	0,02
Selen	Se		0,1	0,06
Cynk	Zn		4	2
Chlorki	Cl		800	550
Fluorki	F		10	4
Siarczany	SO ₄ ²⁻		1000	560
Wskaźnik fenolowy	-		1	0,5
Rozpuszczony węgiel organiczny	DOC		500	240
Stałe związki rozpuszczalne	TDS		4000	2500

3. CEL, ZAKRES I TEZY PRACY

3.1. Cel pracy

Kłopotliwe pierwiastki chemiczne, które mogą występować w biomase oraz paliwach odpadowych to Cl, S, metale alkaliczne (głównie K i Na) oraz metale ciężkie. Wraz ze wzrostem ilości Cl w paliwie obserwuje się znaczny wzrost ulatniania się i tworzenia chlorków Na, K, Zn i Pb. Związki te charakteryzują się niską temperaturą topnienia i podążają wraz z gazami spalinowymi oraz mogą skraplać się lub przywierać do rur ekranowych i przegrzewaczy, zwiększając ryzyko powstania korozji wysokotemperaturowej. Dodatkowo metale ciężkie uwalniane do atmosfery podczas termicznej konwersji paliw są szkodliwe dla środowiska oraz ludzi. Wytworzone uboczne produkty spalania pochodzące ze spalania paliw odpadowych także zawierają metale ciężkie. Dalsze ich zagospodarowanie może powodować wymywanie metali ciężkich na przykład podczas ich składowania.

W związku z powyższym głównym celem pracy było wykonanie badań polegających na zastosowaniu glinokrzemianowych dodatków paliwowych (haloizyt i kaolin) w celu eliminacji problemów eksploatacyjnych i środowiskowych podczas termicznej konwersji paliw stałych niskiej jakości.

3.2. Zakres pracy

Praca obejmowała:

- wykonanie charakterystyki paliw stałych niskiej jakości pod kątem ich wykorzystania w recyklingu energetycznym, tj. dla procesu spalania;
- optymalizację procesu spalania paliw biomasowych za pomocą dodatków ukierunkowanych na obniżenie niekorzystnych procesów występujących podczas spalania paliw niskiej jakości;
- identyfikację struktury wewnętrznej peletów z addytywem oraz wpływu zawartości wilgoci przed procesem peletyzacji na produkt końcowy;
- porównanie charakterystyki glinokrzemianowych dodatków paliwowych; (analiza termiczna, tlenkowa, SEM-EDS);
- badania wpływu dodatków paliwowych na reakcje z chlorkiem potasu zachodzące podczas spalania;

- zastosowanie idei gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ) w termicznej konwersji pozostałości z rozdrabniaczy samochodów (ASR);
- badania wpływu glinokrzemianowych dodatków paliwowych na retencję metali ciężkich podczas termicznej konwersji ASR.

3.3. Tezy pracy

W pracy postawiono następujące tezy naukowe:

- Glinokrzemianowe dodatki paliwowe można bezpiecznie stosować w zadaniach optymalizacji procesu spalania paliw niskiej jakości na każdym etapie tego procesu (brak niekorzystnego wpływu na strukturę wewnętrzną peletów i proces peletyzacji, brak pogorszenia parametrów paliwa, pozytywny wpływ na proces spalania, pozytywny wpływ na jakość UPS).
- Glinokrzemianowe dodatki paliwowe podczas reakcji z chlorkiem potasu powodują powstanie bardziej stabilnych związków, które ograniczają zjawisko korozji wysokotemperaturowej kotłów.
- Zastosowanie glinokrzemianowych dodatków paliwowych jest skutecznym sposobem retencji metali ciężkich w popiołach dennych.
- Kondycjonowanie paliw dodatkami glinokrzemianowymi pozwala zagospodarować UPS zgodnie z założeniami GOZ.

4. METODOLOGIA PROWADZENIA BADAŃ

4.1. Badania struktury wewnętrznej peletów z addytywem oraz wpływu zawartości wilgoci przed procesem peletyzacji na produkt końcowy

W badaniach przedstawiono analizę rozkładu wielkości cząstek wewnątrz peletów oraz wpływu zawartości wilgoci przed procesem peletyzacji na wytrzymałość mechaniczną produktu końcowego. Ponadto zbadano wpływ dodatku glinokrzemianowego na wyżej wymienione parametry.

4.1.1. Materiał do badań oraz przygotowanie próbek

Analizę rozkładu wielkości cząstek wewnątrz peletów oraz badań wpływu zawartości wilgoci przed procesem peletyzacji na wytrzymałość mechaniczną produktu końcowego przeprowadzona dla czterech rodzajów biomasy:

- SP-K - słoma pszenno -żytnia (z obszaru Polski);
- DM - miskantus, DS - słoma zbożowa (z obszaru Niemiec);
- BZ - biomasa zielna.

Do badań wykorzystano także haloizyt jako dodatek glinokrzemianowy. Analiza techniczna paliw została wykonana przy użyciu metody wagowej za pomocą pieca ceramicznego Czyłok FCF 22HM oraz suszarki laboratoryjnej zgodnie z odpowiednimi normami dla paliw biomasowych [191-192]. Pozostałe analizy zlecono do przeprowadzenia zgodnie z normami PN/EN w zewnętrznym laboratorium. Zawartość C, H, N, S i Cl oznaczono zgodnie z [193-194]. Dodatkowo wartości ciepła spalania oraz wartości opałowej dla badanych paliw określono metodą kalorymetryczną według [195]. W Tab. 4.1 przedstawiono podstawową analizę paliw, z której wynika, że badane paliwa charakteryzowała zawartość wilgoci w przedziale 9,2 – 13,6 %. Ich wartość opałowa wynosiła od 16,27 MJ/kg do 19,9 MJ/kg. Ponadto wykazywały stosunkowo wysoką zawartością popiołu oraz chloru.

Tab. 4.1 Wyniki analizy paliw zastosowanych podczas badań rozkładu wielkości cząstek wewnątrz peletów oraz wpływu zawartości wilgoci przed peletyzacją na produkt końcowy (r - stan roboczy; d - stan suchy)









Parametr	Symbol	Jednostka	Próbka			
			BZ	SP-K	DS	DM
Wilgoć całkowita	W ^r	%	9,2	13,6	11,7	10,2
Popiół – r	A ^r	%	4,4	5,6	9,5	3,7
Popiół - d	A ^d	%	4,9	6,5	10,8	4,2
Ciepło spalania	HCV ^d	MJ/kg	19,41	18,55	17,40	18,56
Wartość opałowa	LCV ^d	MJ/kg	18,19	17,35	16,27	17,35
Węgiel	C ^d	%	47,7	45,9	44,1	50,5
Wodór	H ^d	%	5,92	5,82	5,49	5,87
Azot	N ^d	%	2,95	0,57	0,86	0,43
Siarka	S ^d	%	0,100	0,090	0,130	0,060
Chlor	Cl ^d	%	0,085	0,188	0,433	0,094

4.1.2. Opis eksperymentu

- Rozkład wielkości cząstek wewnątrz peletów

Rozkład wielkości cząstek wewnątrz peletów został określony przy użyciu normy EN 17830 [45]. Metoda opiera się na mokrej dezintegracji peletów. Badania składały się z czterech etapów. Próbkę (Rys. 4.1) o masie 300 g umieszczono w pojemniku do dezintegracji, a następnie dodano wodę dejonizowaną, której temperatura nie przekraczała temperatury wrzenia. Kiedy materiał (pelety) pochłonął maksymalną ilość wody, ostrożnie wymieszano powstałą zawiesinę. W momencie całkowitej dezintegracji przykryto pojemnik pokrywą w celu uniknięcia parowania wody oraz możliwości przedostania się zanieczyszczeń. Po dwóch godzinach osiągnięto całkowity rozpad próbki oraz zakończono pierwszy etap procedury. Następnie próbkę odsączono i poddano procesowi suszenia w temperaturze nie przekraczającej 60 °C do momentu osiągnięcia wilgotności w zakresie od 5 % do 15 %. Czas trwania procesu suszenia dobierano dla każdej próbki indywidualnie. Następnie, próbka została dokładnie wymieszana oraz pozostawiona na dwie godziny w atmosferze pokojowej. Trzeci etap procedury to oznaczenie zawartości wilgoci. W tym celu próbkę podzielono na dwie części (po około 150 g), jedną z nich wykorzystano do oznaczenia zawartości wilgoci zgodnie normą [191]. Natomiast drugą część zastosowano w ostatnim etapie procedury do wykonania analizy sitowej, podzielono na cztery równe próbki testowe, a następnie przy użyciu przesiewacza Multiserw LPZB-2e z zestawem następujących sit:









0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 oraz 3,0 mm, poddano analizie. Procedurę tę zastosowano osobno do każdej z badanych biomas (SP-K, DM, DS oraz BZ).

Próbka	Próbka bez haloizytu	Próbka z haloizytem
BZ	(a) 	(e) 
DM	(b) 	(f) 
DS	(c) 	(g) 
SP-K	(d) 	(h) 

Rys. 4.1 Próbki wykorzystane podczas badań rozkładu wielkości cząstek wewnątrz peletów (a – BZ0, b – DM0, c – DS0, d – SP-K0, e - BZ2, f – DM4, g – DS4, h – SP-K4); 0 – bez haloizytu, 2 lub 4 – 2% lub 4% haloizytu

- Wpływ zawartości wilgoci przed procesem peletyzacji na produkt końcowy

Badania wpływu zawartości wilgoci przed procesem peletyzacji na produkt końcowy odbywały się w czterech etapach. Rys. 4.2 przedstawia próbki biomasy, natomiast na Rys. 4.3 pokazano próbkę dodatku glinokrzemianowego (haloizyt). Pierwszy z etapów, przygotowanie próbki do badań, polegał na wydzieleniu odpowiedniej masy materiału, a następnie wykonaniu analizy sitowej oraz analizy zawartości wilgoci wg normy [191]. Drugi etap polegał na nawilżeniu próbki odpowiednią ilością wody (zastosowano dwie pojemności), a następnie na pozostawieniu na 48 godzin w celu wchłonięcia jej przez próbkę. Po tym czasie oddzielono część badanej próbki w celu wyznaczenia zawartości wilgoci wg [191]. Pozostały materiał próbki posłużył jako materiał wsadowy do procesu peletyzacji (etap 3).

Próbka	Próbka bez haloizytu	Próbka z haloizytem
BZ	(a) 	(e) 
DM	(b) 	(f) 
DS	(c) 	(g) 
SP-K	(d) 	(h) 

Rys. 4.2 Próbki wykorzystane podczas badań wpływu zawartości wilgoci przed peletyzacją na produkt końcowy; (a) – BZ0, (b) – DM0, (c) – DS0, (d) – SP-K0, (e) - BZ2, (f) – DM4, (g) – DS4, (h) – SP - K4; 0 – bez haloizytu, 2 lub 4 – 2% lub 4% haloizytu



Rys. 4.3 Próbkę haloizytu użyta podczas badań wpływu zawartości wilgoci przed peletyzacją na produkt końcowy

Proces peletyzacji wykonano przy użyciu peletciarki WKL - 230B (Rys. 4.4). Parametry techniczne peletciarki przedstawiono w Tab. 4.2.

Tab. 4.2 Parametry techniczne peletciarki WKL - 230B

Parametr	Jednostka	Wartość
Napięcie zasilania	V	380 (3 fazy)
Moc silnika	kW	11
Wydajność	kg/h	150 – 400 (w zależności od materiału)
Współczynnik mocy ($\cos\phi$)	-	0,84
Średnica gotowych peletów	mm	6
Wymiary urządzenia	mm	1140x470x970
Waga	kg	320
Dostępne matryce	mm	4, 6, 8



Rys. 4.4 Peletciarka WKL - 230B [196]

Ostatni etap badań polegał na wyznaczeniu wytrzymałości mechanicznej peletów zgodnie z normą [197]. Badania te zostały wykonane przez zewnętrzne laboratorium. Do badań dostarczono próbkę o masie 1 kg, która została podzielona na dwie równe części. Następnie, każda z nich została umieszczona w urządzeniu do testowania wytrzymałości peletów. Skrzynia maszyny bębnowej obracała się z prędkością równą 50 ± 2 obr/min oraz wykonała 500 obrotów. Następnie przesiano próbkę przy zastosowaniu sita 3,15 mm (wykonanie od 5 do 10 ruchów okrężnych). Ostatecznie zważono ilość próbki pozostającą na sicie a następnie obliczono wytrzymałość mechaniczną próbki za pomocą równania (4.1) [197]. Wyżej wymienione czynności zostały wykonane osobno do każdej z badanych biomas (SP-K, DM, DS oraz BZ).

$$DU = \frac{m_A}{m_E} \cdot 100, \% \quad (4.1)$$

gdzie:

DU – wytrzymałość mechaniczna, %,

m_E – masa peletów przed testem, g,

m_A – masa peletów po teście, g.

4.2. Termograwimetryczna analiza paliw z dodatkami

Głównym celem badań było określenie parametrów kinetycznych rozkładu termicznego różnych rodzajów biomasy z dodatkiem za pomocą analizy termograwimetrycznej. W tym celu dokonano porównania wybranych metod analiz nieizotermicznych oraz wykonano badania kinetyki rozkładu termicznego biomasy. Proces kontrolowano za pomocą analizatora TG/DSC SETARAM LABSYSTM w atmosferze powietrza, a krzywe analizy termicznej rejestrowano przy kilku liniowych szybkościach nagrzewania. Do obliczenia parametrów równania Arrheniusa wykorzystano dwie nieizotermiczne metody, tj. Kissingera oraz Ozawy. Zbadano również wpływ szybkości nagrzewania oraz haloizytu, jako dodatku do paliwa, na rozkład termiczny biomasy.

4.2.1. Materiał do badań oraz przygotowanie próbek

W trakcie doświadczeń zbadano trzy próbki biomasy bez dodatku (BZ0, DM0, DS0), trzy próbki biomasy z dodatkiem haloizytu (BZ4, DM4, DS4) oraz jedną próbkę węgla (WS) (BZ - pelety zielne, DM - miscantus, DS - słoma zbożowa (z obszaru Niemiec)). W Tab. 4.3 przedstawiono charakterystyki zastosowanych paliw. Analiza techniczna została wykonana metodą wagową przy użyciu pieca ceramicznego Czylok FCF 22HM, suszarki laboratoryjnej oraz pieca muflowego Czylok FCF 2,5S zgodnie z normami dla paliw stałych [198-200] oraz biomasowych [191-192, 201]. Pozostałe analizy zostały przeprowadzone zgodnie z normami PN/EN przez zewnętrzne laboratorium akredytowane. Całkowitą zawartość C, H, N, S oznaczono zgodnie z [193-194] dla próbek biomasy oraz [202-203] dla próbki węgla. Zawartość Cl oznaczono zgodnie z [194] dla próbek biomasy i [204] dla węgla. Na i K oznaczono za pomocą optycznej spektrometrii emisyjnej - ICP-OES, natomiast zawartość O oznaczono metodą obliczeniową. Wartość opałowa badanych paliw została wyznaczona metodą kalorymetryczną według [205] (dla próbki węgla) i [195] (dla próbek biomasy). Charakterystyka teoretyczna (obliczeniowa) mieszanin paliw z dodatkami została wyznaczona na podstawie charakterystyki indywidualnego paliwa w stanie dostarczonym oraz charakterystyki dodatku haloizytu.

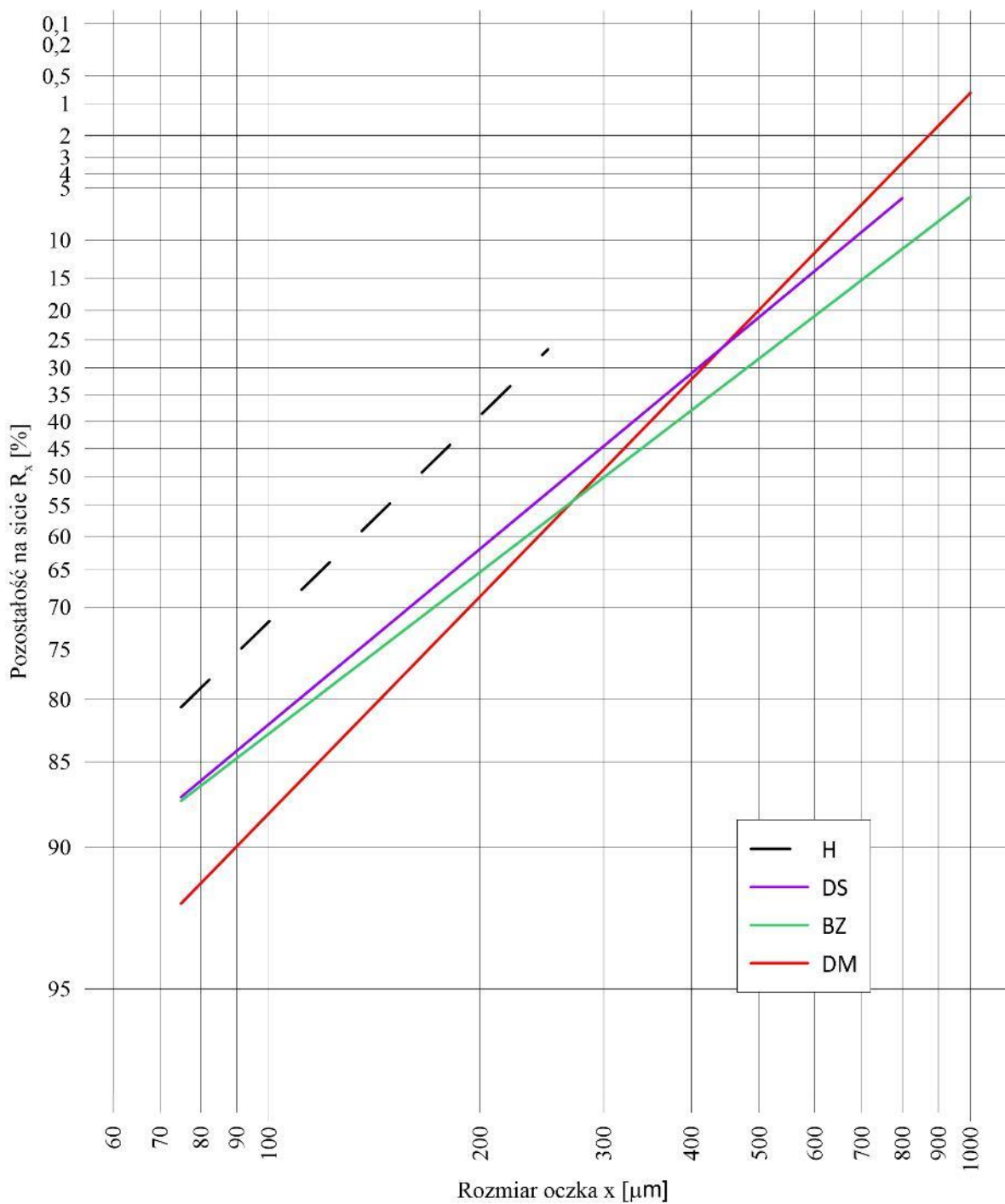
Tab. 4.3 Własności paliw użytych podczas badań termogravimetrycznych (parametry paliwa w stanie roboczym (r))

Parametr	Symbol	Jednostka	BZ0	BZ4*	DM0	DM4*	DS0	DS4*	WS
Wartość opałowa	LCV ^r	MJ/kg	16,52	15,76	16,52	15,88	14,37	13,64	23,77
Wilgoć	W ^r	%	9,20	9,30	10,20	10,30	11,70	11,80	3,90
Popiół	A ^r	%	3,83	7,83	3,86	7,86	9,13	13,13	13,8
Części lotne	V ^r	%	68,11	64,98	69,21	65,99	61,12	58,03	34,37
Węgiel związany	FC ^r	%	18,86	17,89	16,73	15,85	18,05	17,04	47,93
Węgiel	C ^r	%	43,34	41,35	43,34	41,67	38,98	37,01	61,69
Wodór	H ^r	%	5,38	5,13	5,38	5,17	4,85	4,60	4,65
Siarka	S ^r	%	0,09	0,09	0,09	0,09	0,11	0,11	1,46
Azot	N ^r	%	2,68	2,56	2,68	2,58	0,76	0,72	0,98
Chlor	Cl ^r	%	0,08	0,07	0,08	0,07	0,38	0,36	0,34
Sód	Na ^r	%	0,03	0,03	0,02	0,02	0,07	0,07	0,34
Potas	K ^r	%	0,91	0,90	0,49	0,47	1,26	1,21	0,31
Tlen	O ^r	%	34,47	33,76	33,87	31,87	32,76	31,09	12,53






* Teoretyczny (obliczony) stan paliwa

Próbki dostarczono do badań w postaci peletów (BZ, DM), brykietu (DS) oraz pyłu (WS). Następnie próbki biomasowe zostały wstępnie zmielone. Tak otrzymane próbki charakteryzowały się rozkładem cząstek pokazanym na Rys. 4.5. Próbki DS oraz SP-K charakteryzowały się wielkością ziaren mniejszą niż 1mm, natomiast dla próbek BZ i DM pozostałość na sicie 1 mm była odpowiednio mniejsza niż 6% oraz 1%. Ilość cząstek mniejszych od 75 µm różni się w zależności od biomasy: dla DS i BZ < 15 %, natomiast dla DM < 10 %. Pozostałość na sicie 200 µm dla wszystkich biomas była w zakresie 60 – 70 %. W przypadku węgla wszystkie cząstki były mniejsze niż 300 µm, natomiast pozostałość na sicie 200µm wynosiła blisko 40 %.

Następnie, próbkę około 200 g każdego paliwa zmielono przy użyciu młynka laboratoryjnego A11 basic IKA oraz przesiano z wykorzystaniem przesiewacza Multiserw LPZB-2e, tym samym uzyskując rozkład wielkości cząstek określony jako 100% < 200 µm (Rys. 4.6 oraz Rys. 4.7).



Rys. 4.5 Wykres Rosina Rammlera rozkładu granulometrycznego badanych próbek po wstępnym zmieleniu (H - haloizyt, DS - słoma zbożowa (z obszaru Niemiec), BZ - pelety zielne, DM – miscantus)

Próbka	Próbka w postaci dostarczonej	Próbka po zmieleniu (100% < 200 μm)
BZ	(a) 	(d) 
DM	(b) 	(e) 
DS	(c) 	(f) 

Rys. 4.6 Próbki biomasowe użyte do badań; (a), (b), (c) w postaci dostarczonej (przed zmieleniem) oraz (d), (e), (f) po dwukrotnym zmieleniu



Rys. 4.7 Próbka węgla użyta do badań termogravimetrycznych

Następnie każdą próbkę paliwa biomasowego podzielono na dwie części, z których jedną addytywowano dodatkiem glinokrzemianowym (haloizyt - Rys. 4.8). Zastosowano udział masowy wynoszący 4 %. Parametry użytego do badań haloizytu przedstawiono w Tab. 4.4. Zastosowany dodatek paliwowy charakteryzował się wielkością cząstek mniejszą niż 200 μm . Tak przygotowane próbki biomasowe zostały oddzielnie zmieszane w celu uzyskania odpowiedniej homogenizacji.

Tab. 4.4 Skład tlenkowy haloizytu wykorzystanego w badaniach

Parametr	Stan	Jednostka	Wartość	
Krzemionka	SiO ₂	d	%	36,9
Żelazo	Fe ₂ O ₃	d	%	17,3
Glin	Al ₂ O ₃	d	%	28,7
Mangan	Mn ₃ O ₄	d	%	0,40
Tytan	TiO ₂	d	%	2,39
Wapń	CaO	d	%	0,82
Magnez	MgO	d	%	0,43
Siarka	SO ₃	d	%	0,13
Fosfor	P ₂ O ₅	d	%	0,69
Sód	Na ₂ O	d	%	0,21
Potas	K ₂ O	d	%	0,13
Bar	BaO	d	%	0,08
Stront	SrO	d	%	0,02



Rys. 4.8 Próbkę haloizytu użyta do badań termogravimetrycznych

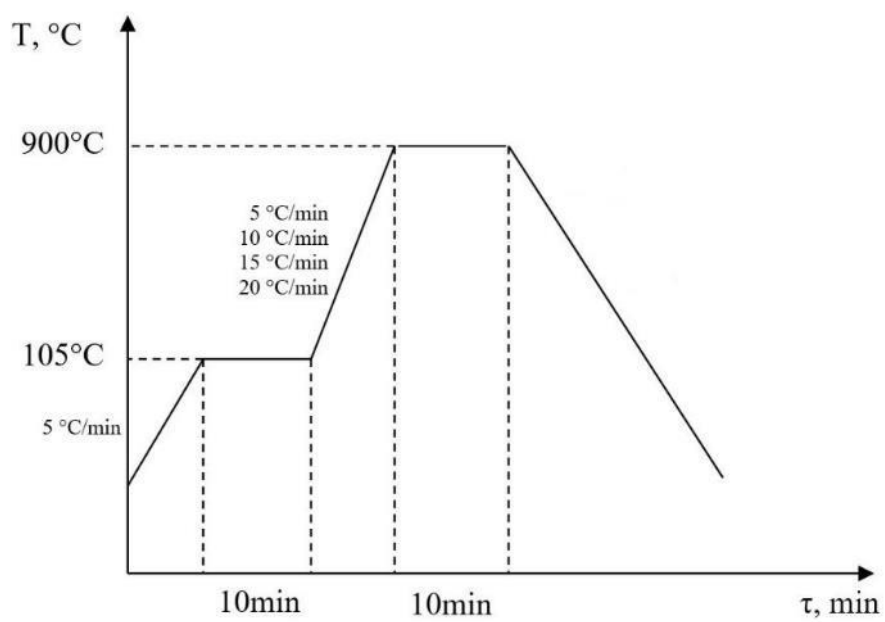
4.2.2. Opis eksperymentu

Około 10 mg próbki umieszczono w 90 μl tyglu z tlenku glinu. Każda próbka była badana w tych samych warunkach (zakres temperatur obróbki oraz atmosfera). Eksperymenty prowadzono w warunkach nieizotermicznych. Proces kontrolowano za pomocą analizatora TG/DSC SETARAM LABSYSTM (Rys. 4.9). Rys. 4.10 przedstawia procedurę nagrzewania

dla przeprowadzonych badań termogravimetrycznych. Próbki ogrzewano od temperatury otoczenia (25 °C) do 105 °C z szybkością nagrzewania (β) 5 K/min, a następnie utrzymywano przez 10 min, aby zakończyć odparowywanie wilgoci. Następnie ogrzewano je do 900 °C przy różnych szybkościach nagrzewania (β) (5, 10, 15, 20 °C/min). Następnie utrzymywano w końcowej temperaturze obróbki przez 10 min, aby zakończyć proces wypalenia. Wszystkie badania przeprowadzono w atmosferze powietrza, którego przepływ regulowano zaworem ciśnienia powietrza ustawionym na 1,5 bar (rozpatrywany przepływ powietrza jest funkcją ciśnienia powietrza, które należy regulować zaworem zgodnie z instrukcją obsługi analizatora termogravimetrycznego - dla próbek o masie mniejszej niż 20 mg ciśnienie przepływu powietrza należy ustawić na 1,5 bar). Dodatkowo przeprowadzono ślepe próby w celu skalibrowania eksperymentów.



Rys. 4.9 Analizator TG/DSC SETARAM LABSYS™ [205]



Rys. 4.10 Schemat procedury nagrzewania podczas badań termograwimetrycznych wpływu dodatków paliwowych na paliwa biomasowe

4.3. Badania interakcji paliwowych dodatków glinokrzemianowych z KCl

Badania dotyczą wpływu paliwowych dodatków glinokrzemianowych na ograniczenie tworzenia się osadów korozyjnych, powszechnie występujących w kotłach opalanych biomasą wzbogaconą K-Cl. Głównym celem pracy jest zbadanie zachowania się mieszaniny różnych rodzajów dodatków do paliw (haloizytu oraz kaolinu) z chlorkiem potasu. Przeprowadzono badania w skali laboratoryjnej, w których próbki mieszanin dodatek/KCl ogrzewano od temperatury otoczenia do 1100 °C. Badania przeprowadzono za pomocą analizy termogravimetrycznej oraz pieca mufłowego. Dodatkowo wykonano analizę z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej SEM z systemem EDS. Ponadto przeprowadzono testy w skali półtechnicznej, które polegały na zbadaniu mieszanin dodatek/KCl w celu określenia interakcji między haloizytem i KCl przy użyciu Pyłowej Komory Badawczej (PKB), która jest elektrycznie ogrzewaną pionową komorą spalania ze stali nierdzewnej.

4.3.1. Materiał do badań oraz sposób przygotowania próbek

Podczas eksperymentów badano dwa rodzaje paliwowych dodatków glinokrzemianowych, tj. haloizyt (H) i kaolin (K) z domieszką chlorku potasu (KCl).

Zastosowany w badaniach haloizyt pochodził z kopalni DUNINO położonej w południowo-zachodniej Polsce. Czysty minerał powinien składać się głównie z krzemionki oraz tlenku glinu. W porównaniu z czystą formą krystaliczną, haloizyt użyty w badaniach jest wzbogacony żelazem i innymi zanieczyszczeniami o składzie tlenkowym przedstawionym w Tab. 4.4. Kaolin składa się w głównej mierze z tych samych składników co haloizyt (na co wskazuje zawartość SiO_2 oraz Al_2O_3). W Tab. 4.5 przedstawiono wyniki analizy tlenkowej dla kaolinu użytego w badaniach. Ponadto, do doświadczeń użyto chlorku potasu (KCl) o czystości > 99,9 %.

Tab. 4.5 Wyniki analizy tlenkowej kaolinu użytego podczas badań z KCl

	Parametr	Stan	Jednostka	Wartość
Krzemionka	SiO ₂	d	%	47,3
Żelazo	Fe ₂ O ₃	d	%	0,91
Glin	Al ₂ O ₃	d	%	36,7
Mangan	Mn ₃ O ₄	d	%	<0,01
Tytan	TiO ₂	d	%	0,68
Wapń	CaO	d	%	0,36
Magnez	MgO	d	%	0,26
Siarka	SO ₃	d	%	0,12
Fosfor	P ₂ O ₅	d	%	0,09
Sód	Na ₂ O	d	%	0,05
Potas	K ₂ O	d	%	0,93
Bar	BaO	d	%	0,03
Stront	SrO	d	%	0,01

(a)



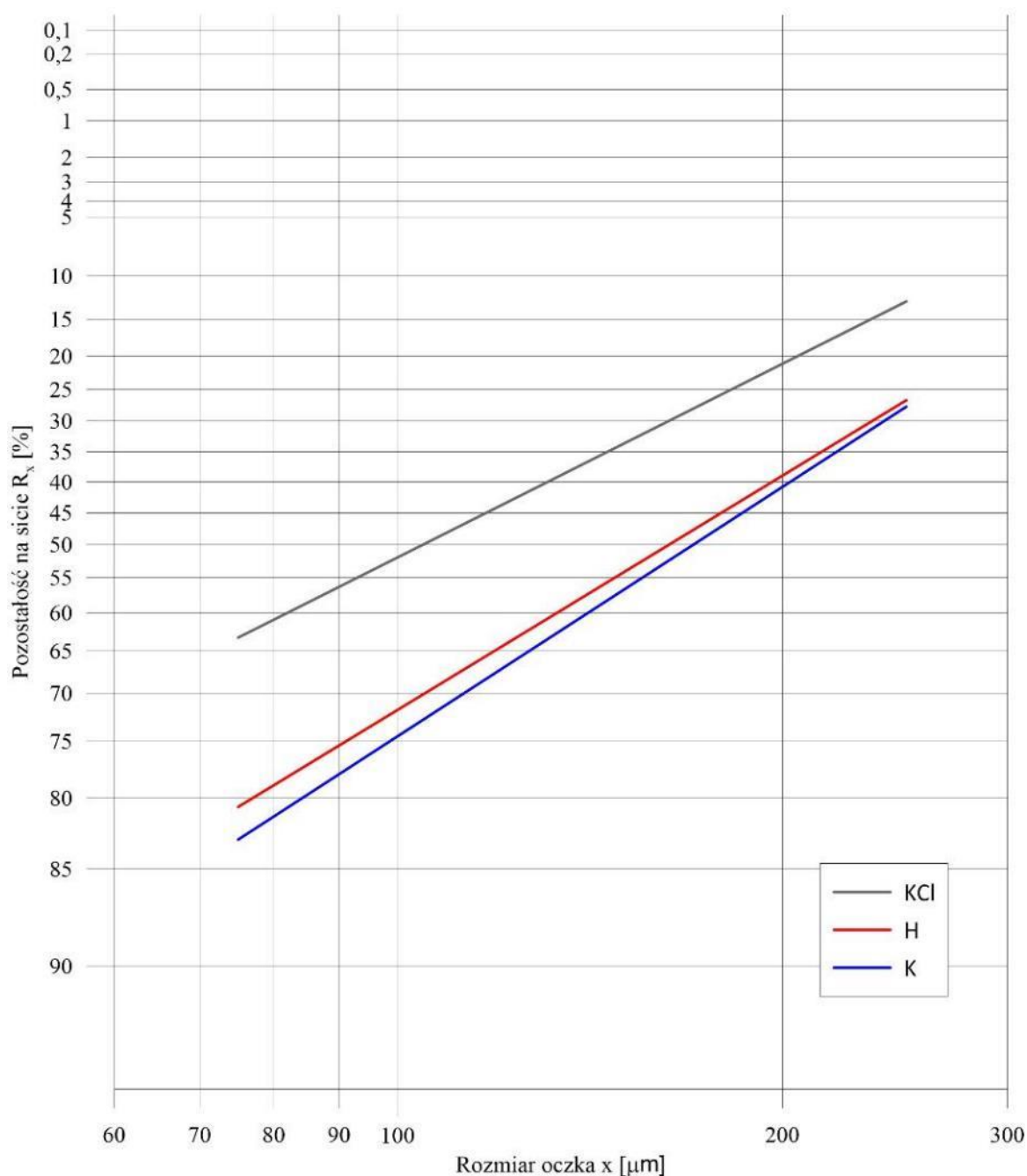
(b)



Rys. 4.11 (a) próbka haloizytu oraz (b) próbka kaolinu – wygląd minerałów (glinokrzemianów) użytych w badaniach interakcji dodatków paliwowych z KCl

Próbki zmielono przy użyciu młynka laboratoryjnego A11 basic IKA w celu uzyskania zbliżonego rozkładu ziaren. Następnie wykonano analizę sitową dla KCl oraz dodatków (haloizyt – Rys 4.12 (a) i kaolin – Rys 4.12 (b)) przy użyciu wstrząsarki laboratoryjnej Multiserw LPzE-2e z zestawem następujących sit: 0,300; 0,250; 0,180; 0,125; 0,090; 0,075 mm. Wyniki analizy w postaci wykresu Rosina Rammlera przedstawiono na Rys. 4.12. Wykres wskazuje, że oba dodatki charakteryzują się zbliżonym rozkładem cząstek na

poszczególnych sitach. W porównaniu do dodatków, KCl został lepiej zmielony (ilość próbki przechodzącej przez sito 75 μm : KCl blisko 35 %, H i K 15-20 %).



Rys. 4.12 Wykres Rosina Rammlera rozkładu granulometrycznego badanych próbek (KCl - chlorek potasu, H - haloizyt, K - kaolin)

Na podstawie badań [30, 94-95] oraz reakcji (2.15) i (2.19) opracowano metodę określania zapotrzebowania na dodatki w oparciu o zawartość chloru. Równanie (4.2) przedstawia sposób obliczeń stosunku stechiometrycznego (SR_i) dla próbek dodatek/KCl. Próbkę każdego dodatku podzielono na części, a do wybranych dodano KCl (stosunek

stechiometryczny wg (4.2) - $SR_{0,5}$, $SR_{1,0}$, $SR_{2,0}$, $SR_{6,0}$ dla haloizytu oraz $SR_{0,5}$, $SR_{1,0}$, $SR_{2,0}$ dla kaolinu). Wartości stosunków stechiometrycznych uzyskanych dla haloizytu (H) oraz kaolinu (K) przedstawiono w Tab. 4.6 oraz Tab. 4.7. Następnie tak przygotowane próbki zostały oddzielnie zmieszane w celu uzyskania odpowiedniej homogenizacji.

$$SR_i = i \cdot \frac{M_{\text{Dodatek}}}{M_{2KCl}} \quad (4.2)$$

gdzie:

SR_i - stosunek stechiometryczny, -;

i – wielokrotność stosunku stechiometrycznego (0,5; 1,0; 2,0; 6,0), -;

M_{Dodatek} – masa molowa dodatku (H lub K), g/mol;

M_{2KCl} – masa molowa $2KCl$, g/mol.

Tab. 4.6 Stosunki stechiometryczne dla mieszanek H/KCl

Parametr	Jednostka	Wartość
Masa molowa haloizytu	g/mol	258,140
Masa molowa Cl	g/mol	35,453
Masa molowa K	g/mol	39,098
$SR_{0,5}$	-	0,87
$SR_{1,0}$	-	1,73
$SR_{2,0}$	-	3,46
$SR_{6,0}$	-	10,38

Tab. 4.7 Stosunki stechiometryczne dla mieszanek K/KCl

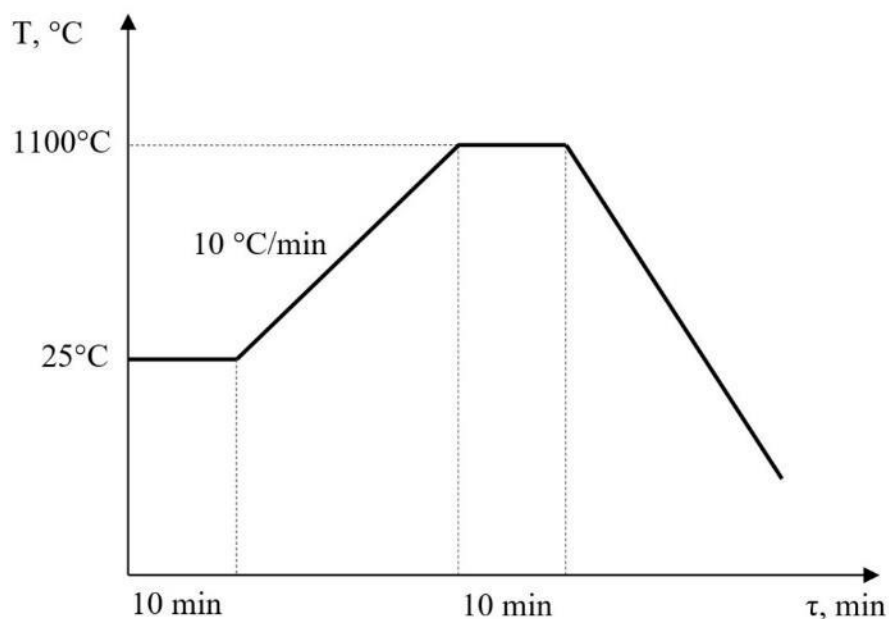
Parametr	Jednostka	Wartość
Masa molowa kaolinu	g/mol	258,160
Masa molowa Cl	g/mol	35,453
Masa molowa K	g/mol	39,098
$SR_{0,5}$	-	0,87
$SR_{1,0}$	-	1,73
$SR_{2,0}$	-	3,46

4.3.2. Metodologia eksperymentu

Badania interakcji paliwowych dodatków glinokrzemianowych z KCl podzielono na trzy etapy.

Etap 1 - Analiza termograwimetryczna

Pierwszy z trzech etapów badań polegał na przeprowadzeniu analizy termogravimetrycznej. Każda próbka badana była w tych samych warunkach (zakres temperatur oraz atmosfera). Eksperymenty prowadzono w warunkach nieizotermicznych. Próbki o masie 20 mg (SR_{0.5}, SR_{1.0}, SR_{2.0} dla obu dodatków; H; K oraz KCl) zostały podgrzane od temperatury otoczenia (25 °C) do 1100 °C z szybkością nagrzewania (β) 10 °C/min (Rys. 4.13). Proces kontrolowano za pomocą analizatora TG/DSC SETARAM LABSYS™ (Rys. 4.9) w atmosferze powietrza, którego przepływ regulowano zaworem ciśnienia powietrza ustawionym na 1,5 bar (zgodnie z instrukcją obsługi analizatora termogravimetrycznego). Dodatkowo przeprowadzono ślepe próby w celu skalibrowania eksperymentów.



Rys. 4.13 Schemat procedury nagrzewania podczas badań termogravimetrycznych – analiza wpływu dodatków glinokrzemianowych na KCl

Etap 2 - Badania przy wykorzystaniu pieca laboratoryjnego oraz analiza mikroskopowa próbek SEM-EDS

Drugi etap badań przeprowadzono przy użyciu pieca Czylok FCF 22HM (Rys. 4.14) o maksymalnej temperaturze pracy do 1300 °C. Badania polegały na termicznej dekompozycji mieszanek dodatek/KCl (SR_{0,5}, SR_{1,0}, SR_{2,0}). Na podstawie badań termogravimetrycznych wyznaczono charakterystyczne temperatury procesu dla mieszanek dodatek/KCl oraz dla samych dodatków glinokrzemianowych. Całkowity czas rozkładu termicznego wynosił 120 minut. Przez pierwsze 30 minut piec ogrzewano od temperatury pokojowej (około 25 °C) do temperatury docelowej (600 °C, 800 °C oraz 1100 °C), a następnie próbki przetrzymywano w tej temperaturze przez 90 minut. Dodatkowo określano ilość pozostałości po termicznym przekształceniu (wg wzorów (4.3) i (4.4)) oraz wykonano badania SEM-EDS dla pozostałości próbek dodatek/KCl w temperaturach 600 °C, 800 °C oraz 1100 °C oraz dla samych dodatków (H i K) w temperaturach otoczenia (około 25 °C), 600 °C oraz 1100 °C.



Rys. 4.14 Piec laboratoryjny Czylok FCF 22HM [207]

$$\Delta m^a = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100, \% \quad (4.3)$$

gdzie:

Δm^a – pozostałość po termicznym przekształceniu (w próbce analitycznej), %;

m_1 – masa pustego naczynka, g;

m_2 – masa naczynka z badaną próbką, g;

m_3 – masa naczynka z pozostałością po termicznym przekształcaniu, g.

$$\Delta m^d = \Delta m^a \cdot \frac{100}{100 - W}, \% \quad (4.4)$$

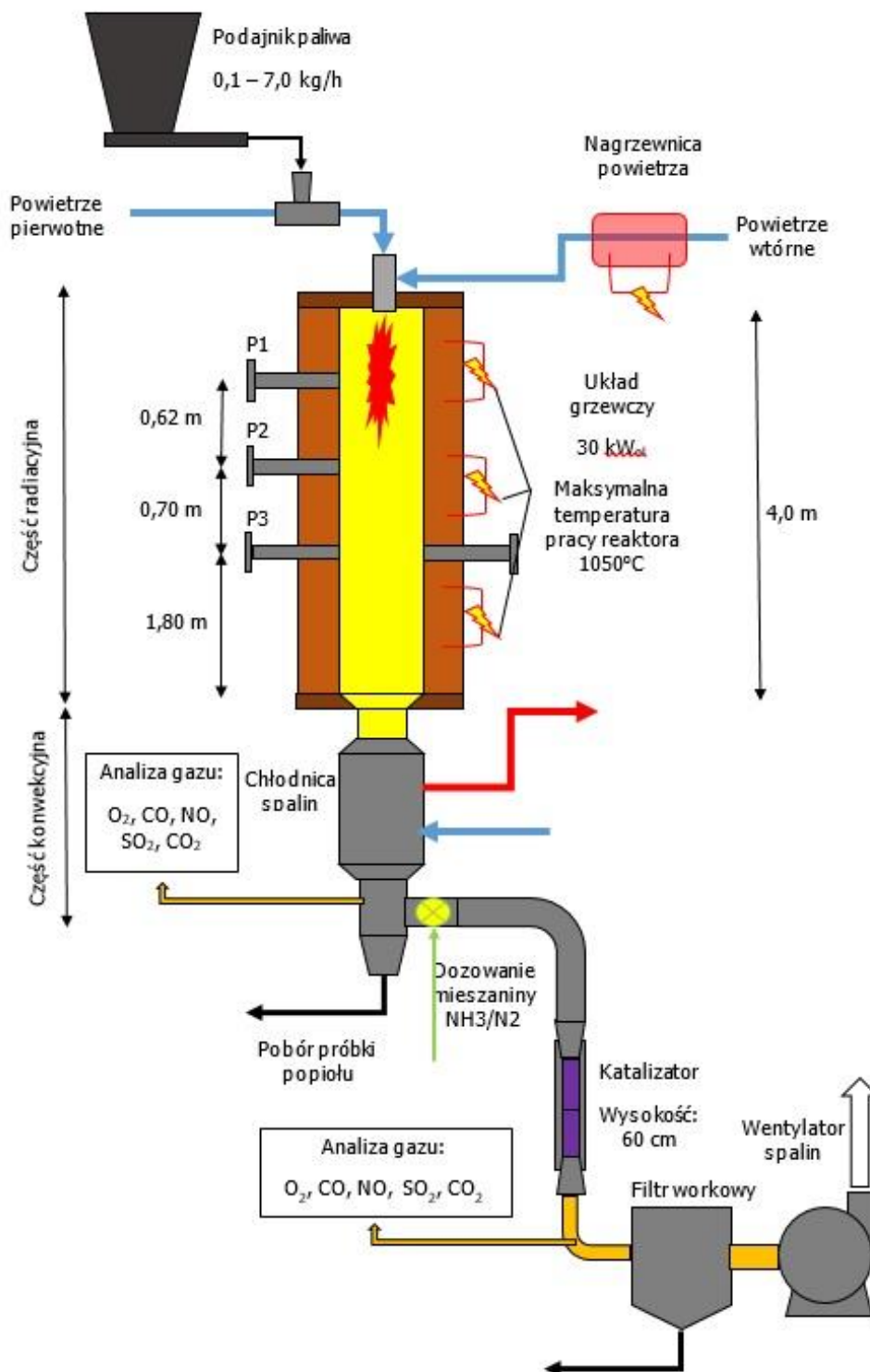
gdzie:

Δm^d – pozostałość po termicznym przekształceniu przeliczona na substancję suchą, %;

W – zawartość wilgoci w próbce, %.

Etap 3 - Badania w skali półtechnicznej

Trzeci etap badań to określenie interakcji między glinokrzemianem i KCl przy użyciu stanowiska Pyłowej Komory Badawczej (PKB), która jest ogrzewana elektrycznie za pomocą grzałek o łącznej mocy 30 kWel i ma za zadanie odwzorować w maksymalnym stopniu proces spalania w technologii pyłowej. PKB składa się z pionowej komory spalania wykonanej ze stali żaroodpornej. Wewnętrzna średnica reaktora wynosi 300 mm, natomiast jego wysokość to 4 m. Maksymalna temperatura pracy to 1050°C. Reaktor wyposażony jest w palnik pyłowy oraz podajnik K-TRON o wysokiej dokładności +/- 0,001 kg/h. Schemat stanowiska przedstawiono na Rys. 4.15.



Rys. 4.15 Schemat Pyłowej Komory Badawczej (PKB) [30]

Do zebrania materiału mieszanek poddanych obróbce termicznej w technologii pyłowej użyto sondy osadcej wykonanej ze stali nierdzewnej, w której zastosowano sprężone powietrze jako medium chłodzące. Podczas badań zastosowano próbki haloizytu z KCl oraz

100 % haloizyt. Zastosowano różne stosunki stechiometryczne dodatek/KCl (SR_{0,5}, SR_{1,0}, SR_{2,0} i SR_{6,0}) oraz 100% haloizyt. Eksperymenty przeprowadzono w obecności powietrza przy przepływie wynoszącym 24,0 m³/h. Szybkość podawania mieszanki wynosiła 0,25 kg/h. Badania przeprowadzono przy temperaturze ścianki reaktora równej 900 °C. Na ściance sondy osadycznej utrzymywano temperaturę 480 °C w celu odwzorowania warunków panujących w przestrzeni roboczej rur przegrzewacza. Czas osadzania wynosił 60 minut dla każdej próbki. Materiał pobrano z sondy osadycznej oraz z dna reaktora (popiół denny). Analiza materiału (popiołu) obejmuje określenie zawartości Cl w osadach i popiołach dennych oraz masy osadów i popiołów dennych. Ponadto w próbkach popiołów dennych oznaczano zawartość wilgoci oraz wartość straty prażenia (LOI) w temperaturze 815 °C.

Szybkość osadzania DR (g/m²min lub g/m²h) oraz skuteczność osadzania η (%) dla powstałego osadu wyznaczono według równań (4.5) oraz (4.6) [30].

$$DR = \frac{m_{\text{dep}}}{F_p \cdot \tau} \quad (4.5)$$

gdzie:

DR - szybkość osadzania, g/(m²min);

m_{dep} - masa osadu zgromadzonego na sondzie, g;

F_p - powierzchnia osadzania sondy, m²;

τ – czas ekspozycji sondy, min

$$\eta = \frac{\dot{m}_{\text{dep}}}{\dot{B} \cdot \left(\frac{A^r}{100}\right) \cdot \left(\frac{F_p}{F_r}\right)} \quad (4.6)$$

gdzie:

η - skuteczność osadzania, %;

\dot{m}_{dep} - strumień osadu zebranego na sondzie, kg/h;

\dot{B} - strumień paliwa, kg/h;

A^r – zawartość popiołu w paliwie, % wag;

F_r – przekrój reaktora, m².

4.4. Retencja metali ciężkich

Głównym celem badań było określenie wpływu glinokrzemianowych dodatków paliwowych (haloizyt oraz kaolin) na retencję metali ciężkich podczas termicznej konwersji pozostałości z rozdrabniaczy samochodowych (ang. Automotive Shredder Residue, ASR). Badania wykonano przy pomocy laboratoryjnego pieca rurowego z zastosowaniem obowiązujących norm oznaczania emisji metali ciężkich (As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti, V oraz Hg). Dodatkowo przeprowadzono analizę wymywalności metali ciężkich z ubocznych produktów spalania powstałych podczas termicznej konwersji tych paliw.

4.4.1. Materiał do badań oraz przygotowanie próbek

Próbka do badań została pobrana podczas procesu rozdrabniania zezłomowanych samochodów wyprodukowanych w latach 1972-2016. Pojazdy zostały przeznaczone do utylizacji w 2019 r. Zgodnie z zasadami Gospodarki o Obiegu Zamkniętym, samochody początkowo zostały poddane procesowi recyklingu w celu odzysku części możliwych do dalszego wykorzystania (np. kable elektryczne, opony, części karoserii, układy napędowe). Tak przygotowane pojazdy zostały sprasowane przy pomocy prasy hydraulicznej (Rys. 4.16). Po zakończeniu procesu rozdrabniania oraz odzysku frakcji pobrano próbkę do badań (tzw. frakcja podsitowa ASR, której nie można już poddać odzyskowi).



Rys. 4.16 Samochody sprasowane przy pomocy prasy hydraulicznej

W trakcie doświadczeń zbadano próbkę ASR bez dodatku (ASR0) (Rys. 4.17) oraz z dodatkami paliwowymi (haloizyt (H) oraz kaolin (K)). W Tab. 4.8 przedstawiono charakterystykę zastosowanego paliwa. Analiza techniczna została wykonana metodą wagową przy użyciu pieca ceramicznego Czylok FCF 22HM, suszarki laboratoryjnej oraz pieca muflowego Czylok FCF 2,5S, zgodnie z wytycznymi z norm dla paliw stałych odpadowych [208-210]. Pozostałe analizy zostały przeprowadzone zgodnie z normami PN/EN przez zewnętrzne laboratorium akredytowane. Całkowitą zawartość C, H, N oznaczono zgodnie z [211]. Zawartość S oraz Cl oznaczono zgodnie z [212]. Na i K oznaczono metodą optycznej spektrometrii emisyjnej - ICP-OES. Wartość opałowa badanego paliwa została wyznaczona metodą kalorymetryczną według [213].



Rys. 4.17 Próbka ASR0 użyta do badań

Tab. 4.8 Własności paliwa użytego w badaniach retencji metali ciężkich

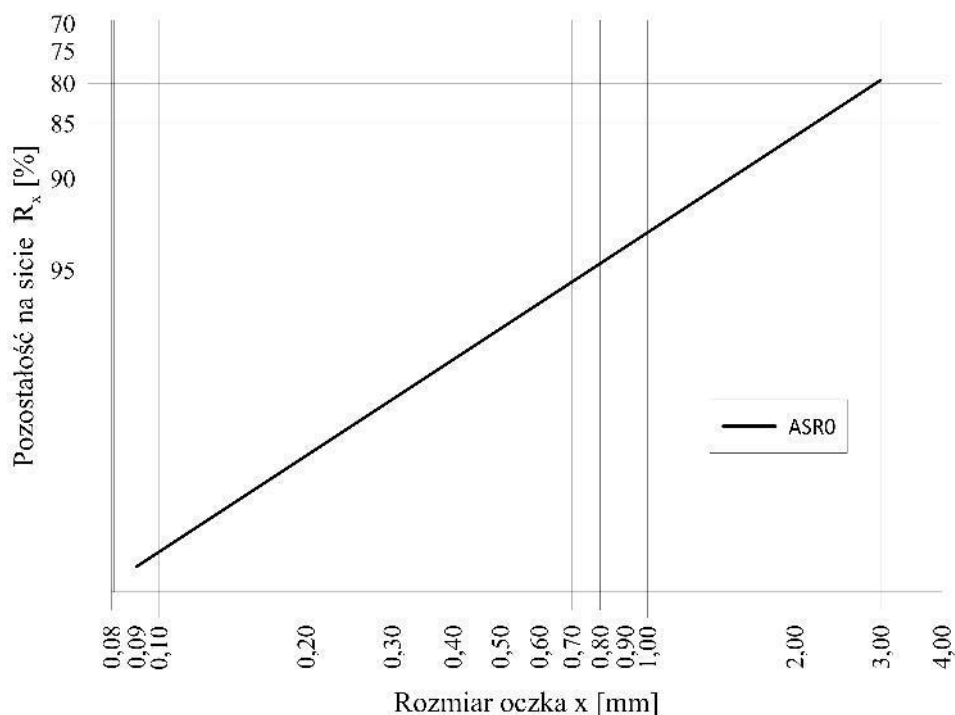
Parametr	Symbol	Stan	Jednostka	ASR0	RDF [214]
Wartość opałowa	LCV	d	kJ/kg	11770	20441
Ciepło spalania	HHV	d	kJ/kg	12710	-
Wilgoć	W	r	%	0,95	2,5
Popiół	A	d	%	31,32	20,47
Części lotne	V	d	%	63,1	-
Węgiel	C	d	%	32,97	49,81
Wodór	H	d	%	4,43	6,61
Siarka	S	d	%	0,51	0,24
Azot	N	d	%	0,46	0,96
Chlor	Cl	d	%	0,256	0,48
Sód	Na	d	%	1,09	0,33
Potas	K	d	%	0,214	0,19

Dodatkowo wykonano analizę tlenkową popiołu pochodzącego z termicznej konwersji ASR0 przy użyciu metody ICP-OES (Tab. 4.9). Popiół ten w największym stopniu jest złożony z krzemionki (39,4 %), żelaza (20,7 %), magnezu (11,7 %) oraz wapnia (10,7 %). Pozostałe składniki nie przekraczają 6,25 %.

Tab. 4.9 Wyniki analizy tlenkowej popiołu ze spopielenia ASR0

Parametr	Symbol	Stan	Jednostka	ASR0	RDF [214]
Krzemionka	SiO ₂	d	%	39,4	30,9
Żelazo	Fe ₂ O ₃	d	%	20,7	5,9
Glin	Al ₂ O ₃	d	%	6,25	19,4
Mangan	Mn ₃ O ₄	d	%	0,34	0,12
Tytan	TiO ₂	d	%	2,02	2,13
Wapń	CaO	d	%	10,7	28,2
Magnez	MgO	d	%	11,7	1,99
Siarka	SO ₃	d	%	2,36	3,61
Fosfor	P ₂ O ₅	d	%	0,32	0,97
Sód	Na ₂ O	d	%	1,88	1,7
Potas	K ₂ O	d	%	0,35	0,91
Bar	BaO	d	%	3,50	3,71
Stront	SrO	d	%	0,13	0,14

Rys. 4.18 przedstawia wykres rozkładu wielkości cząstek dla próbki ASR0. Analizę sitową wykonano na wytrząsarce laboratoryjnej Multiserw LPzE-2e. Otrzymane wyniki pokazują 80 % próbki jako pozostałość na sicie o oczkach 3 mm i ponad 87 % na sicie o oczkach 2 mm. 7 % próbki ASR0 to cząstki mniejsze niż 1 mm. Frakcja z cząstkami mniejszymi niż 0,1 mm stanowi mniej niż 1 % próbki ASR0.



Rys. 4.18 Wykres Rosina Rammlera rozkładu granulometrycznego próbki ASR0

W celu wykonania analizy wpływu dodatków paliwowych na zawartość metali ciężkich w ubocznych produktach spalania oznaczono zawartość badanych pierwiastków w próbce ASR0, H oraz K (Tab. 4.10).

Tab. 4.10 Zawartość metali ciężkich dla ASR0, H i K

Parametr	Symbol	Stan	Jednostka	ASR0	H	K	RDF [214]
Cynk	Zn	d	mg/kg	8147	137	8,46	8566
Miedź	Cu	d	mg/kg	3200	29,1	2,75	357
Ołów	Pb	d	mg/kg	7535	41,0	98,5	731
Nikiel	Ni	d	mg/kg	800	335	5,37	229
Chrom	Cr	d	mg/kg	1682	345	48,2	827
Kadm	Cd	d	mg/kg	21,5	< 0,06	0,79	1,16
Kobalt	Co	d	mg/kg	156	238	4,69	105
Arsen	As	d	mg/kg	25,90	4,86	4,55	2,16
Mangan	Mn	d	mg/kg	2582	2602	35,3	295
Wanad	V	d	mg/kg	111	199	61,4	10,1
Antymon	Sb	d	mg/kg	201	< 1,5	< 1,5	11,5
Rtęć	Hg	d	mg/kg	0,2	< 0,01	< 0,01	1,02

Porównując badaną próbkę ASR0 (Tab. 4.8) z przykładowym paliwem RDF [214], można zauważyć mniejszą wartość opałową (ASR0 – 11,770 MJ/kg, RDF – 20,441 MJ/kg). Dodatkowo ASR0 charakteryzuje się mniejszą zawartością węgla, wodoru, azotu oraz chloru (mniejsza o 30-50 %) oraz większą w przypadku siarki, tlenu sodu i potasu (większa o 10-

70 %). W popiele z ASR0 można wyróżnić w największym stopniu krzemionkę (39,4 %), żelazo (20,7 %), magnez (11,7 %), wapń (10,7 %) (Tab. 4.9). W przypadku RDF najwięcej popiołu stanowi krzemionka (30,1 %), wapń (27,5 %), glin (18,9 %). Pozostałe składniki w obu popiołach stanowią mniej niż 10 %. Porównując zawartość metali ciężkich ASR0 z RDF można zauważyć, że jedynie zawartość Zn jest na podobnym poziomie (ASR0 – 8417 mg/kg, RDF – 8566 mg/kg) (Tab. 4.10). Zawartość pozostałych metali ciężkich znacznie się różni (od 2 do 20 razy większa zawartość metali ciężkich dla ASR0). Jedynie zawartość Hg dla próbki ASR0 jest mniejsza o około 80 % (ASR0 – 0,20 mg/kg, RDF – 1,02 mg/kg).

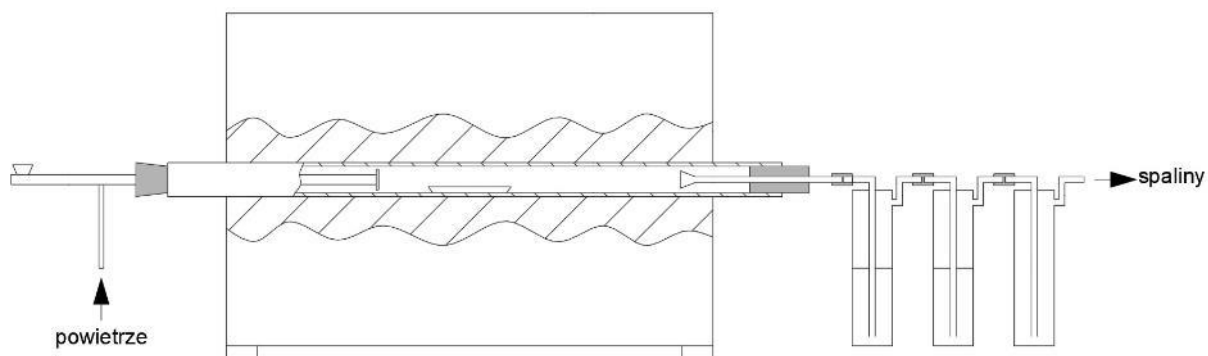
Próbka ASR0 w postaci dostarczonej do badań została wymieszana przez 4 godziny przy użyciu mieszalnika bębnowego w celu jej homogenizacji. Następnie została podzielona na pięć części, aby można było wymieszać ją z dodatkami paliwowymi. W Tab. 4.4 oraz Tab. 4.5 przedstawiono wyniki analizy tlenkowej dla haloizytu (H) oraz kaolinu (K) użytego w badaniach. Do badań zastosowano 2 %, 4 % oraz 8 % zawartości dodatków paliwowych (udział masowy) (haloizyt: ASR+2H, ASR+4H, ASR+8H oraz kaolin: ASR+2K, ASR+4K, ASR+8K). Tak przygotowane paliwo z dodatkami ponownie zostało wymieszane w celu uzyskania jednorodnych próbek.

4.4.2. Metodologia eksperymentu

Badania wpływu paliwowych dodatków glinokrzemianowych na retencję metali ciężkich podzielono na dwa etapy.

Etap 1 – Konwersja termiczna

Pierwszy etap badań polegał na przeprowadzeniu analizy zawartości metali ciężkich podczas konwersji termicznej próbek. Każda próbka była badana w tych samych warunkach (temperatura, atmosfera). Dla symulacji warunków spalania w kotle rusztowym wykorzystano laboratoryjny piec rurowy (Rys. 4.19). Próbki, których całkowita masa wynosiła 50 g (ASR0, ASR+2H, ASR+4H, ASR+8H, ASR+2K, ASR+4K, ASR+8K), zostały umieszczone w ceramicznych łożeczkach a następnie w piecu.



Rys. 4.19 Schemat pieca rurowego

Zgodnie z [125], aby termiczna konwersja odpadów przebiegła prawidłowo produkty spalania powinny znajdować się nie krócej niż 2 s w minimalnej temperaturze 850 °C lub w przypadkach odpadów niebezpiecznych zawierających więcej niż 1 % związków chlorowcowanych substancji organicznych w postaci chloru, w temperaturze 1100 °C. Analiza zawartości chloru dla próbki ASR0 (Tab. 4.8) pokazuje jego zawartość na poziomie 0,256 %. Zgodnie z tym starano się symulować warunki przemysłowe w temperaturze pieca wynoszącej 900 °C. Łączny czas spalania dla każdej ceramicznej łożeczki wynosił 15 min. Podczas badań oznaczono zawartość metali ciężkich w spalinach oraz popiele. Próbki spalin pobrano przy pomocy metod opisanych w [215-216]. Następnie wykonano oznaczenie zgodnie z [217-218] dla spalin oraz [219-220] dla popiołu. Dodatkowo, obliczono współczynnik retencji dla spalin i popiołu zgodnie z równaniem (4.7).

$$R = \frac{HM_{\text{Dodatek}}}{HM} \cdot 100 \quad (4.7)$$

gdzie:

R – współczynnik retencji metali ciężkich, %;

HM_{Dodatek} - zawartość metali ciężkich w próbce z dodatkiem paliwowym, mg/kg;

HM - zawartość metali ciężkich w próbce surowej, mg/kg.

Etap 2 – Analiza wymywalności

Drugi etap badań polegał na przeprowadzeniu badań wymywalności metali ciężkich z ubocznych produktów spalania. Popiół otrzymany podczas etapu 1 został poddany analizie przy wykorzystaniu metody statycznej – EN 12457/1-4 [180]. Zgodnie z normą wykonano jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej (L/S) wynoszącym 2 l/kg. Próbki o masie 10 g doprowadzono do kontaktu z wodą destylowaną (pH = 5,8) oraz umieszczono w urządzeniu mieszającym na 24 godziny. Następnie przefiltrowano odciek oraz

wysuszono stałą pozostałość. Zawartość metali ciężkich wyznaczono zgodnie z [217-218] dla odcieku oraz [219-220] dla popiołu. Obliczono współczynnik retencji R (4.7) dla popiołu dennego oraz ilość składnika wymytego zgodnie z równaniem (4.8) [180].

$$A = C \cdot \left(\frac{L}{M_D} + \frac{MC}{100} \right) \quad (4.8)$$

gdzie:

A – uwalniana ilość składnika przy L/S = 2 lub L/S = 10, mg/kg;

C – stężenie poszczególnego składnika w odcieku, mg/kg;

L – objętość użytej cieczy wymywającej, l;

M_D – sucha masa próbki analitycznej, kg;

MC – stosunek wilgotności, %.

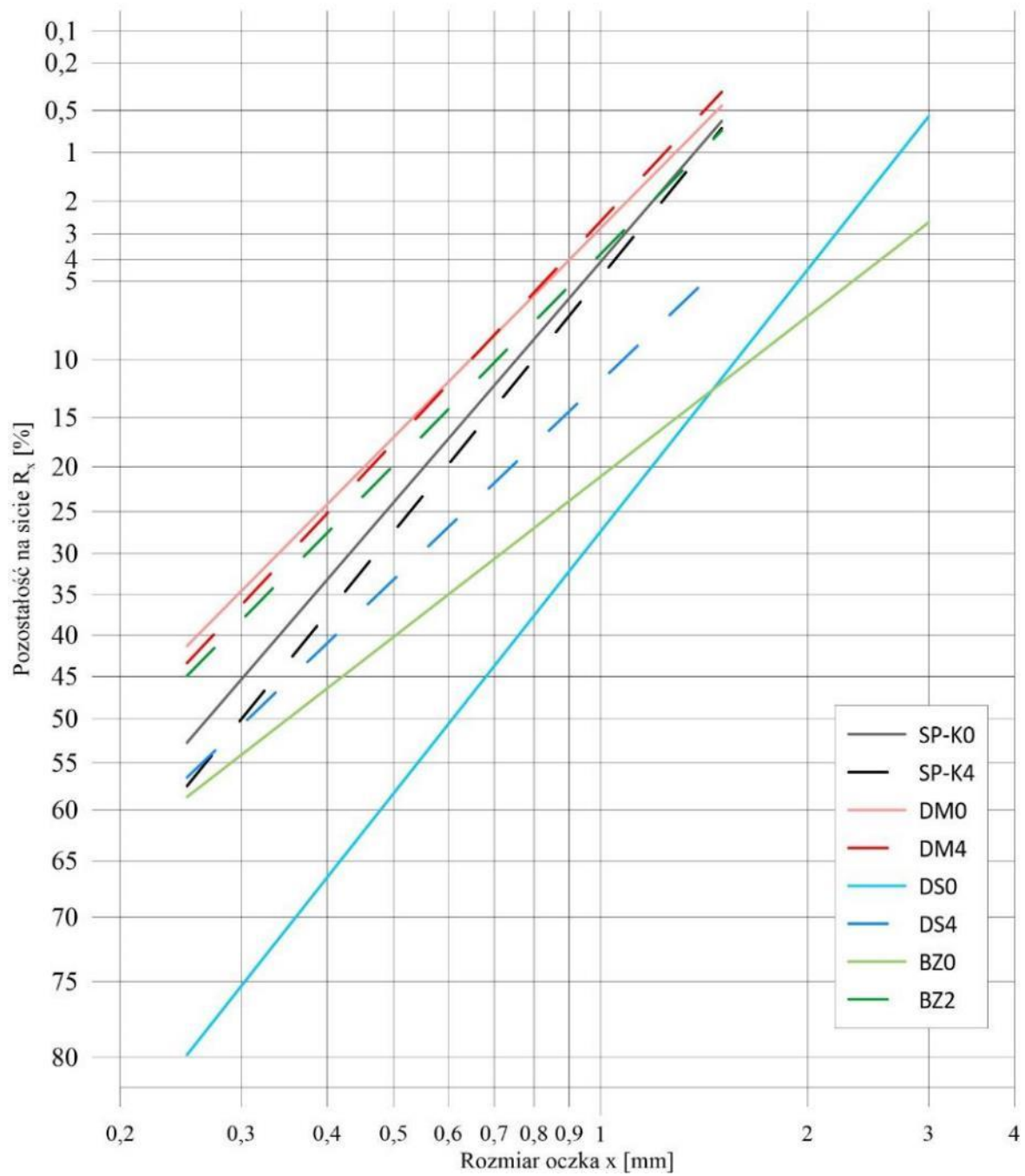
5. WYNIKI BADAŃ

5.1. Badania struktury wewnętrznej peletów z addytywem oraz wpływu zawartości wilgoci przed procesem peletyzacji na produkt końcowy

5.1.1. Badania struktury wewnętrznej peletów z addytywem

Rozkład wielkości cząstek wewnątrz badanych peletów przedstawiono przy pomocy wykresu Rosina Rammlera (Rys. 5.1). Porównując próbki bez oraz z dodatkiem haloizytu, nie zauważono znacznych różnic krzywych dla próbki DM oraz SP-K. Pozostałość na sicie 3 mm dla DS0 i BZ0 odpowiednio wynosi 0,6 % oraz 2,6 %, natomiast pozostałe próbki posiadają frakcję drobniejszą. Ponadto próbki SP-K oraz DM, w obu przypadkach (z i bez dodatku) charakteryzują się frakcją mniejszą niż 2 mm. Natomiast próbki DS oraz BZ wykazują odmienną tendencję. Próbka BZ2 charakteryzuje się wielkością cząstek w 100% mniejszą niż 2 mm, natomiast pozostałość na sicie 2 mm dla DS0 i BZ0 wynosi odpowiednio 4,5 % oraz 7,0 %, co w rezultacie pokazuje, że pelety wykonane z tych typów biomas zbudowane były z grubszych ziaren. Wyżej opisane różnice mogą wynikać ze sposobu przygotowania peletów. Próbki DS0 oraz BZ0 zostały dostarczone do badań w postaci peletów (zakup gotowych peletów). Pozostałe próbki były dostarczone w formie sypkiej, a następnie poddane procesowi peletyzacji. Masa materiału przechodząca przez sito o wymiarach oczka równych 1 mm wynosi więcej niż 70 % dla wszystkich próbek. Uzyskane wyniki pozwalają, zgodnie z Tab. 2.1, zakwalifikować badane pelety do wszystkich zawartych w tabeli kategorii wykorzystania przemysłowego (I1, I2, I3).

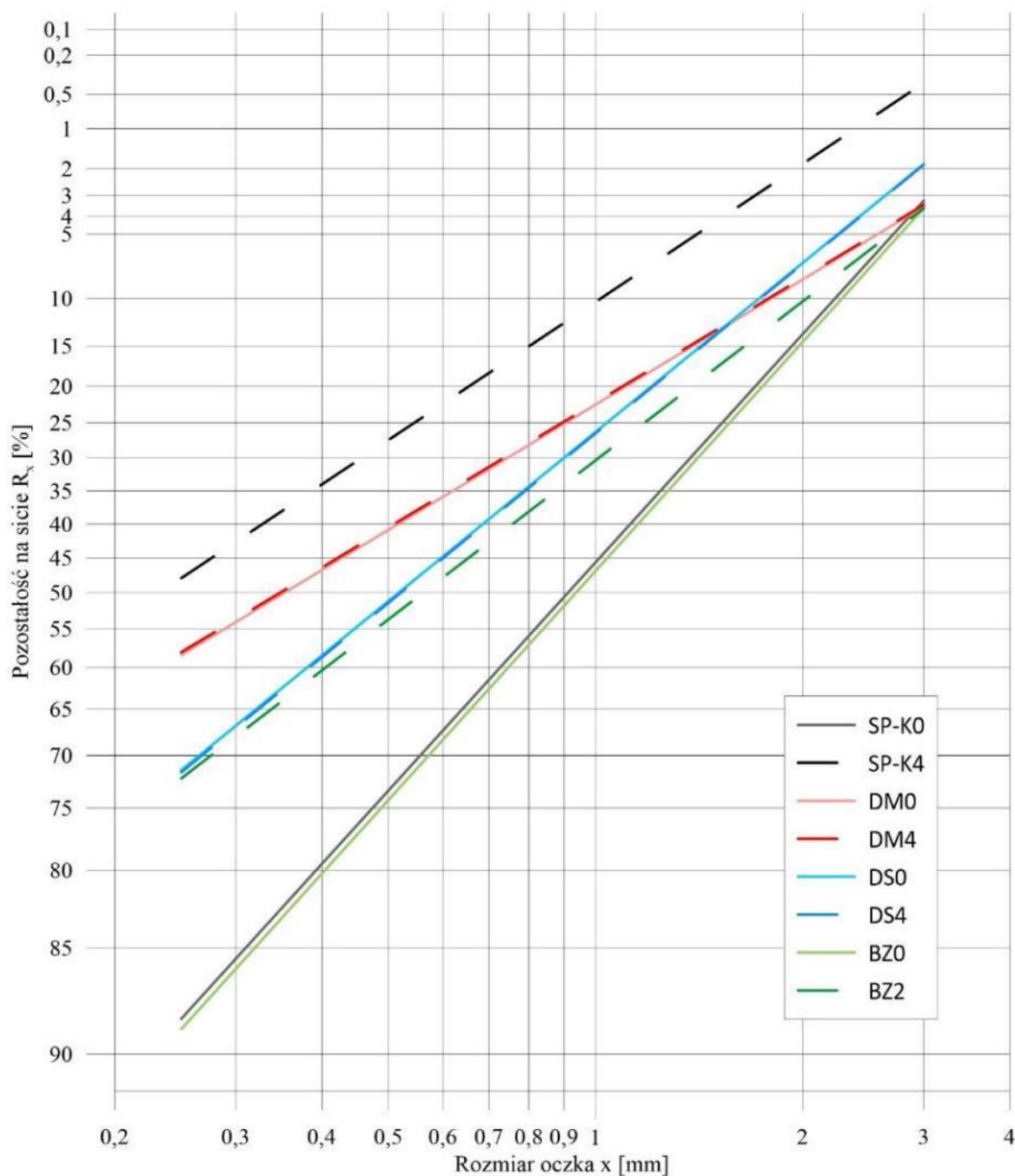
Duża zawartość drobnych cząstek w peletach jest korzystna ze względu na procesy produkcyjne. Powoduje to lepsze sprasowanie materiału oraz zwiększenie gęstości produktów końcowych procesu peletyzacji, tym samym zwiększając jakość peletów. Najmniejszą pozostałość na sicie 0,250 mm posiadają pelety DM (DM0 oraz DM4 w przedziale 40 – 45 %). Zbliżoną wartość procentową pozostałości na tym sicie wykazuje także próbka BZ2 (44,7 %). Próbki SP-K0, SP-K4, DS0 oraz BZ0 charakteryzują się pozostałością na sicie 0,250 mm zawartą w przedziale 53-58 %. Najbardziej odbiegającą od reszty próbek jest DS0, która posiada frakcję mniejszą niż 0,250 mm równą 20 %. Przeprowadzono badania obrazują, że dodanie haloizytu (dodatku glinokrzemianowego) w udziale 2-4 % nie wpływa negatywnie na rozkład wielkości cząstek wewnątrz peletów.



Rys. 5.1 Rozkład wielkości cząstek wewnątrz peletów

5.1.2. Badania wpływu zawartości wilgoci przed procesem peletowania na produkt końcowy

Próbki w postaci dostarczonej do badań (Rys. 4.2) zostały poddane analizie sitowej. Uzyskane wyniki przedstawiono za pomocą wykresu Rosina Rammlera (Rys. 5.2).



Rys. 5.2 Rozkład wielkości cząstek dla próbek przed peletyzacją

Analizując uzyskane wyniki (Rys. 5.2) zaobserwowano, że wszystkie badane próbki posiadają większość cząstek mniejszą niż 3 mm (pozostałość na sicie 3 mm < 3,8 %). Ponadto ilość ziaren przechodzących przez sito o wielkości oczka 1 mm wynosi 52-80 % w zależności od próbki. W przypadku biomas DM oraz DS można zauważyć znikomy wpływ dodatku glinokrzemianowego (krzywe niemal się pokrywają), co można uznać za pozytywny aspekt stosowania dodatków do paliw.

Oznaczono zawartość wilgoci w badanych próbkach oraz przedstawiono wyniki w Tab. 5.1. Biomasy użyte do badań charakteryzowały się zawartością wilgoci w przedziale 7,0 – 12,1 %. Porównując zawartość wilgoci dla próbki bez oraz z zawartością haloizytu można zauważyć wzrost tego parametru o 14-29 %.

Tab. 5.1 Zawartość wilgoci (W) w próbkach dostarczonych do badań

Parametr	Symbol	Jednostka	Próbka	Wartość
Zawartość wilgoci	W	%	SP-K 0	10,0
			SP-K 4	12,0
			DM 0	7,0
			DM 4	8,7
			DS 0	8,5
			DS 4	9,7
			BZ 0	9,4
			BZ 2	12,1

Każdą próbkę o zawartości wilgoci przedstawionej w Tab. 5.1 podzielono na dwie części oraz nawilżono wodą w celu uzyskania dwóch odmiennych stopni zwilżenia. Następnie ponownie oznaczono zawartości wilgoci. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tab. 5.2. Zastosowano dwa poziomy zwilżenia (I oraz II) dla każdej próbki o różnicy mieszczącej się w przedziale 5,7-12,7 %.

Tab. 5.2 Zawartość wilgoci po nawilżeniu a przed peletyzacją (I i II oznaczają różne zawartości wilgoci)

Parametr	Symbol	Jednostka	Próbka I	Wartość	Próbka II	Wartość	$\Delta W, \%$
Zawartość wilgoci	W	%	SP-K 0 I	35,7	SP-K 0 II	46,0	10,3
			SP-K 4 I	27,4	SP-K 4 II	38,0	10,6
			DM 0 I	22,6	DM 0 II	29,9	7,3
			DM 4 I	22,7	DM 4 II	35,4	12,7
			DS 0 I	23,4	DS 0 II	34,0	10,6
			DS 4 I	21,8	DS 4 II	27,5	5,7
			BZ 0 I	23,3	BZ 0 II	30,2	6,9
			BZ 2 I	22,8	BZ 2 II	29,1	6,3

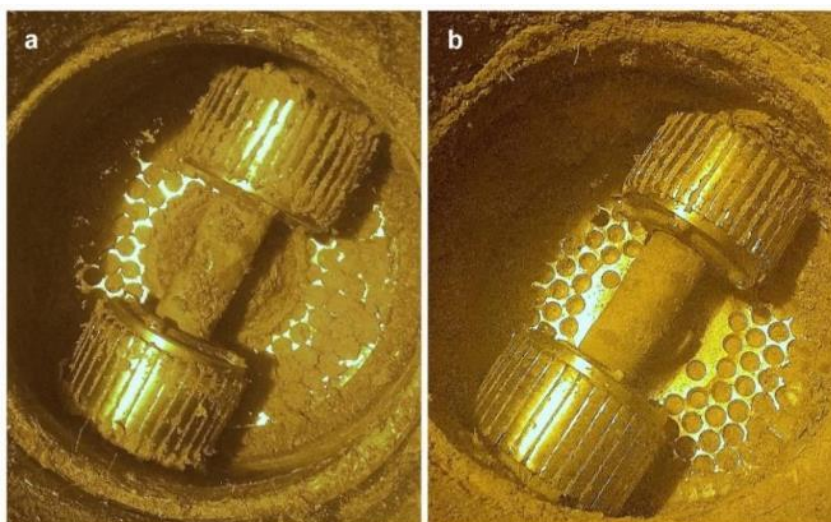
Następnie tak spreparowane próbki poddano procesowi peletyzacji. Produkt końcowy procesu przedstawiono na Rys. 5.3. Podczas peletyzacji zauważono, że próbki o większej ilości grubszych cząstek wolniej poddawały się temu procesowi z uwagi na domielanie materiału przez rolki peletarki. Także zbyt duża zawartość wilgoci skutkowałą wydłużonym czasem procesu poprzez podsuszanie materiału, prowadziła do zwiększonej temperatury produktu oraz zwiększania objętości materiału w otworach matrycy. Z kolei nadmiernie sucha próbka powodowała ubijanie się materiału w otworach matrycy. Podsumowując powyższe, źle dobrana zawartość wilgoci w materiale powoduje utrudnienia podczas procesu peletyzacji (Rys. 5.4).

Ze względu na stopień zawilżenia oraz rozdrobnienia, nie wszystkie badane próbki w całości uległy peletyzacji (Rys. 5.3). Produktem końcowym procesu peletyzacji dla próbek DM0 I oraz SP-K0 II był prawie w 100 % materiał sypki w wyniku nieodpowiedniej zawartości wilgoci (za niska dla DM0 I - 22,6 % oraz za wysoka dla SP-K0 II – 46,0 %). Ocena produktów końcowych procesu peletyzacji pozwoliła na oszacowanie, które z próbek będą poddane dalszym badaniom. Szacowano czy 50 % speletyzowanej próbki utrzymuje się w postaci peletów. Próbki SP-K0 II, DM0 I, DM0 II oraz DM4 II zostały wyeliminowane z dalszych badań. Próbki BZ2 I oraz BZ2 II charakteryzowały się najlepszymi pod względem wizualnym peletami. Były one stosunkowo długie (> 1,5 cm) oraz posiadały gładką (śliską) warstwę wierzchnią. Podobne wizualnie były pelety wykonane z biomasy DS (wszystkie przypadki – 0 % i 4 % haloizytu oraz dwa poziomy zawartości wilgoci I i II). Jednakże niektóre pelety wykazywały się chropowatą, matową strukturą zewnętrzną, a także były krótsze (< 1,5cm). Pelety BZ0 oraz SP-K4 (I i II) w 100 % były matowe oraz krótsze niż 1,5 cm. Wszystkie wyżej wymienione produkty końcowe procesu peletyzacji (BZ0, BZ2, DS0, DS4, SP-K4) nie posiadały cząstek sypkich. Natomiast próbki DM4 I oraz SP-K0 I

charakteryzowały się w znacznej części bardzo drobnym produktem (materiał niespeletyzowany lub pelety o długości mniejszej niż 0,5 cm).

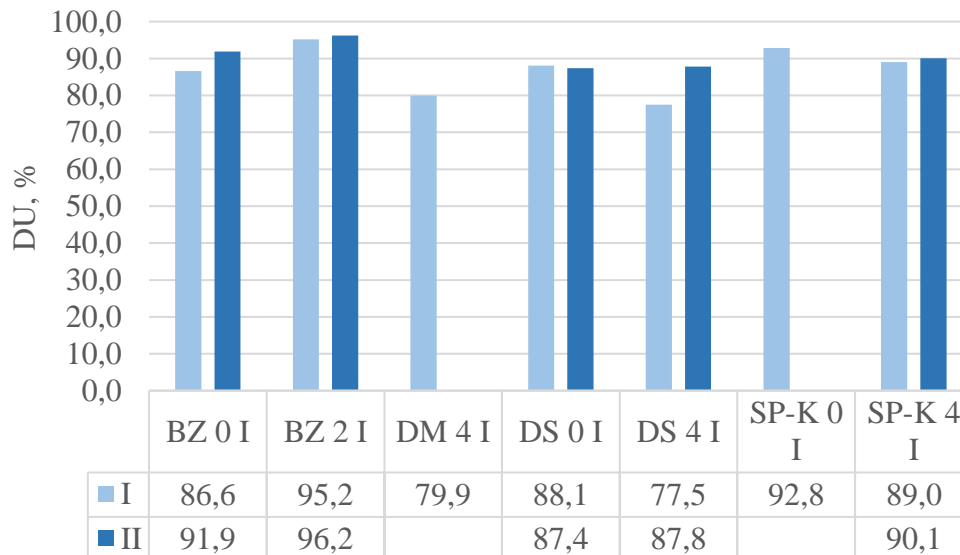
	Próbki bez dodatku haloizytu		Próbki z dodatkiem haloizytu	
	I	II	I	II
BZ	(a) 	(b) 	(c) 	(d) 
DM	(e) 	(f) 	(g) 	(h) 
DS	(i) 	(j) 	(k) 	(l) 
SP-K	(m) 	(n) 	(o) 	(p) 

Rys. 5.3 Produkt końcowy po procesie peletyzacji; (a) – BZ0 I, (b) – BZ0 II, (c) - BZ2 I, (d) - BZ2 II, (e) – DM0 I, (f) - DM0 II, (g) – DM4 I, (h) - DM4 II, (i) – DS0 I, (j) – DS0 II, (k) – DS4 I, (l) – DS4 II, (m) – SP- K0 I, (n) – SP-K0 II, (o) – SP-K4 I, (p) – SP-K4 II) (I i II oznaczają różne zawartości wilgoci zgodnie z Tab. 5.2; 0, 2, 4 – zawartość procentowa haloizytu)



Rys. 5.4 Matryca pelecarki wraz z rolką; (a) – zbyt duża wilgotność, (b) – za mała wilgotność)

Produkty końcowe procesu peletyzacji o zawartości peletów większej niż 50 % zostały przebadane pod kątem wytrzymałości mechanicznej zgodnie z normą [197]. Otrzymane wyniki przedstawiono na Rys. 5.5.



Rys. 5.5 Wytrzymałość mechaniczna peletów (DU) (I i II wskazują różne zawartości wilgoci zgodnie z Tab. 5.2)

Wytrzymałość mechaniczną peletów DU określono zgodnie z wzorem (4.1) dla próbek SP-K0 I, SP-K4 I, SP-K4 II, DM4 I, DS0 I, DS0 II, DS4 I, DS4 II, BZ0 I, BZ0 II, BZ2 I oraz BZ2 II. Wartość wytrzymałości mechanicznej dla badanych próbek mieściła się w przedziale

77-96 % (Rys. 5.5) w zależności od materiału wsadowego do procesu peletyzacji oraz stopnia zwilżenia. Najmniejszą wytrzymałością mechaniczną charakteryzowały się pelety DS4 I ($W = 21,8 \%$). Ponadto na podobnym poziomie ($< 80 \%$) zanotowano wyniki badań wytrzymałości mechanicznej dla DM4 I o zawartości wilgoci przed procesem równej $22,7 \%$ ($DU = 79,9 \%$). Najwyższą wytrzymałość oraz najbardziej zbliżoną do wartości normowej dla peletów nierzewnych ($DU = 96 \%$) [221-222] wykazują pelety BZ2 II ($DU = 96,2 \%$, $W = 29,1 \%$). Pozostałe z badanych próbek wykazują wartość wytrzymałości w zakresie $86,6 - 95,2 \%$. Porównując otrzymane wartości wytrzymałości mechanicznej dla poszczególnych rodzajów biomas (BZ, DM, DS, SP-K) można stwierdzić, iż dla próbki BZ0 wraz ze wzrostem zawartości wilgoci o $6,9 \%$ rośnie wytrzymałość mechaniczna peletów o $5,3 \%$. Dla BZ2 istnieje podobna tendencja ($\Delta W = 6,3 \%$, $\Delta DU = 1 \%$). Dla paliwa DM, ze względu na eliminację trzech z czterech badanych próbek nie można określić tendencji wpływu zawartości wilgoci na wytrzymałość mechaniczną peletów. Dla próbek DS0, przy wzroście zawartości wilgoci o $10,6 \%$ wartość DU zmniejsza się o $0,7 \%$, natomiast dla DS4 przy $\Delta W = 5,7 \%$ wartość wynosi $\Delta DU = 10,3 \%$. Dla próbki SP-K0, ze względu na eliminację próbki SP-K0 II, nie można określić tendencji wartości wytrzymałości mechanicznej. Próbka SP-K4 charakteryzowała się wzrostem DU o $1,1 \%$ przy wzroście zawartości wilgoci o $10,6 \%$. Ponadto, porównując wszystkie próbki bez oraz z haloizytem, zanotowano większą wytrzymałość mechaniczną dla próbek BZ z dodatkiem haloizytu (BZ2) o $9,9 \%$ dla średniej zawartości wilgoci równej $23,1 \%$ oraz o $1,1 \%$ dla zawartości wilgoci około $29,7 \%$. Dla próbek DS o średniej zawartości wilgoci $30,8 \%$ zanotowano wzrost wytrzymałości mechanicznej o $13,3 \%$ dla dodatku haloizytu, natomiast spadek o $12,0 \%$ dla zawartości wilgoci bliskiej $22,6 \%$.

Podsumowując powyższe, w celu otrzymania najlepszych produktów końcowych procesu peletyzacji zaleca się każdorazowo przeprowadzić test wytrzymałości mechanicznej peletów. Zarówno rodzaj paliwa, zawartość wilgoci materiału przed procesem peletyzacji jak i rozmiar oraz rozkład cząstek mogą mieć istotny wpływ na jakość peletów. Ponadto, wpływ dodatku glinokrzemianowego (haloizytu) na wartość wytrzymałości mechanicznej peletów jest kwestią indywidualną powodującą zmianę tej wartości w przedziale $1,0 - 13,3 \%$ (w przypadku badanych paliw).

5.1.3. Wnioski

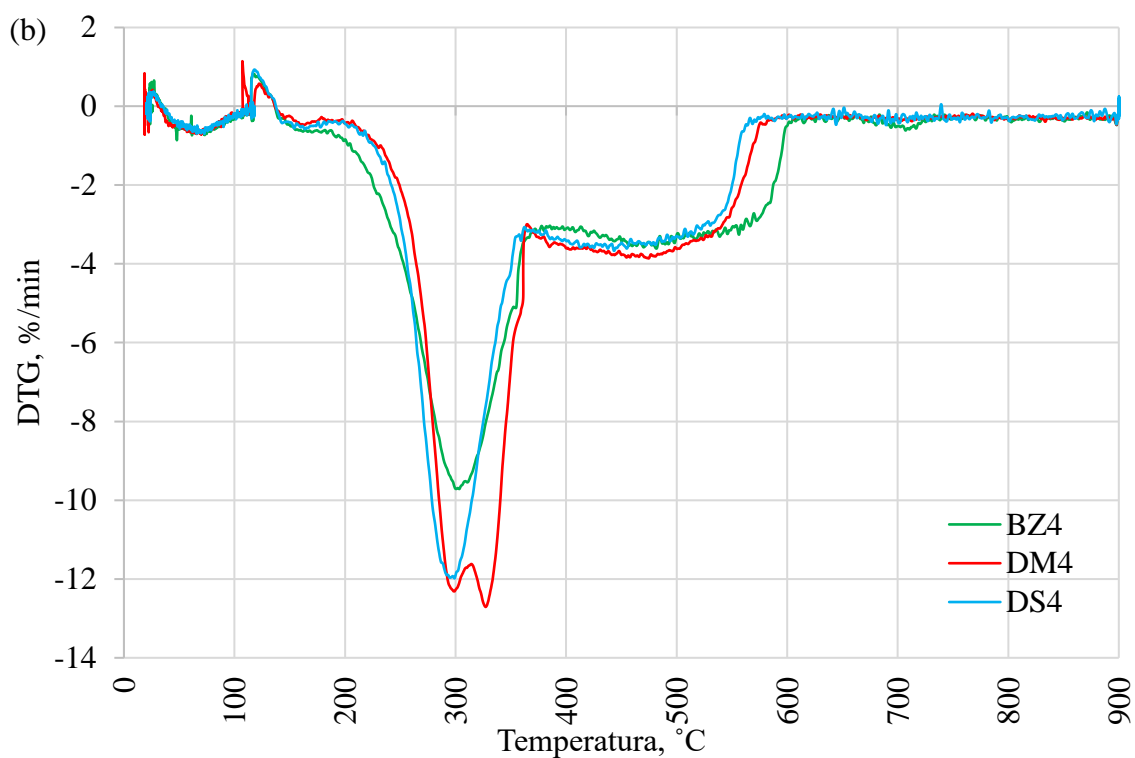
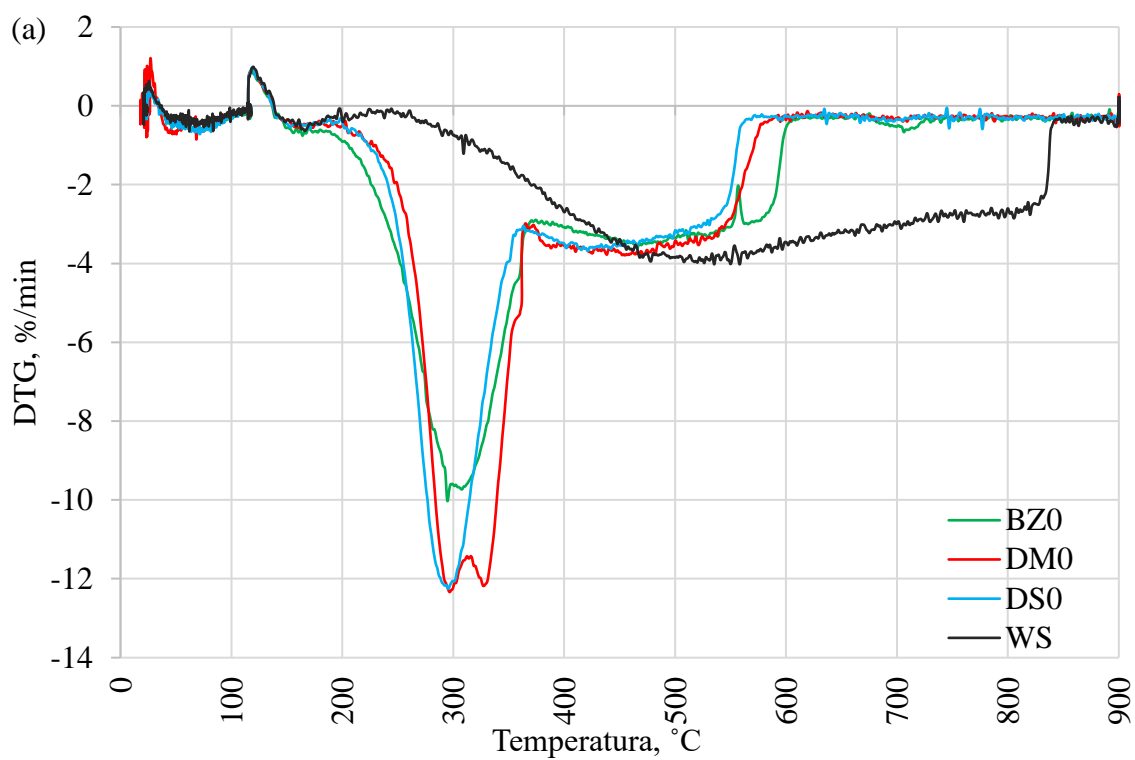
Poprawa jakości peletyzacji pod kątem gęstości oraz trwałości jest ważnym aspektem ze względu na szerokie wykorzystanie takiej formy przygotowania paliwa do spalania, a także z uwagi na transport, przeładunek oraz magazynowanie. Na podstawie uzyskanych wyników badań można przedstawić poniższe wnioski:

- Najlepsze efekty procesu peletyzacji oraz jakości produktu końcowego uzyskano w przypadku biomasy BZ (biomasa zielna), podczas gdy największe problemy zanotowano dla biomasy DM (miscantus).
- Aby możliwe było właściwe wykorzystanie przemysłowe peletów, materiały wejściowe poddawane procesowi peletyzacji powinny mieć wymiary cząstek równe 3-5 mm, co pozwoli na uzyskanie optymalnego rozkładu wielkości cząstek wewnątrz peletów (100% < 3mm).
- Zwiększenie ilości małych cząstek w peletach powoduje polepszenie ich jakości (więcej niż 50 % materiału powinno mieć rozmiar poniżej 1 mm).
- Dodanie haloizytu (dodatku glinokrzemianowego) w udziale masowym 2-4 % nie wpływa negatywnie na rozkład wielkości cząstek wewnątrz peletów.
- Ważnym parametrem mającym wpływ na jakość produktów końcowych procesu peletyzacji jest zawartość wilgoci w materiale wyjściowym, parametr ten powinien wynosić od 25 % do 30 % w zależności od zastosowanego materiału.
- Przeprowadzono badania obrazują, że dodanie haloizytu do paliw może nieznacznie, zarówno pozytywnie jak i negatywnie, wpływać na wartość wytrzymałości mechanicznej peletów, jest to kwestia indywidualna każdego materiału wsadowego (np. biomasy) do procesu peletyzacji; wpływ ten może być spowodowany zawartością wilgoci, która ma znaczenie dla hydrofilowego materiału jakim jest haloizyt.
- Podawanie dodatków paliwowych do kotła poprzez ich dostarczenie już na etapie przygotowania paliwa podczas procesu peletyzacji jest właściwą metodą optymalizacji procesu spalania, ponieważ nie powoduje znacznych zmian w peletach oraz problemów w procesie ich produkcji.

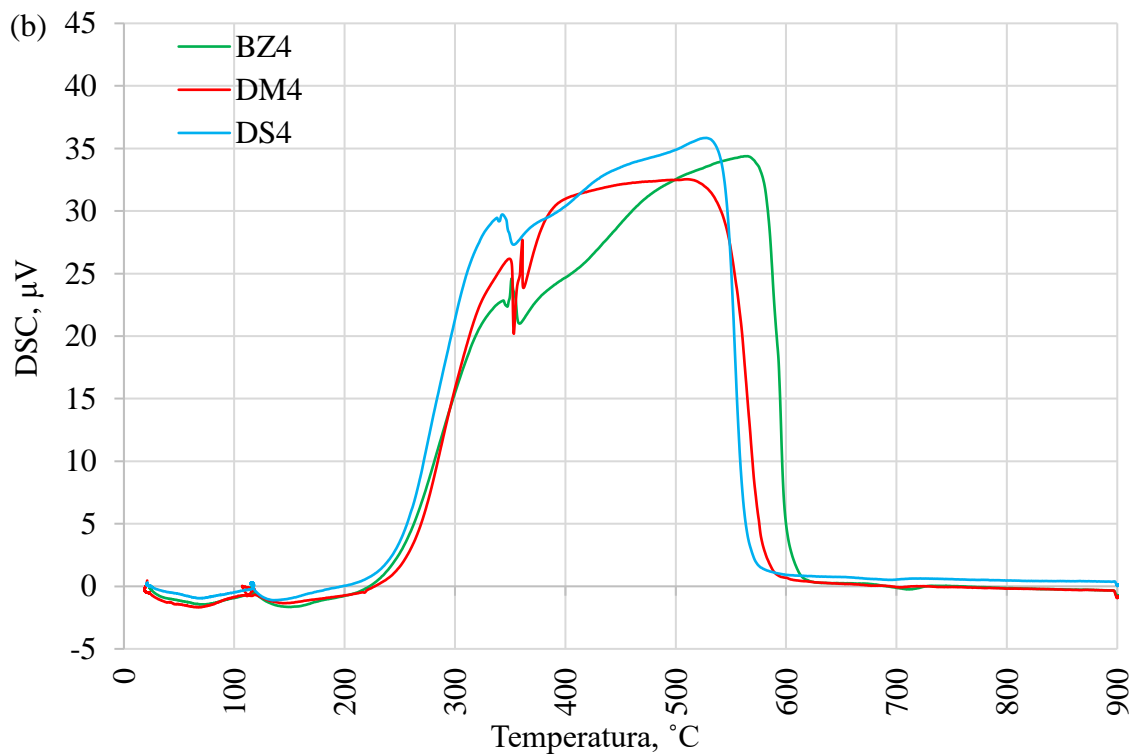
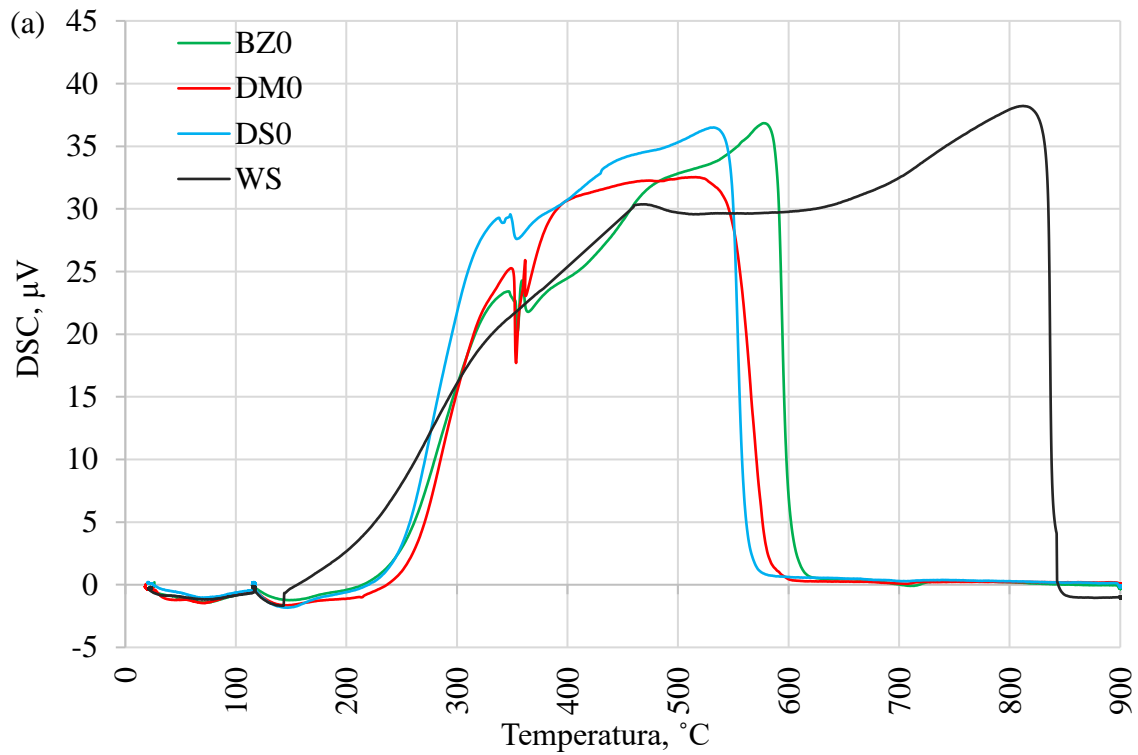
5.2. Termograwimetryczna analiza paliw z dodatkami

5.2.1. Analiza termiczna

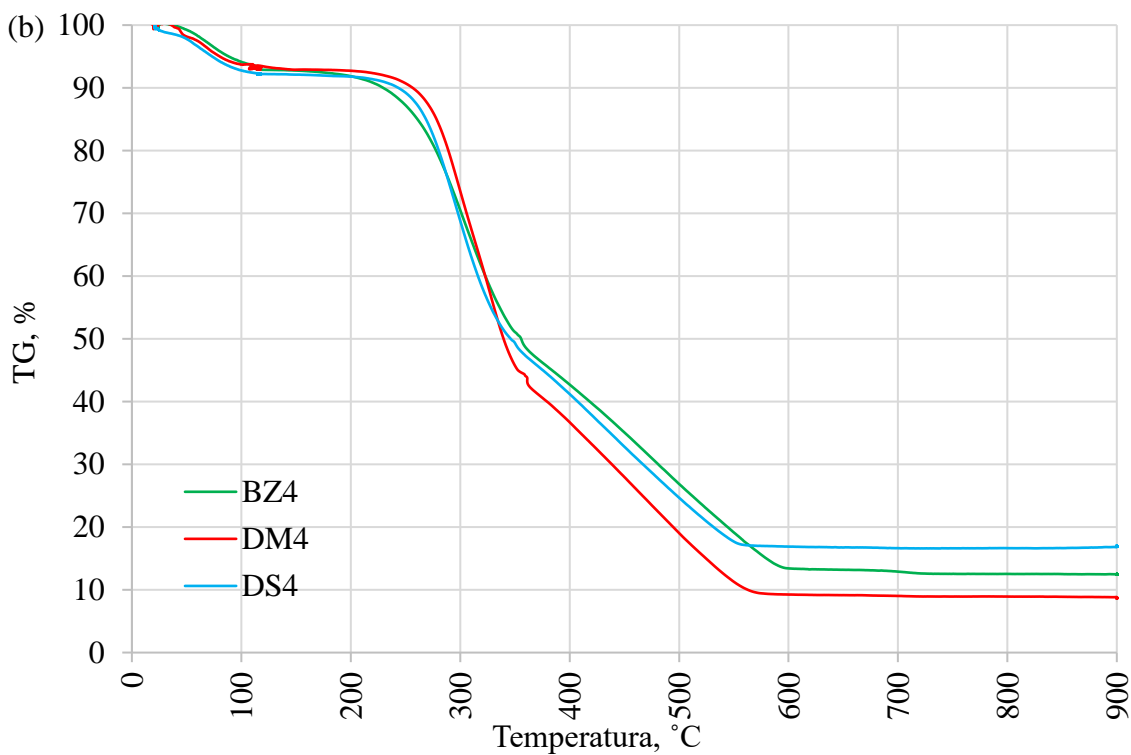
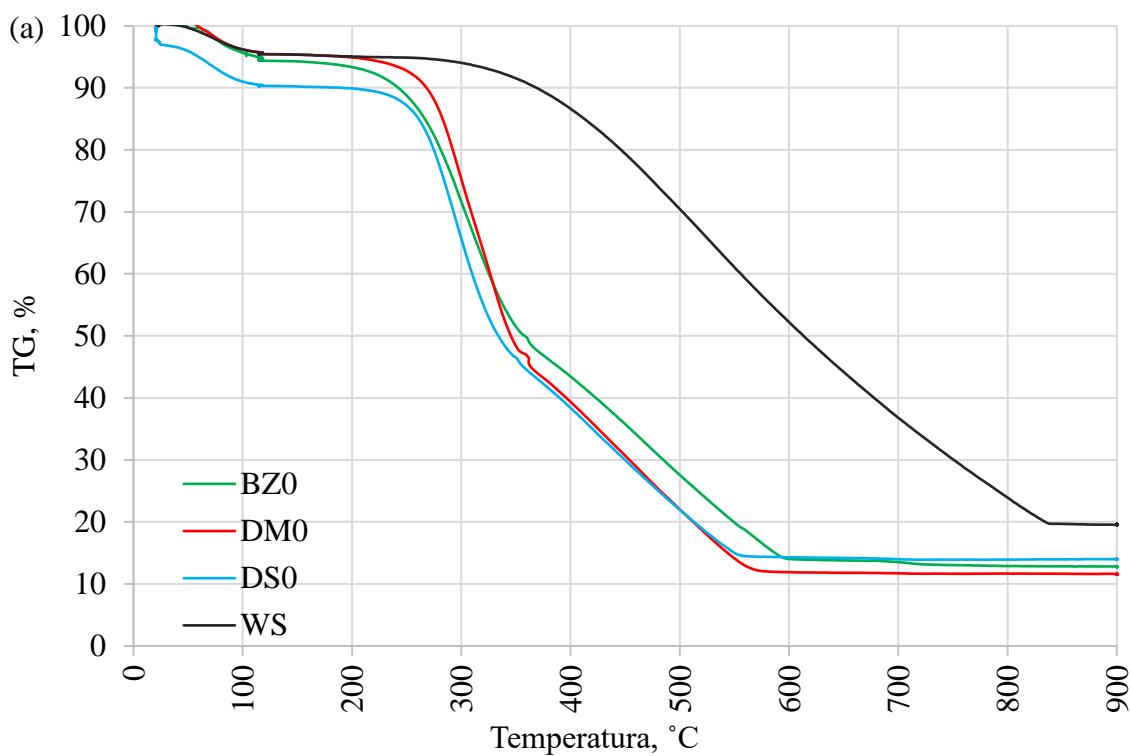
Badania przeprowadzono dla trzech próbek biomasy bez dodatku (BZ0, DM0, DS0), trzech próbek biomasy z 4 % dodatkiem haloizytu (BZ4, DM4, DS4) oraz jednej próbki węgla (WS). Dla każdej biomasy krzywe DTG, DSC oraz TG wykazują zbliżone przebiegi dla wszystkich czterech szybkości nagrzewania (β) 5, 10, 15, 20 °C/min. Profile spalania dla badanych paliw (a - bez dodatku oraz b - z haloizytem) przedstawiono na Rys. 5.6 - Rys. 5.8, na których pokazano krzywe DTG, DSC oraz TG przy szybkości nagrzewania β wynoszącej 20 °C/min.



Rys. 5.6 Krzywe DTG dla (a) paliw bez dodatku oraz (b) paliw z haloizytem dla szybkości nagrzewania $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C/min}$



Rys. 5.7 Krzywe DSC dla (a) paliw bez dodatku oraz (b) paliw z haloizytem dla szybkości nagrzewania $\beta = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

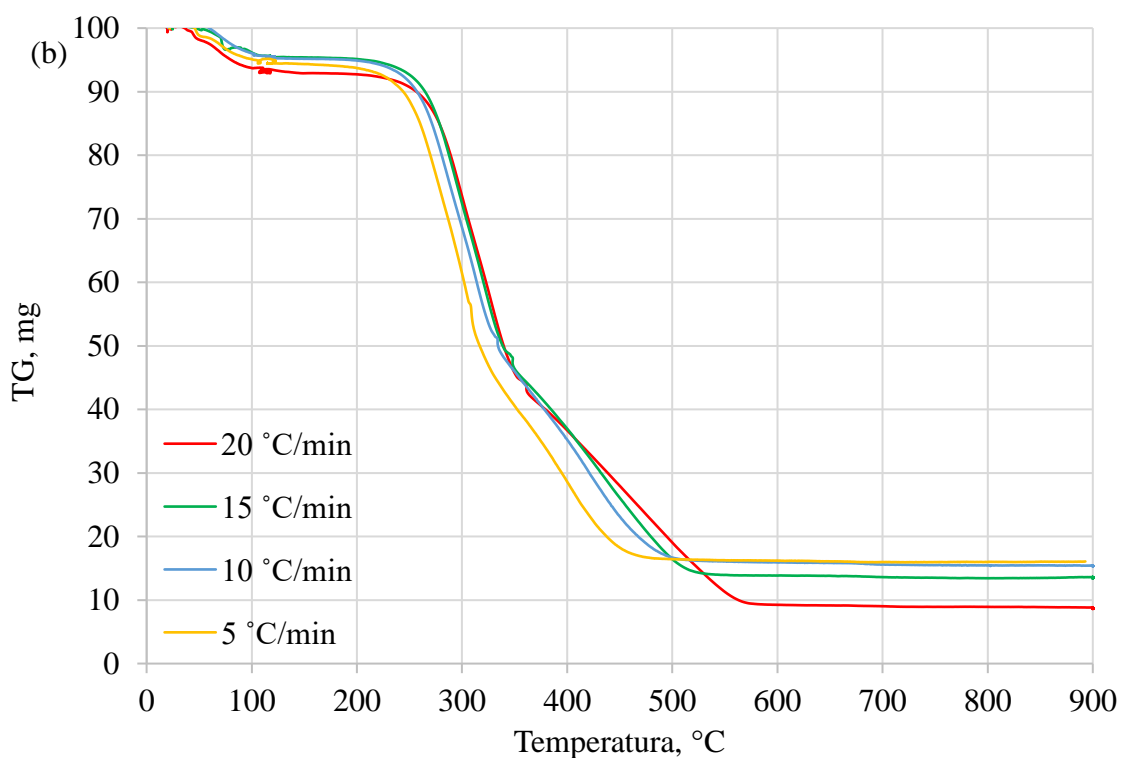
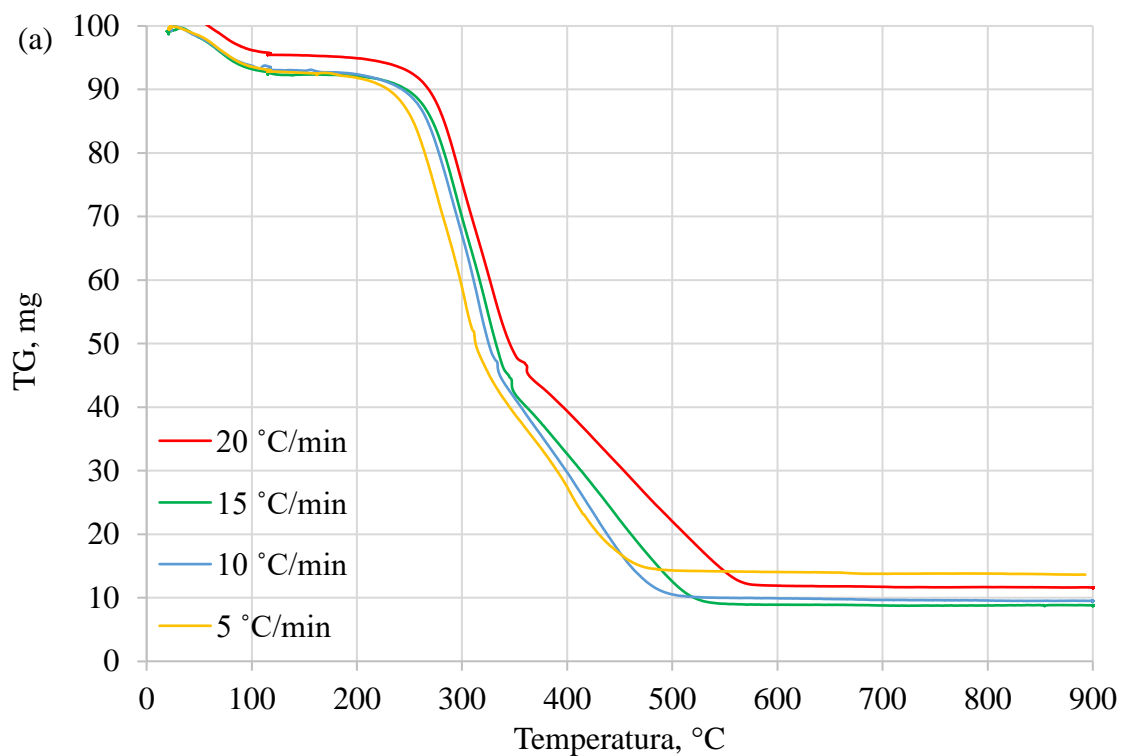


Rys. 5.8 Krzywe TG dla (a) paliw bez dodatku oraz (b) paliw z haloizytem dla szybkości nagrzewania $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C/min}$

Profile DTG (Rys. 5.6) uzyskane przy szybkości nagrzewania równej $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$ przedstawiają różnice między próbkami węgla i biomasy spowodowane między innymi wysoką zawartością celulozy, hemicelulozy i ligniny w biomasie. Obróbka termiczna węgla

charakteryzuje się mniejszym pikiem DTG_{max} w porównaniu do biomasy, co jest wywołane wolniejszym procesem odgazowywania. Temperatura maksymalnego pików (T_p) dla próbki węgla osiąga $535,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ i jest znacznie wyższa niż dla próbek biomasy ($295,7 - 329,4\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Tab. 5.3). Dla badanych próbek biomasy krzywe DTG mają różne profile, co jest związane z różnym składem chemicznym. Porównując oddzielnie biomasę z i bez haloizytu, najwyższe T_p występuje dla próbek DM0 i DM4, a najniższe dla DS0 i DS4. Próbkę biomasy bez i z dodatkiem haloizytu nie wykazują znaczących rozbieżności krzywych DTG. Jednak dodatek haloizytu zwiększa wartość T_p w zakresie $1,9 - 3,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (mniej niż $1,2\%$). Porównując DTG_{max} dla próbek biomasy z i bez dodatku, stwierdzono spadek w zakresie $0,3 - 0,4\%$ /min (mniej niż $3,2\%$).

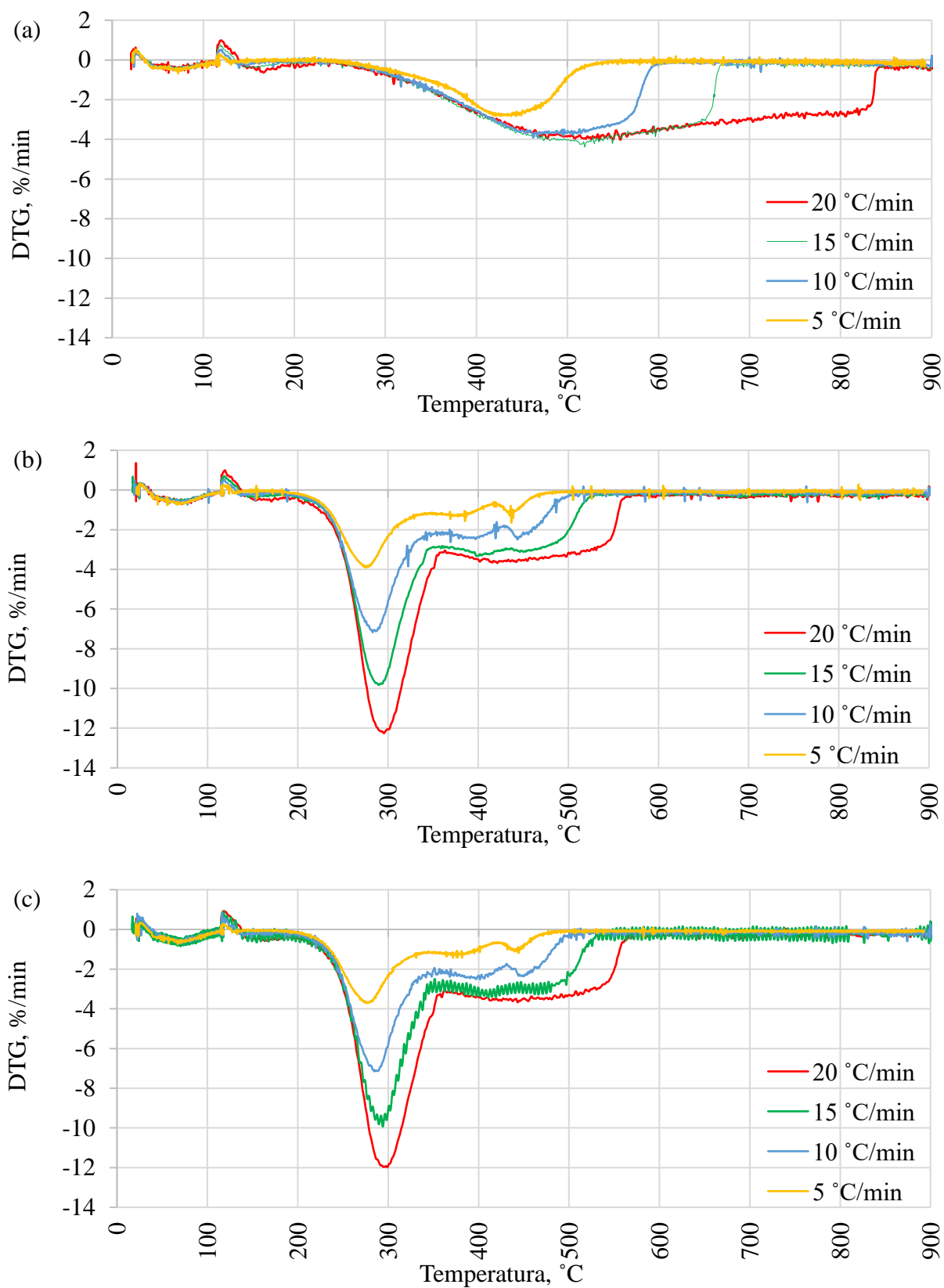
Przedstawione na Rys. 5.7 profile DSC obrazują eksperymentalne krzywe badanych paliw. Można zauważyć, że zachowanie termiczne próbek węgla oraz biomasy podczas procesu spalania jest zupełnie inne. Wzorcowa krzywa DSC otrzymana z reakcji chemicznych powinna być gładkim pikiem egzotermicznym. W praktyce (spalanie paliw stałych) idealna krzywa DSC nie istnieje. Jest to spowodowane nakładającymi się reakcjami rozkładu i utleniania, które zachodzą w różnych zakresach temperatur obróbki. W przypadku badanych paliw wszystkie obserwowane piki DSC mają charakter egzotermiczny. Pierwszy pik przedstawia spalanie lotnych związków węglowodorowych, natomiast końcowy pik obrazuje spalanie karbonizatu. Wyniki TG (Rys. 5.8) pokazują ubytek masy próbki, który jest znacznie niższy dla węgla niż dla próbek biomasy bez dodatku (DM0 $96,8\%$ > BZ0 $95,7\%$ > DS0 $92,6\%$ > WS $87,3\%$) i z haloizytem (DM4 $97,1\%$ > BZ4 $95,5\%$ > DS4 $90,6\%$).



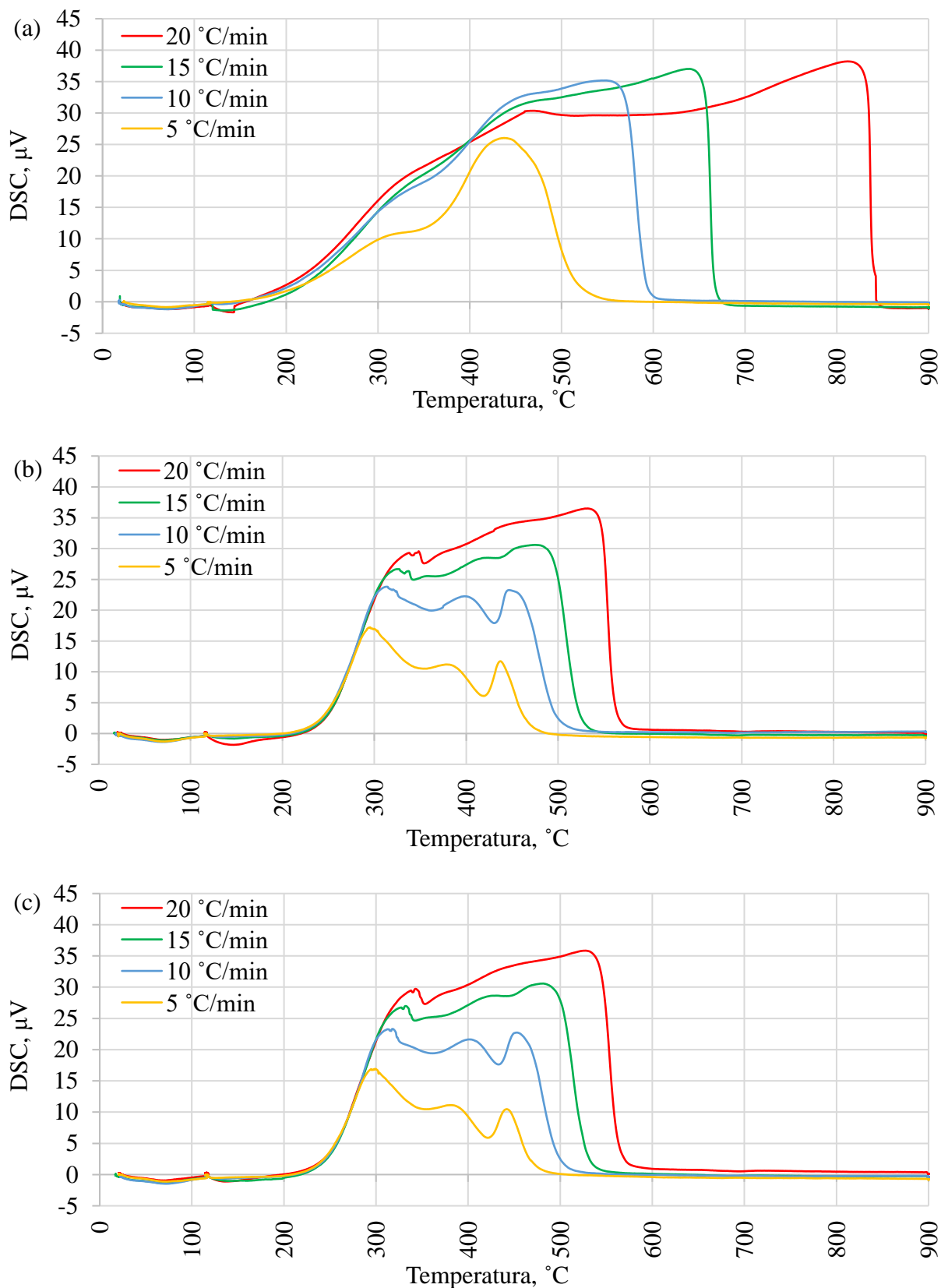
Rys. 5.9 Krzywe TG dla próbki DM (a) bez dodatku haloizytu oraz (b) z haloizytem dla różnych szybkości nagrzewania 5, 10, 15, 20 °C/min

Zaskakujący wynik obserwuje się przy porównaniu krzywych TG dla próbek DM bez i z haloizytem (DM0 i DM4) (Rys. 5.9). Dodatek haloizytu zwiększa zawartość składników nieorganicznych w próbce, co przekłada się na wyższą zawartość popiołu (Tab. 4.3).

Zwiększenie szybkości nagrzewania (5, 10, 15 i 20 °C/min) silnie wpływa na reaktywność wszystkich próbek w atmosferze utleniającej (Rys. 5.9). Powoduje również przesunięcie procesu w kierunku wyższej temperatury oraz obniżenie masy próbki po wypaleniu. Uzyskane wyniki TG dla próbek DM przedstawiają odwrotne zjawisko (wzrost pozostałości po wypaleniu o 0,31 % dla 20 °C/min). Zaobserwowany wynik można wytłumaczyć tworzeniem się chmury części lotnych, która zapobiega absorpcji tlenu w kierunku materiału stałego (biomasy). Podobne wyniki uzyskano w badaniach, które zostały opisane w pracy [223]. Przy niższych szybkościach nagrzewania (5, 10, 15 °C/min) pozostałość po spalaniu z halozytem posiada większą masę niż bez dodatku. Taka sama tendencja (wyższa pozostałość po spalaniu dla próbek z dodatkiem) występuje dla pozostałych próbek biomasy (BZ i DS) przy wszystkich szybkościach nagrzewania (5, 10, 15, 20 °C/min). Dodatkowo, na podstawie krzywych TG można zidentyfikować temperaturę zapłonu T_i , która zachowuje się podobnie do maksymalnych temperatur piku, wykazując wyższe wartości dla węgla (373,2 °C) niż dla biomasy bez dodatku (234,6 - 251,1 °C) oraz dla biomasy z halozytem (251,9 - 267,0 °C).



Rys. 5.10 Krzywe DTG dla próbek (a) WS, (b) DS0 oraz (c) DS4 dla różnych szybkości nagrzewania 5, 10, 15, 20 °C/min



Rys. 5.11 Krzywe DSC dla próbek (a) WS, (b) DS0 oraz (c) DS4 dla różnych szybkości nagrzewania 5, 10, 15, 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Krzywe DTG i DSC otrzymane przy różnych szybkościach nagrzewania (5, 10, 15, 20 °C/min.) dla wybranych próbek (WS, DS0 i DS4) przedstawiono na Rys. 5.10 - Rys. 5.11. Maksymalna wartość DTG rośnie wraz ze wzrostem szybkości nagrzewania próbki, co wpływa na wyższą wartość temperatur pików. Dodatkowo, procentowa szybkość utraty masy wzrasta wraz ze zmniejszeniem szybkości nagrzewania. W przypadku węgla parametr DTG_{max} mieści się w przedziale 2,8 - 4,5 %/min, natomiast dla biomasy z i bez haloizytu 2,8 - 12,7 %/min. Jak pokazano w Tab. 5.3, maksymalne temperatury pików (T_p) próbki węgla mieszczą się w zakresie 443,6 - 535,2 °C oraz są znacznie wyższe niż dla próbek biomasy bez dodatku (275,5 - 327,6 °C). Oznacza to, że maksymalna szybkość reakcji próbek biomasy występuje w niższych temperaturach w porównaniu z węglem. Dodatek haloizytu nieznacznie podwyższa wyżej wymienione parametry (wzrost o 1,6 - 4,1 °C). Temperatury zapłonu podążają za tym samym trendem co temperatury maksymalnego pików, powodując wyższe wartości dla testów węgla (zakres 354,2 - 373,2 °C) oraz wskazując na niższą reaktywność w porównaniu z biomasą. Może to być spowodowane wyższą zawartością części mineralnych w paliwie (Tab. 4.3) oraz dodatkowo może rzutować na wymianę ciepła w komorze badawczej termograwimetru. Wpływ zawartości popiołu na T_i można zaobserwować porównując wyniki DM0 i DM4, gdzie temperatura zapłonu wzrasta o 2,4 - 7,0 °C, a zawartość popiołu wzrasta wraz z dodatkiem haloizytu. W porównaniu z węglem, paliwa z biomasy mają niższą zawartość węgla i wyższą zawartość tlenu (Tab. 4.3), co skutkuje różnymi energiami wiązania pierwiastków oraz powoduje wcześniejszy zapłon próbki. Temperatury wypalania zależą od temperatur zapłonu, ponieważ proces wypalania jest inicjowany przez proces zapłonu. Niższe temperatury wypalania (453,8 - 641,8 °C) dla wszystkich badanych próbek biomasy są wynikiem zmniejszonej obecności odpowiedzialnych za to związków w porównaniu z wynikami dla węgla (528,4 - 822,1 °C). Konsekwencją zróżnicowanych temperatur wypalania jest trudność w spalaniu próbek, co wpływa na dłuższy czas spalania oraz wyższą temperaturę wypalania kończącą proces konwersji termicznej.

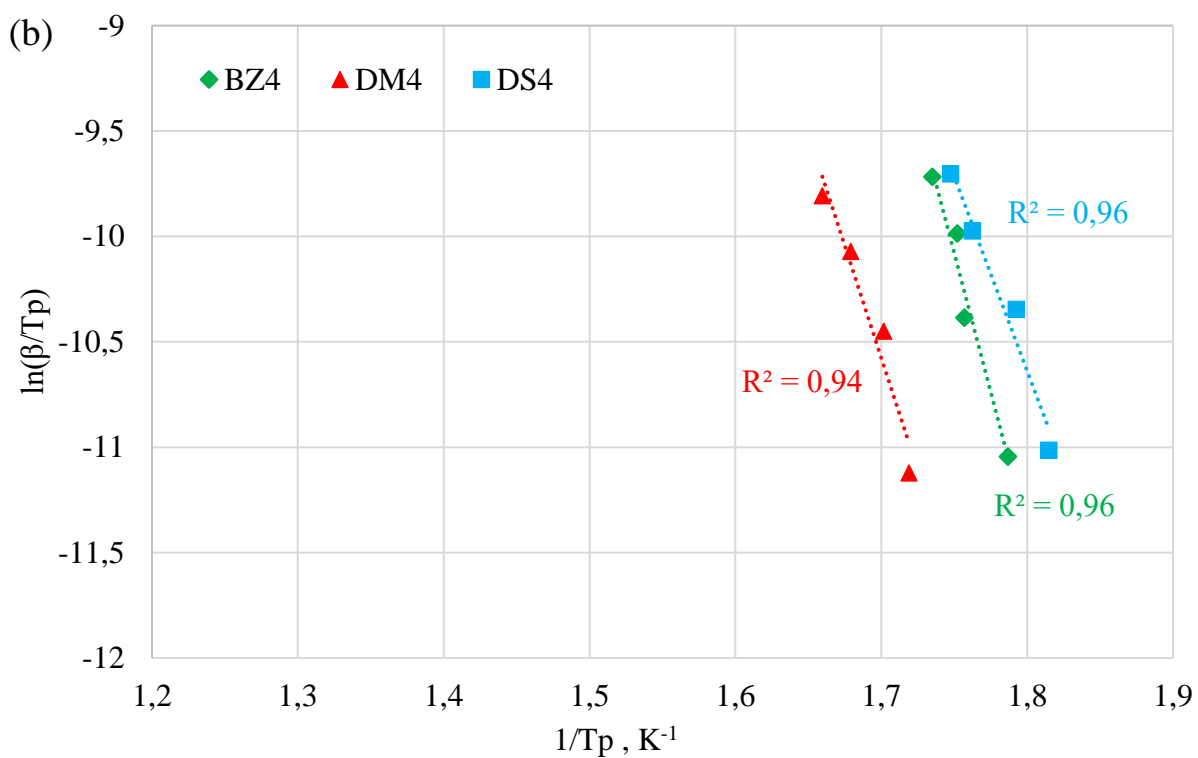
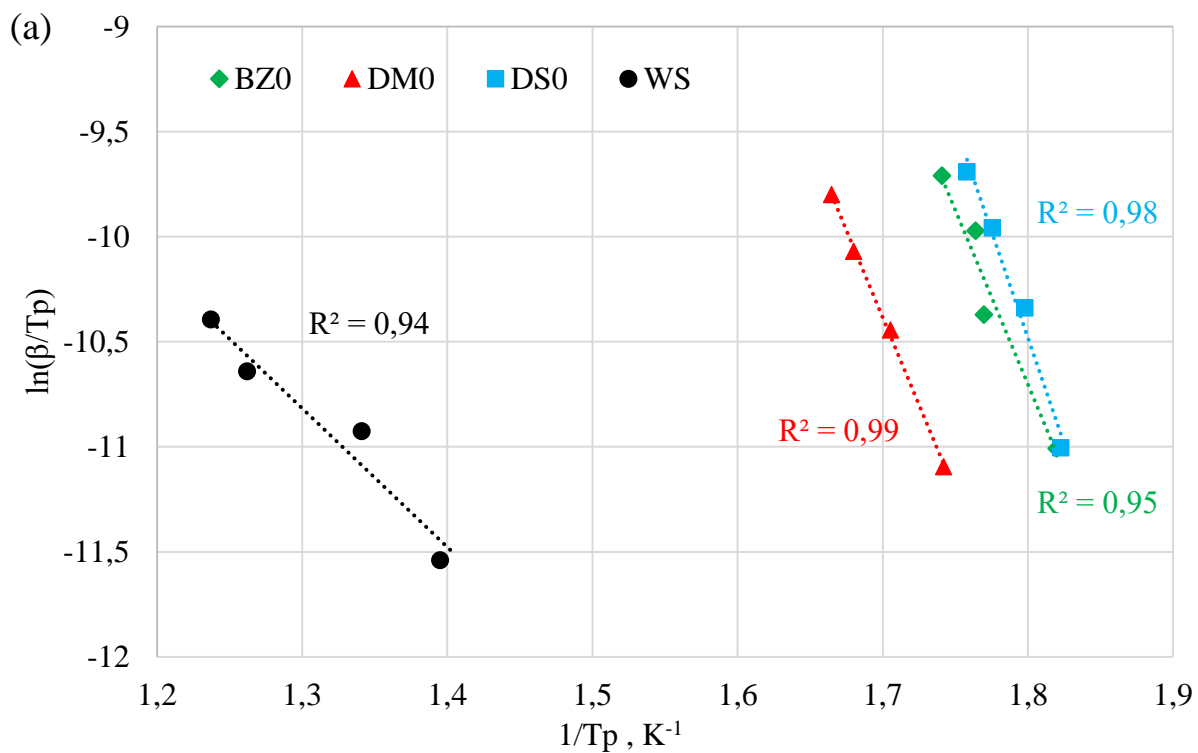
Tab. 5.3 Podstawowe parametry spalania próbek poddanych analizie termograwimetrycznej

Paliwo	β	T_i	t_i	T_p	t_p	T_r	t_r	DTC_{max}	$D_f \cdot 10^4$	$D_r \cdot 10^5$	$S \cdot 10^8$	$H_f \cdot 10^{-3}$
	$\frac{^{\circ}C}{min}$	$^{\circ}C$	min	$^{\circ}C$	min	$^{\circ}C$	min	$\frac{\%}{min}$	$\frac{\%}{min^3}$	$\frac{\%}{min^{-4}}$	$\frac{\%}{min^{-2} \cdot ^{\circ}C^{-3}}$	$^{\circ}C$
BZ0	5	234,6	62,1	276,3	70,4	475,0	110,2	4,3	1,1	0,8	7,8	1,4
	10	241,7	50,8	291,9	56,0	540,2	80,7	5,7	2,8	2,4	14,3	1,2
	15	247,4	47,0	293,8	50,1	604,6	70,8	7,8	4,1	4,6	20,5	1,1
	20	250,8	45,0	301,2	47,5	626,4	63,8	10,0	5,1	7,3	27,6	1,1
BZ4	5	235,4	62,2	286,5	72,5	503,0	115,8	2,8	1,0	0,5	4,8	1,4
	10	243,7	51,0	296,0	56,3	541,5	81,7	5,7	2,5	2,4	12,9	1,3
	15	248,1	47,0	297,6	50,3	609,6	71,2	7,6	4,1	4,4	19,4	1,2
	20	251,9	45,0	303,2	47,6	641,8	64,5	9,7	5,0	7,0	25,7	1,1
DM0	5	251,1	65,4	300,9	75,3	466,2	108,4	4,0	0,9	0,7	6,3	1,5
	10	256,4	52,3	313,2	58,0	504,4	77,1	7,4	2,6	3,2	17,5	1,3
	15	263,1	48,0	322,1	52,0	570,3	68,5	11,1	3,9	6,4	27,5	1,3
	20	264,6	45,7	327,6	48,9	582,0	61,6	12,7	5,1	9,2	35,5	1,2
DM4	5	255,4	66,2	308,5	76,5	489,3	113,0	3,8	0,9	0,7	5,3	1,5
	10	263,4	53,0	314,5	58,1	509,4	77,6	6,7	2,4	2,8	14,3	1,3
	15	264,8	48,2	322,4	52,0	573,7	68,8	9,9	3,9	5,7	23,9	1,3
	20	267,0	45,7	329,4	49,0	590,2	62,0	12,3	5,0	8,8	33,0	1,2
DS0	5	241,7	63,5	275,5	70,3	453,8	106,0	3,9	1,0	0,8	6,8	1,4
	10	249,2	51,6	283,1	55,0	481,3	74,8	7,2	2,6	3,3	17,7	1,2
	15	254,4	47,5	290,1	49,8	504,8	64,2	9,8	3,8	6,4	27,0	1,2
	20	257,4	45,3	295,7	47,2	541,7	59,5	12,3	4,9	9,6	36,1	1,1
DS4	5	242,6	63,7	277,8	70,7	459,7	107,1	3,7	1,0	0,8	6,1	1,4
	10	250,7	51,7	284,7	55,1	489,1	75,6	7,2	2,5	3,3	16,9	1,2
	15	255,2	47,5	294,2	50,1	510,0	64,5	9,8	3,8	6,3	26,5	1,2
	20	258,5	45,4	299,1	47,4	543,4	59,6	12,0	4,2	9,3	29,7	1,2
WS	5	354,2	69,3	443,6	81,2	528,4	120,9	2,8	0,8	0,3	1,8	2,4
	10	360,4	62,7	472,5	72,9	587,3	85,5	3,7	1,5	0,9	3,4	2,1
	15	367,0	55,0	519,2	65,1	679,8	74,5	4,4	2,7	1,6	4,6	2,1
	20	373,2	50,6	535,2	59,2	822,1	73,6	4,5	3,5	2,0	4,1	2,1

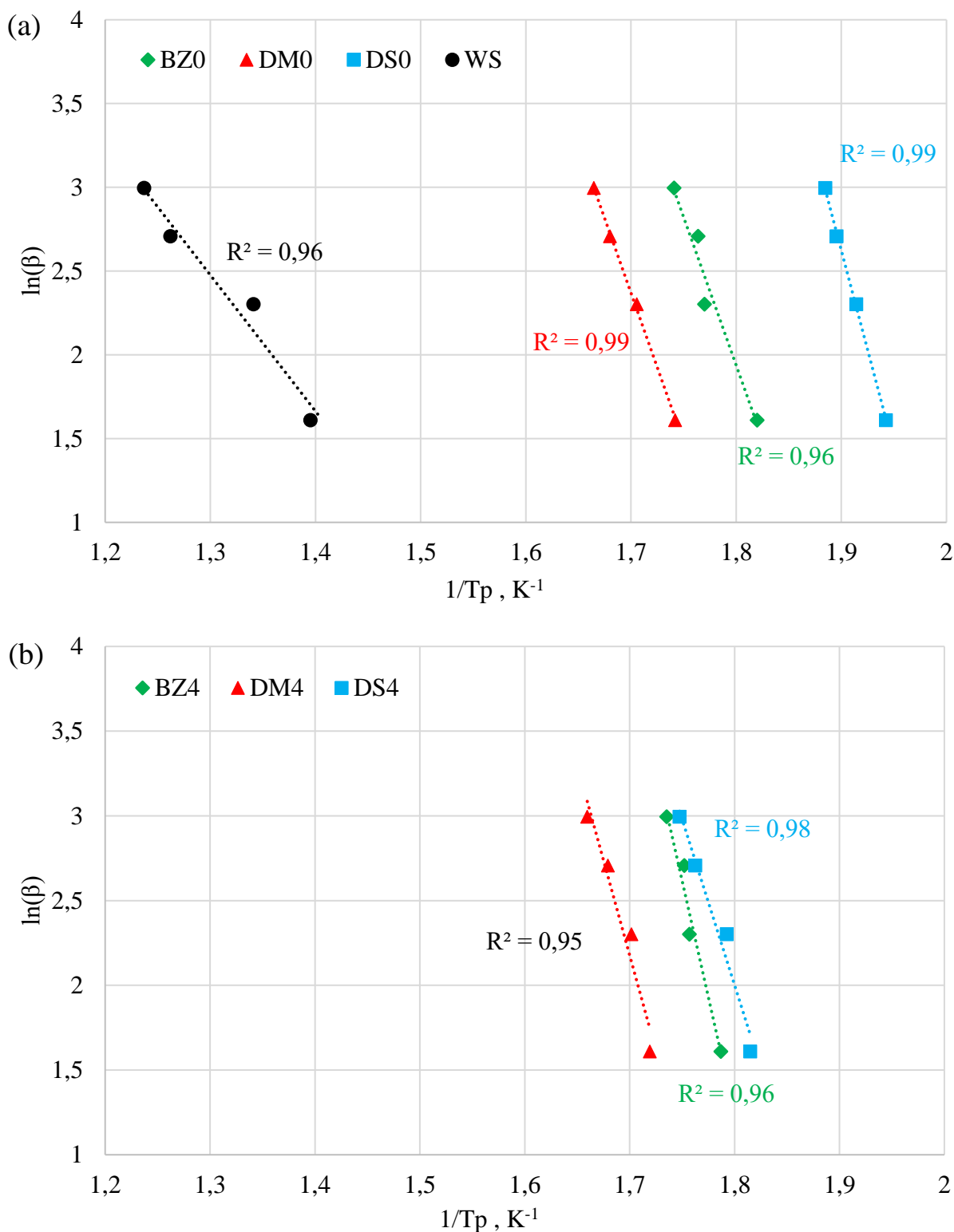
Wartości podstawowych parametrów spalania, takich jak wskaźniki D_i , D_f , S i H_f , przedstawiono w Tab. 5.3. Wartość wskaźnika zapłonu (D_i) rośnie wraz ze spadkiem temperatury zapłonu, co sugeruje, że ilość wydzielanych związków lotnych z paliwa jest szybsza, a proces łatwiejszy i bardziej stabilny. Porównując wszystkie badane paliwa, najwyższa wartość D_i występuje dla biomasy BZ0. Dla paliw z biomasy zaobserwowano, że dodatek haloizytu obniża stabilność procesu rozkładu (np. przy $\beta = 20$ °C/min dla BZ0 $D_i = 5,1 \cdot 10^{-4}$ %/min a dla BZ4 $D_i = 5,0 \cdot 10^{-4}$ %/min, co stanowi nieznaczny spadek wartości D_i o mniej niż 2 %). Wskaźnik wypalenia (D_f) zależy od temperatury wypalenia. Im niższa wartość D_f , tym więcej czasu oraz wyższa temperatura obróbki są potrzebne do zakończenia wypalania przy tej samej szybkości nagrzewania. Dodatek haloizytu powoduje spadek D_f . Wskaźnik spalania S wykazuje taki sam trend jak D_i . Zaobserwowano wzrost S wraz ze wzrostem maksymalnej utraty masy (DTG_{max}). Dodatek haloizytu powoduje spadek S , co odpowiada zmniejszonej aktywności spalania (mniej niż $7,0 \cdot 10^{-8}$ %/(min⁻²·°C⁻³)). Porównując wszystkie badane paliwa, stwierdzono niższe wartości H_f dla paliw bez dodatku, natomiast próbki węgla mają prawie dwukrotnie wyższy wskaźnik spalania H_f w porównaniu do biomasy. Ostatecznie trend wskaźników D_i i D_f jest zgodny z wskaźnikiem S wykazującym wyższe wartości dla próbek biomasy, co potwierdza ich lepsze właściwości spalania. Dodatkowo, jak pokazano w Tab. 4.3 oraz Tab. 5.3, dla paliw o wyższej zawartości części mineralnej właściwości spalania ulegają nieznacznemu pogorszeniu.

5.2.2. Analiza kinetyczna

Analiza kinetyczna została przeprowadzona przy użyciu metod Kissingera oraz Ozawy. Obliczenia energii aktywacji dla trzeciego pik (największy pik odpowiadający maksymalnej wartości DTG) przedstawiono na Rys. 5.12 i Rys. 5.13. W Tab. 5.4 oraz Tab. 5.5 przedstawiono obliczone wartości energii aktywacji (E_a) oraz współczynnika korelacji (R^2) dla metod Kissingera i Ozawy uzyskane dla czterech etapów spalania próbki: I - odparowanie, II – utlenianie związane z przyrostem masy, III - rozkład termiczny i spalanie, IV - wypalenie (etapy zgodnie z Rys. 2.1 oraz głównymi pikami DTG, zakresy temperatur dla tych etapów (warunki brzegowe) przedstawiono w Tab. 5.4 oraz Tab. 5.5).



Rys. 5.12 Energia aktywacji dla paliw (a) bez dodatków oraz (b) z haloizytem obliczona przy pomocy metody Kissingera



Rys. 5.13 Energia aktywacji dla paliw (a) bez dodatków oraz (b) z halozytem obliczona przy pomocy metody Ozawy

Można zauważyć, że współczynnik korelacji funkcji R^2 jest wysoki dla obu metod ($0,94 < R^2 < 0,99$), a więc obie metody dostarczają wiarygodnych wartości energii aktywacji. Zgodnie z modelami Kissingera i Ozawy wartości $\ln(\beta/T_p)$ i $\ln(\beta)$ w stosunku do $1/T_p$ otrzymane przy różnych szybkościach nagrzewania zostały skorelowane liniowo w celu

określenia energii aktywacji. Energię aktywacji definiuje się jako minimalną ilość energii, jaką muszą otrzymać substraty, aby zainicjować reakcję. Im mniejsza energia aktywacji, tym wcześniejsza inicjacja reakcji. Przyjmuje się, że w normalnej temperaturze reakcje o energii aktywacji mniejszej niż 50 kJ/mol zachodzą natychmiastowo. Jak pokazano w Tab. 5.4 oraz Tab. 5.5, wartości energii aktywacji obliczone zgodnie z rozważanymi metodami są zgodne. Dodatkowo można zaobserwować, że próbki biomasy i węgla wykazują zupełnie inne właściwości termiczne. W etapie III, tj. podczas fazy rozkładu termicznego próbka węgla ma znacznie niższą E_a (52,2kJ/mol) w porównaniu z próbkami biomasy (130,9 - 208,1 kJ/mol). Wyższe energie aktywacji próbek biomasy wynikają z zapotrzebowania na energię do rozpoczęcia degradacji hemicelulozy i celulozy w II etapie (Tab. 5.4 oraz Tab. 5.5).

Tab. 5.4 Energia aktywacji (E_a) oraz współczynnik korelacji (R^2) dla badanych paliw (I - odparowanie, II - przyrost masy związany z utlenianiem, III - rozkład termiczny i spalanie, IV - wypalenie - Rys. 2.1) wyznaczone zgodnie z metodą Kissingera

	I			II			III			IV			Wszystkie etapy
	Pik 1			Pik 2			Pik 3			Pik 4			
	E_a	R^2	ΔT	E_a	R^2	ΔT	E_a	R^2	ΔT	E_a	R^2	ΔT	
kJ/mol	-	°C	kJ/mol	-	°C	kJ/mol	-	°C	kJ/mol	-	°C	kJ/mol	
WS	1449,9	0,90	0-110	30,8	0,90	110-240	52,2	0,94	240-850	-	-	-	1532,9
DS0	147,5	0,93	0-110	61,9	0,92	110-195	159,6	0,98	195-360	45,4	0,91	360-570	414,4
DS4	80,1	0,99	0-110	144,4	0,98	110-195	145,8	0,96	195-360	64,3	0,90	360-570	434,6
BZ0	96,3	0,91	0-110	77,3	0,98	110-180	130,9	0,95	180-370	36,8	0,90	370-600	341,3
BZ4	68,3	0,95	0-110	87,3	0,95	110-180	208,1	0,96	180-370	45,0	0,91	370-600	408,7
DM0	229,3	0,95	0-110	104,5	0,97	110-195	131,2	0,99	195-360	30,3	0,90	360-600	495,3
DM4	95,2	0,97	0-110	43,3	0,90	110-195	168,3	0,94	195-360	34,8	0,91	360-600	341,6

Tab. 5.5 Energia aktywacji (E_a) oraz współczynnik korelacji (R^2) dla badanych paliw (I - odparowanie, II - przyrost masy związany z utlenianiem, III - rozkład termiczny i spalanie, IV - wypalenie - Rys. 2.1) wyznaczone zgodnie z metodą Ozawy

	I			II			III						Wszystkie etapy
	Pik 1			Pik 2			Pik 3			Pik 4			
	E_a	R^2	ΔT	E_a	R^2	ΔT	E_a	R^2	ΔT	E_a	R^2	ΔT	
	kJ/mol	-	°C	kJ/mol	-	°C	kJ/mol	-	°C	kJ/mol	-	°C	kJ/mol
WS	1384,3	0,90	0-110	35,7	0,90	110-240	67,6	0,96	240-850	-	-	-	1487,6
DS0	145,8	0,93	0-110	65,4	0,94	110-195	197,3	0,99	195-360	55,1	0,90	360-570	463,6
DS4	81,5	1,00	0-110	143,8	0,98	110-195	162,8	0,98	195-360	73,1	0,90	360-570	461,2
BZ0	97,1	0,93	0-110	80,0	0,98	110-180	147,7	0,96	180-370	47,3	0,94	370-600	372,1
BZ4	70,5	0,96	0-110	89,5	0,99	110-180	228,4	0,96	180-370	55,0	0,94	370-600	443,4
DM0	223,5	0,95	0-110	105,9	0,98	110-195	147,8	0,99	195-360	40,5	0,93	360-600	517,7
DM4	95,8	0,97	0-110	47,6	0,90	110-195	186,9	0,95	195-360	44,8	0,95	360-600	375,1

Eksperymentalne profile DTG przedstawiają cztery główne piki dla biomasy oraz trzy piki dla węgla (Rys. 5.6). Pierwszy pik przedstawia odparowanie wilgoci mieszczące się w zakresie temperatur od 0 °C do 110 °C dla wszystkich próbek. Energia aktywacji dla biomasy (68,3 - 229,3 kJ/mol) na tym etapie jest znacznie niższa niż dla węgla (1384,3 - 1449,9 kJ/mol). Potwierdza to, że biomasa potrzebuje znacznie mniej energii, aby rozpocząć pierwszy proces związany z jej obróbką termiczną. W przypadku próbek biomasy najwyższą wartość E_a zaobserwowano dla próbki DM0. Można to wytłumaczyć jej twardą strukturą, która ujawniła się również podczas procesu mielenia (przygotowanie próbek do badań). Dodatek haloizytu zmniejsza E_a prawie o połowę.

Drugi pik obserwowany jest podczas procesu utleniania. Znajduje się w zakresie temperatur od 110 °C do 240 °C dla próbki węgla, od 110 °C do 195 °C dla DS i DM oraz od 110 °C do 180 °C dla BZ. Porównując pierwszy i drugi pik, próbka węgla wykazuje około 40 razy mniejszą wartość E_a drugiego piku. Dodatkowo, oprócz DS4 (wzrost o około 60 kJ/mol) i BZ4 (wzrost o około 19 kJ/mol), wszystkie próbki biomasy wykazują prawie dwukrotnie mniejsze wartości energii aktywacji do reakcji na tym etapie (porównanie pierwszego i drugiego piku). Dodatek haloizytu powoduje wzrost E_a w przypadku DS i BZ. W przypadku próbki DM haloizyt daje ponad dwukrotną redukcję E_a .

Trzeci i czwarty pik pokazują, jak zachowują się paliwa podczas rozkładu termicznego i wypalania. W przypadku biomasy można wyraźnie zauważyć, że wystąpiły dwa oddzielne piki. Dla próbki węgla piki te zachodzą na siebie dając jeden rozszerzony profil. Trzeci pik dla próbki węgla znajduje się w zakresie temperatur między 240 °C a 850 °C. W tym zakresie energia aktywacji dla węgla wynosi 52,2 kJ/mol dla metody Kissingera i 67,6 kJ/mol dla

metody Ozawy. W przypadku biomasy trzeci pik obrazuje głównie spalanie substancji lotnych. E_a dla tego etapu mieści się w przedziale 130,9 - 208,1 kJ/mol dla metody Kissingera i 147,7 - 197,3 kJ/mol dla metody Ozawy. Porównując biomasę z i bez haloizytu dla trzeciego pik (Tab. 5.4 oraz Tab. 5.5), nie można określić wyraźnej zmiany energii aktywacji E_a dla różnych paliw. Dla próbki BZ energia aktywacji obliczona metodą Kissingera wzrosła o 77,2 kJ/mol (dla BZ0 $E_a = 130,9$ kJ/mol, dla BZ4 $E_a = 208,1$ kJ/mol). Ten sam trend zaobserwowano dla próbki DM (wzrost o 37,6 kJ/mol przy porównaniu biomasy z i bez haloizytu dla metody Kissingera), natomiast próbka DS wykazuje spadek energii aktywacji w przypadku dodatku haloizytu (spadek o 13,8 kJ/mol). Ten sam trend dla BZ i DM jest wynikiem podobieństwa składu paliwa (Tab. 4.3) Próbka DS różni się istotnie od pozostałych próbek biomasy. Ma prawie dwukrotnie większą zawartość popiołu i 10% mniej substancji lotnych. Czwarty pik dla próbek biomasy znajduje się w przedziale temperatur 360 – 570 °C dla DS, 370 – 600 °C dla BZ i 360 – 600 °C dla DM. Ostatni pik (czwarty) odpowiada za ostateczny rozkład paliwa. Na tym etapie energia aktywacji wynosi poniżej 73,1 kJ/mol. W przypadku metody Kissingera dodatek haloizytu zwiększa wartość E_a o 42 % dla DS, 23 % dla BZ i 15 % dla DM. W przypadku metody Ozawa energia aktywacji biomasy wykazuje podobny trend (wzrost dla dodatku haloizytu: 33 % dla DS, 16 % dla BZ i 11 % dla DM).

5.2.3. Wnioski

Do badań termogravimetrycznych wybrano trzy rodzaje biomasy (z i bez dodatku haloizytu) oraz jedną próbkę węgla. Na podstawie uzyskanych wyników można wyciągnąć poniższe wnioski:

- Profile DTG uzyskane przy 20 °C/min, wskazują na różnice między węglem a biomasą, które są spowodowane między innymi dużą zawartością celulozy, hemicelulozy i ligniny w próbkach biomasy. Obróbka termiczna węgla powoduje powstanie mniejszego maksymalnego pik (DTG_{max}) w porównaniu do biomasy, co jest konsekwencją wolniejszego procesu odgazowywania. Wyniki TG informują o ogólnym ubytku masy, który jest znacznie mniejszy dla węgla niż dla próbek biomasy bez dodatku (DM0 > BZ0 > DS0 > WS), jak i z haloizytem (DM4 > BZ4 > DS4).
- Maksymalna wartość krzywej DTG rośnie wraz ze wzrostem szybkości nagrzewania. Równocześnie obserwuje się wzrost wartości temperatury maksymalnego pik. Dodatkowo wzrasta szybkość utraty masy oraz obserwuje się, że wymiana ciepła nie jest

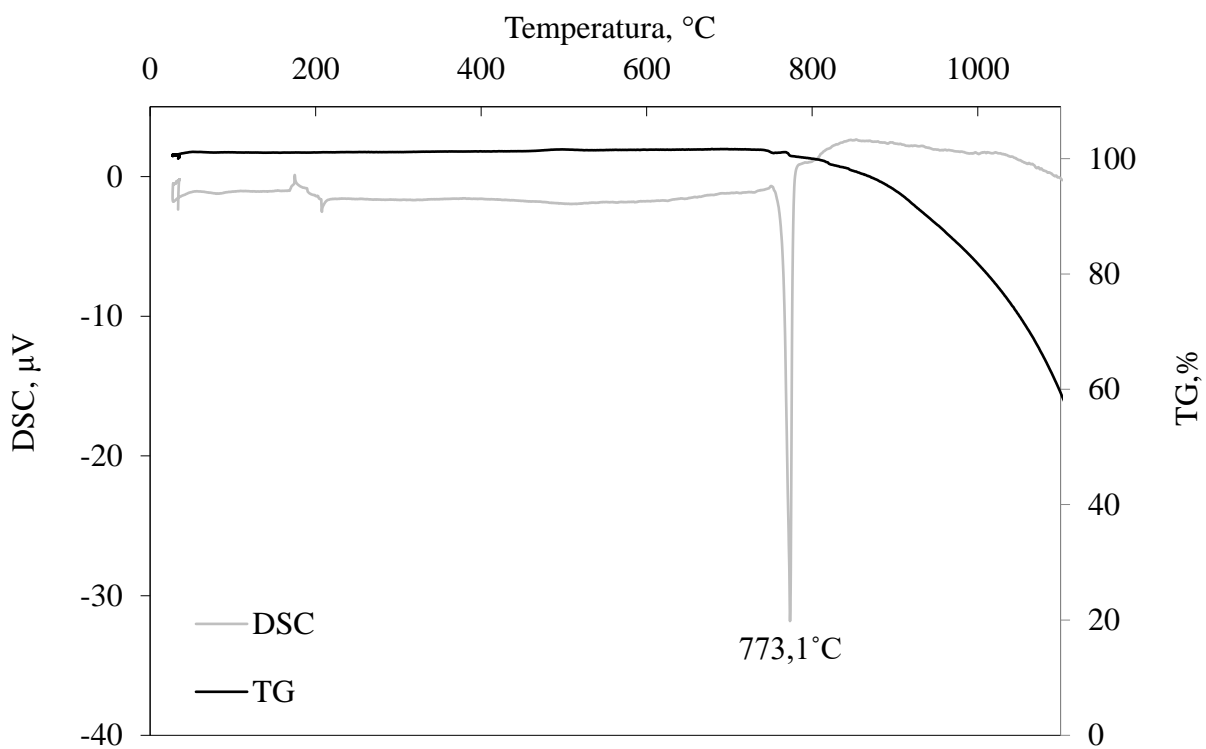
tak jednorodna, jak w eksperymentach przeprowadzonych z niższymi szybkościami nagrzewania ($< 20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min.}$).

- Dla badanych paliw temperatury zapłonu wykazują ten sam trend co temperatury maksymalnych pików, prezentując wyższe wartości dla węgla, co wskazuje na niższą reaktywność w porównaniu z biomasą. Również wyższe wartości temperatur wypalania węgla wynikają z trudności w spalaniu próbek. Powoduje to dłuższy czas spalania oraz wyższą temperaturę wypalania. Dodatek haloizytu nieznacznie podwyższa główne temperatury spalania (T_i , T_p i T_f).
- Trend wartości wskaźników D_i i D_f jest zgodny ze wskaźnikiem S , prezentując wyższe wartości dla próbek biomasy, co potwierdza ich lepsze właściwości spalania. Natomiast w przypadku paliw o większej zawartości części mineralnej właściwości spalania ulegają pogorszeniu. Wartości energii aktywacji obliczone rozważanymi metodami Ozawy i Kissingera wykazują dużą zgodność ($0,90 < R^2 < 0,98$). Ponadto, można zaobserwować różne zachowania termiczne między próbkami biomasy i węgla. Eksperymentalne profile DTG przedstawiają cztery główne piki dla biomasy i trzy piki dla węgla. Energia aktywacji, która odpowiada odparowaniu wilgoci, jest ponad 6 razy wyższa dla węgla niż dla biomasy. W przypadku maksymalnego piku, który odpowiada głównie spalaniu substancji lotnych, jest on dla próbki węgla znacznie niższy niż w przypadku próbek biomasy (Kissinger: dla biomasy $E_a = 130,9 - 208,1 \text{ kJ/mol}$ oraz węgla $E_a = 52,2 \text{ kJ/mol}$, Ozawa: dla biomasy $E_a = 147,7 - 228,4,1 \text{ kJ/mol}$ oraz węgla $E_a = 67,6 \text{ kJ/mol}$). Wyższe energie aktywacji próbek biomasy - uzyskane dla etapu II - wynikają z zapotrzebowania na energię potrzebną do inicjacji degradacji hemicelulozy oraz celulozy.
- Nie można określić wyraźnego trendu różnicy wartości energii aktywacji E_a na wszystkich etapach spalania dla różnych paliw bez i z haloizytem (Tab. 5.4 oraz Tab. 5.5).
- Glinokrzemianowe dodatki paliwowe do stałych paliw niskojakościowych (biomasa) nie wpływają niekorzystnie na zachowanie termiczne próbki podczas nagrzewania w atmosferze powietrza, co skutkuje możliwością ich stosowania bez obawy o pogorszenie procesu spalania.

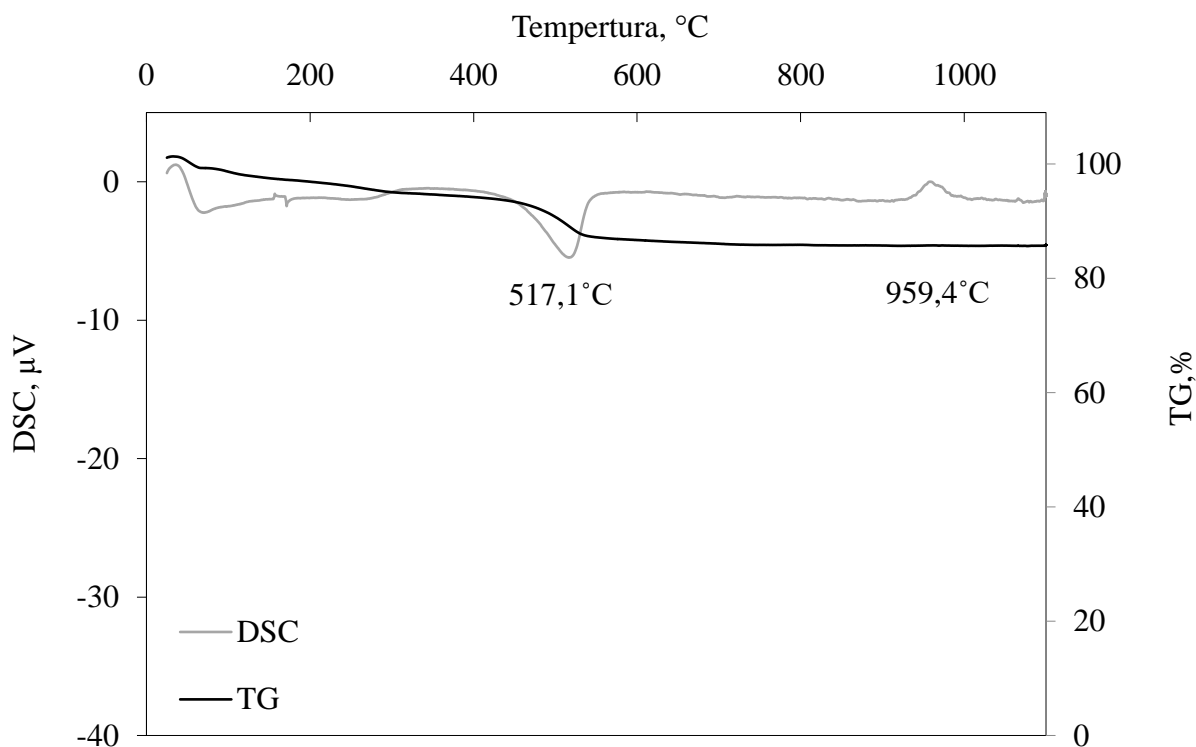
5.3. Badania wpływu glinokrzemianowych dodatków paliwowych na rozkład KCl

5.3.1. Etap 1 - Analiza termogravimetryczna

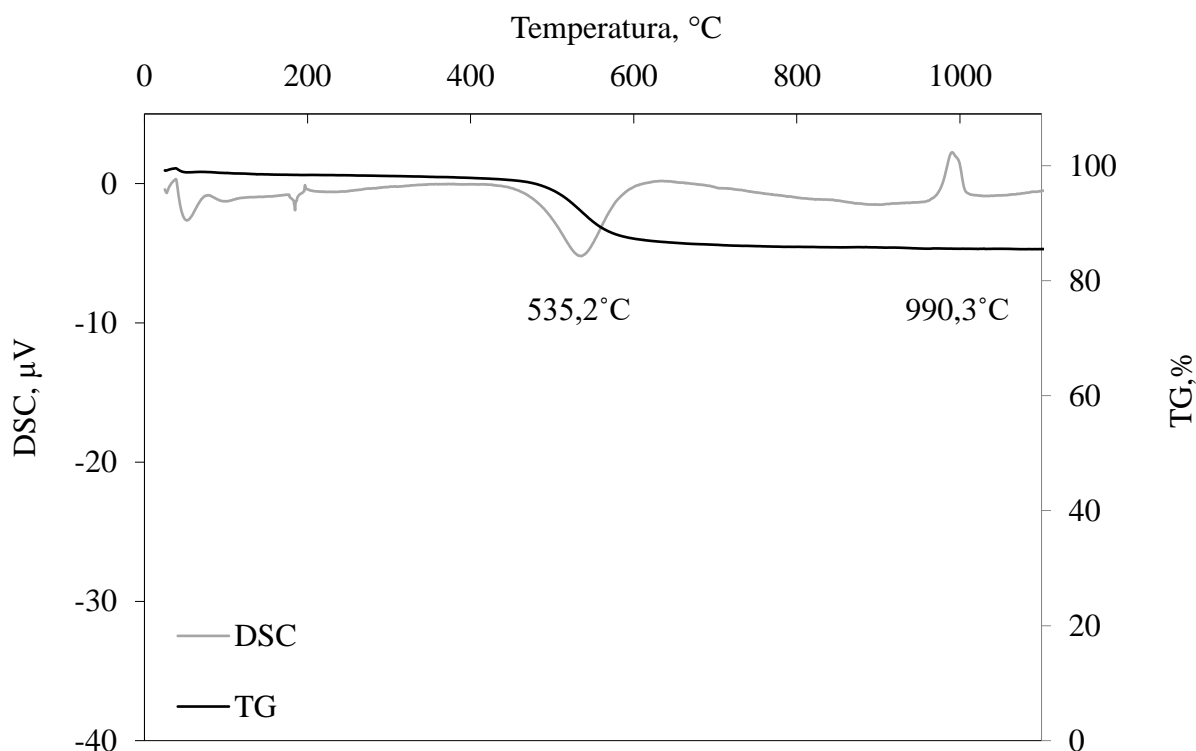
Profile TG oraz DSC dla badanych próbek przedstawiono na Rys. 5.14 - Rys. 5.22. Rys. 5.14 - Rys. 5.16 obrazują krzywe dla czystych substancji (KCl, haloizyt oraz kaolin). Natomiast Rys. 5.17 - Rys. 5.22 prezentują profile TG oraz DSC otrzymane dla mieszanek dodatek/KCl (SR_{0.5}, SR_{1.0} oraz SR_{2.0}). Ponadto na wykresach zaznaczono temperatury najważniejszych przemian (pików endotermicznych oraz egzotermicznych).



Rys. 5.14 Analiza termiczna próbki KCl



Rys. 5.15 Analiza termiczna próbki H

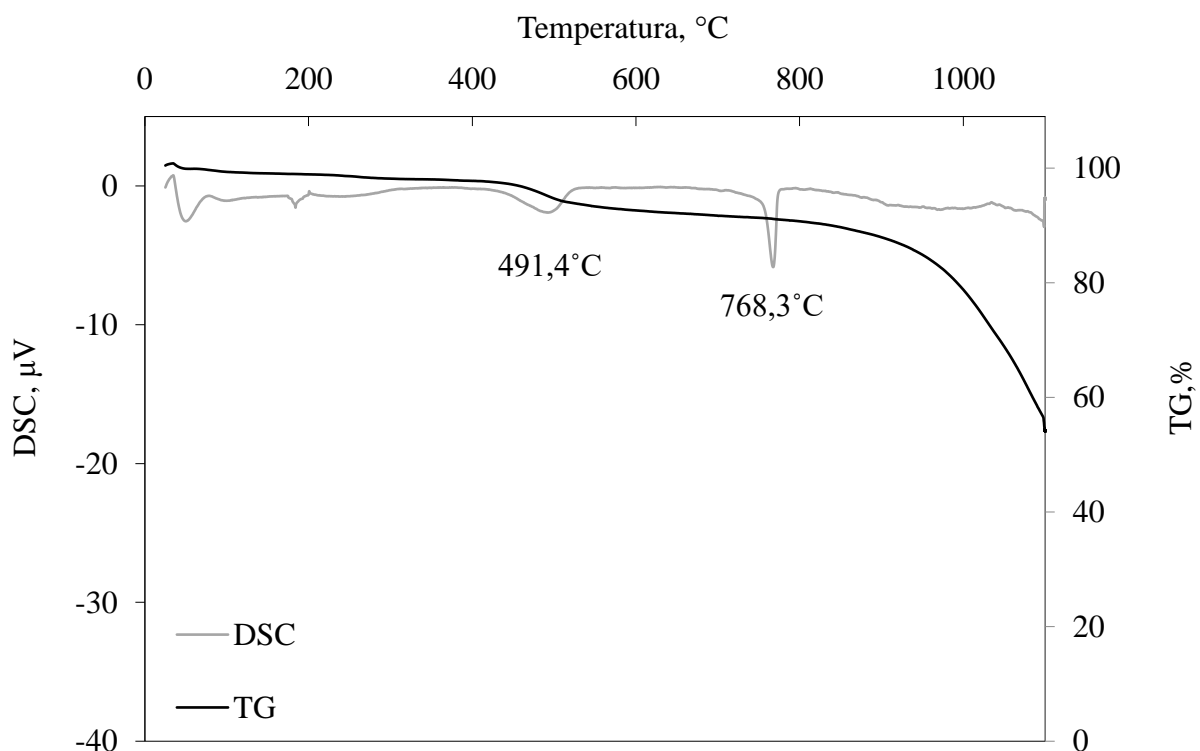


Rys. 5.16 Analiza termiczna próbki K

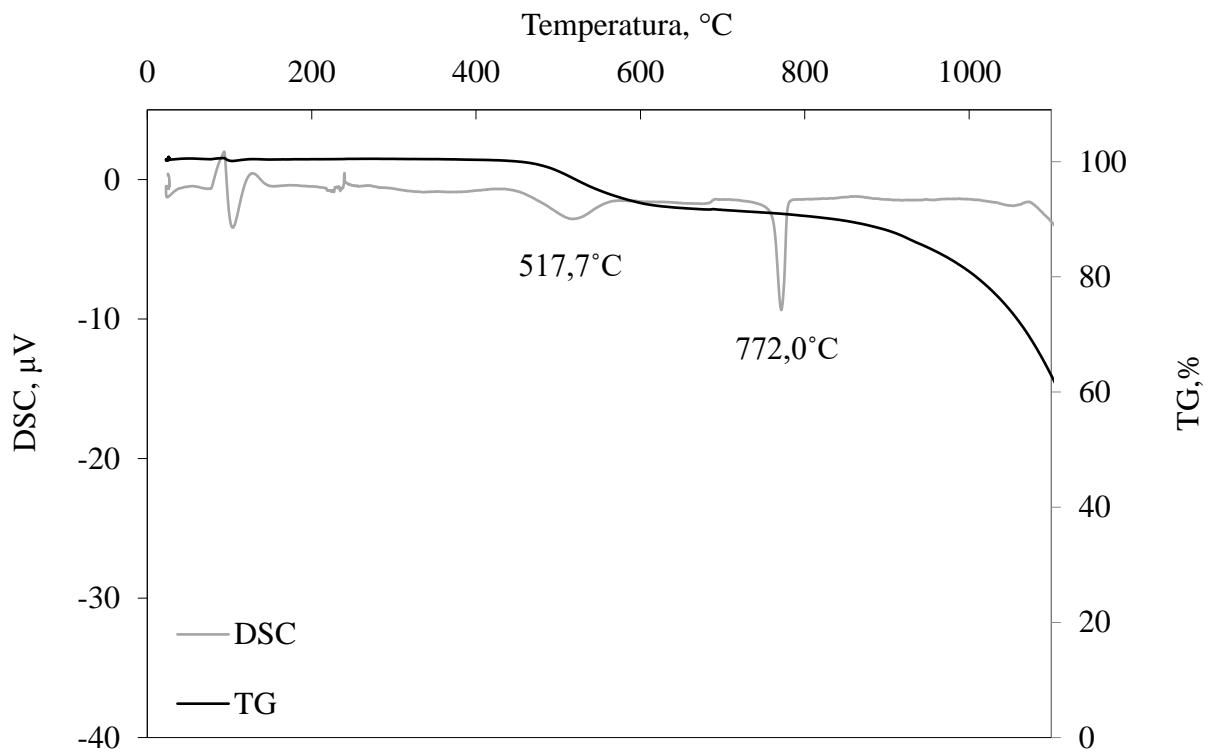
Według [78] czysty KCl ma temperaturę topnienia 772 °C, co jest zgodne z otrzymanymi wynikami badań (773,1 °C, Rys. 5.14). Ewentualne rozbieżności mogą wynikać z atmosfery zastosowanej podczas badań. Następnie KCl odparowuje. Proces ten rozpoczyna się

w punkcie topnienia, natomiast w 1100 °C nie zaobserwowano całkowitego odparowania KCl (temperatura 1100 °C jest maksymalną temperaturą procesu nagrzewania pieca).

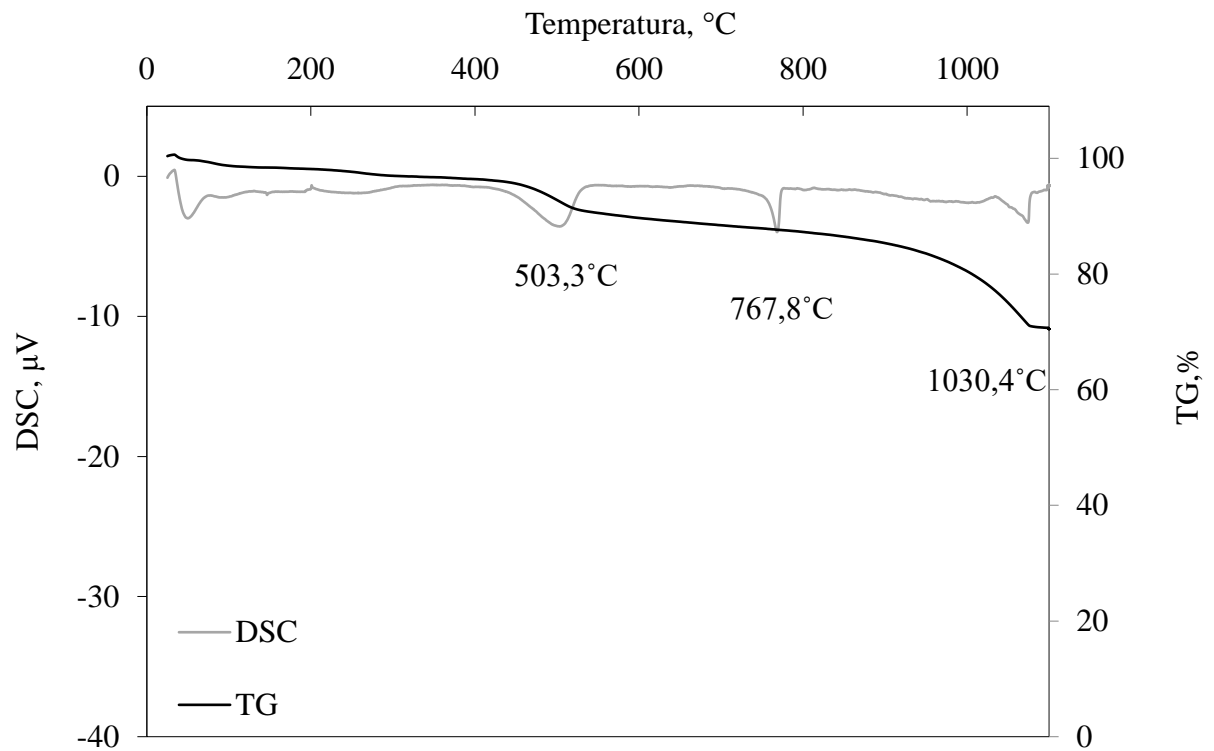
Rys. 5.15 oraz Rys. 5.16 przedstawiają profile DSC oraz TG dla dwóch dodatków (haloizytu i kaolinu), które zastosowano podczas badań laboratoryjnych. Oba dodatki zachowują się podobnie pod wpływem temperatury w atmosferze powietrza. Po pierwsze, do 400 °C masa próbki jest tracona podczas procesu podgrzewania (eliminacja zaabsorbowanych cząsteczek wody na zewnętrznych powierzchniach cząstek). Następnie następuje eliminacja cząsteczek wody poprzez dehydroksylację. Jest to proces endotermiczny obserwowany jako intensywny pik endotermiczny na krzywej DSC. Ten etap jest wyjaśniany jako kinetycznie kontrolowana rekombinacja tlenku glinu i krzemionki do struktury metakaolinu. W temperaturze 517,1 °C haloizyt oraz 535,2 °C kaolin przekształcają się w metakaolin. Dodatkowo zaobserwowano niewielki pik endotermiczny, po którym bezpośrednio następuje pik egzotermiczny, około 950 – 1000 °C. Jest to związane z przemianą metakaolinu w pierwotny mulit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), tlenek glinu gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) i bezpostaciową krzemionkę (SiO_2). Do temperatury 1100 °C nie zanotowano dalszych reakcji endotermicznych i egzotermicznych.



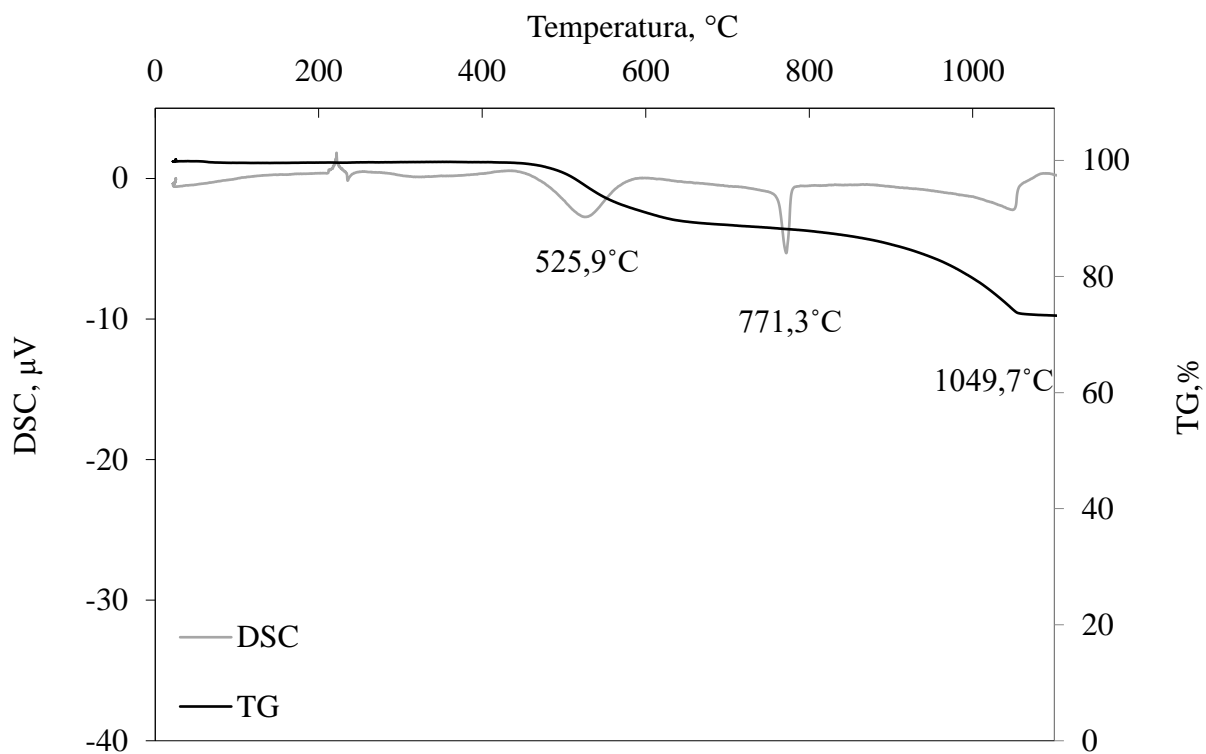
Rys. 5.17 Analiza termiczna mieszanki H/KCl - SR_{0,5}



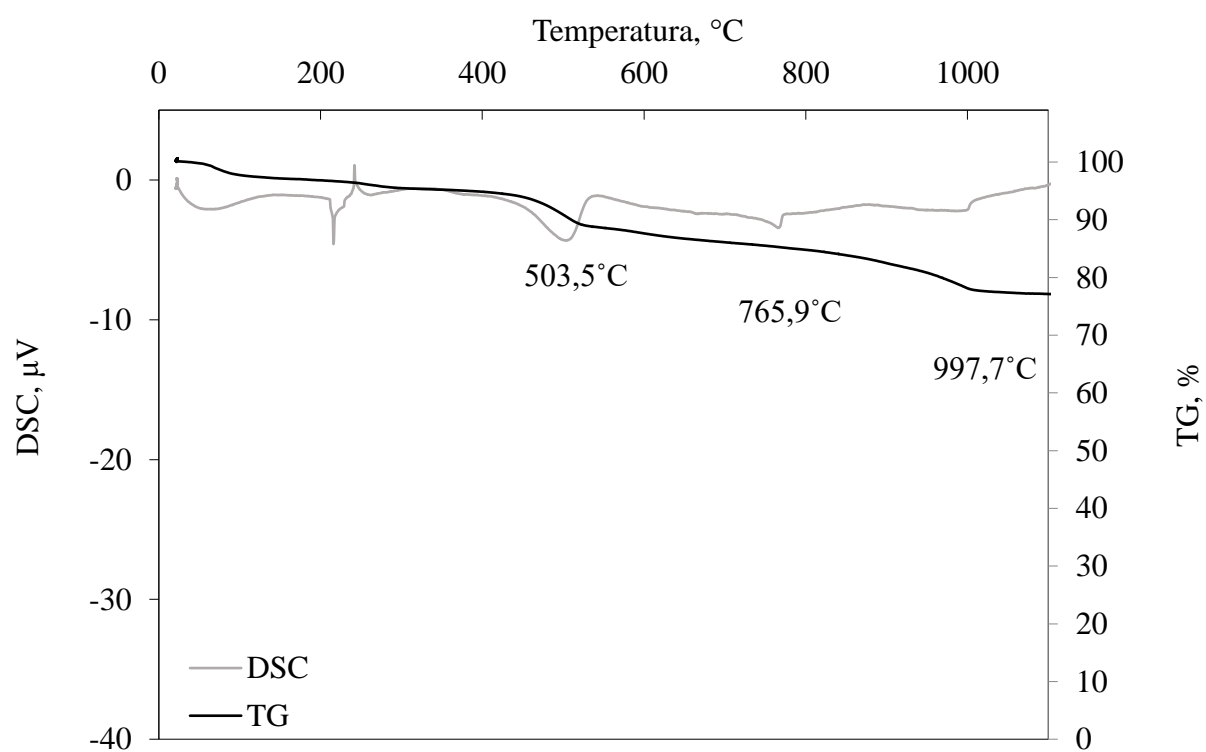
Rys. 5.18 Analiza termiczna mieszanki K/KCl - SR_{0,5}



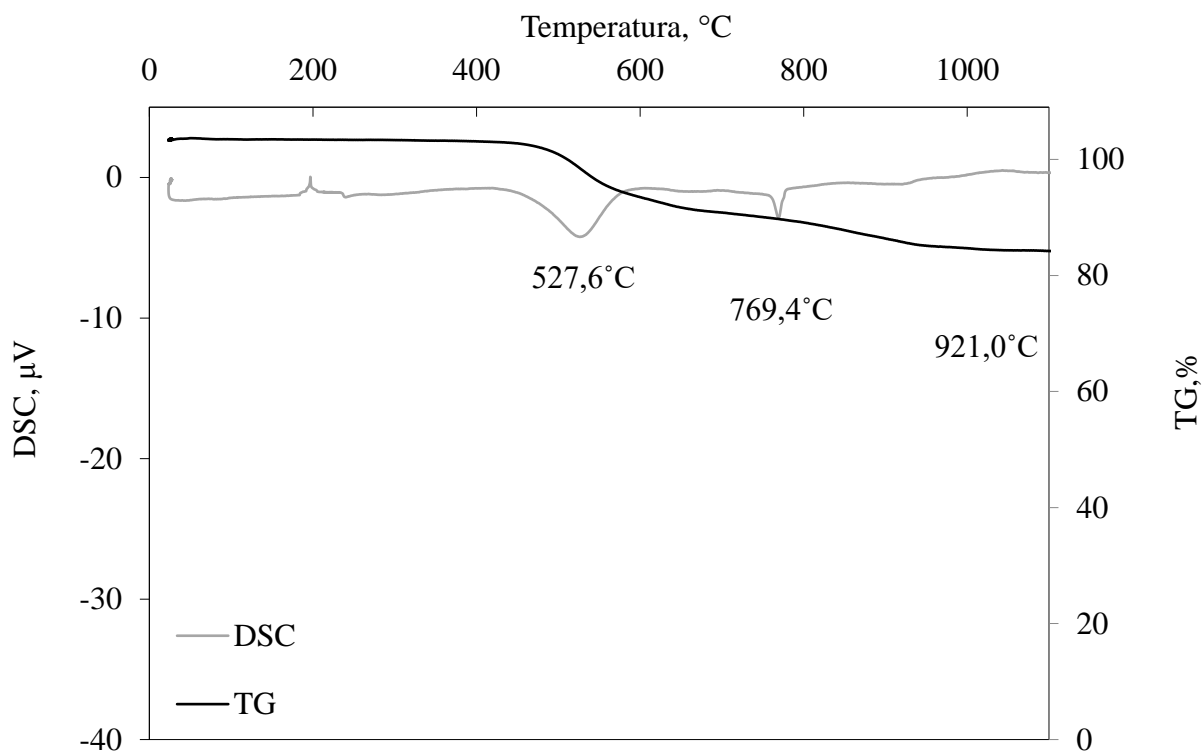
Rys. 5.19 Analiza termiczna mieszanki H/KCl - SR_{1,0}



Rys. 5.20 Analiza termiczna mieszanki K/KCl - SR_{1.0}

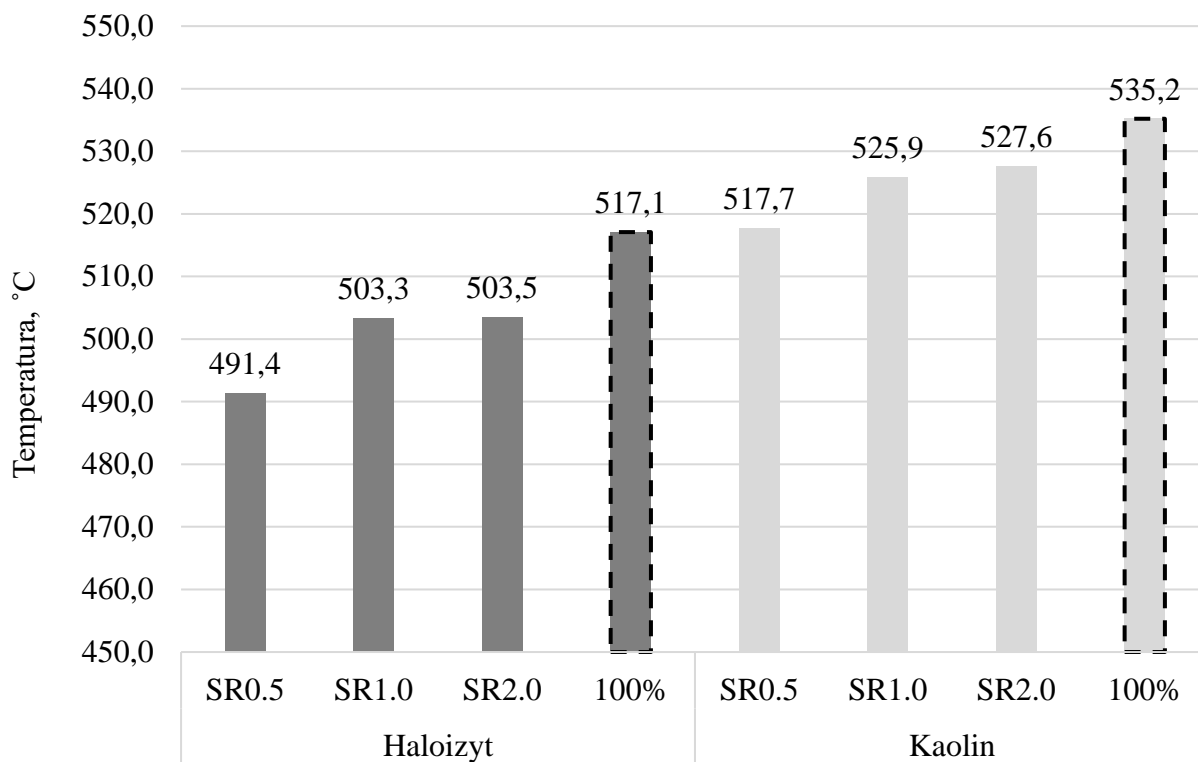


Rys. 5.21 Analiza termiczna mieszanki H/KCl - SR_{2.0}



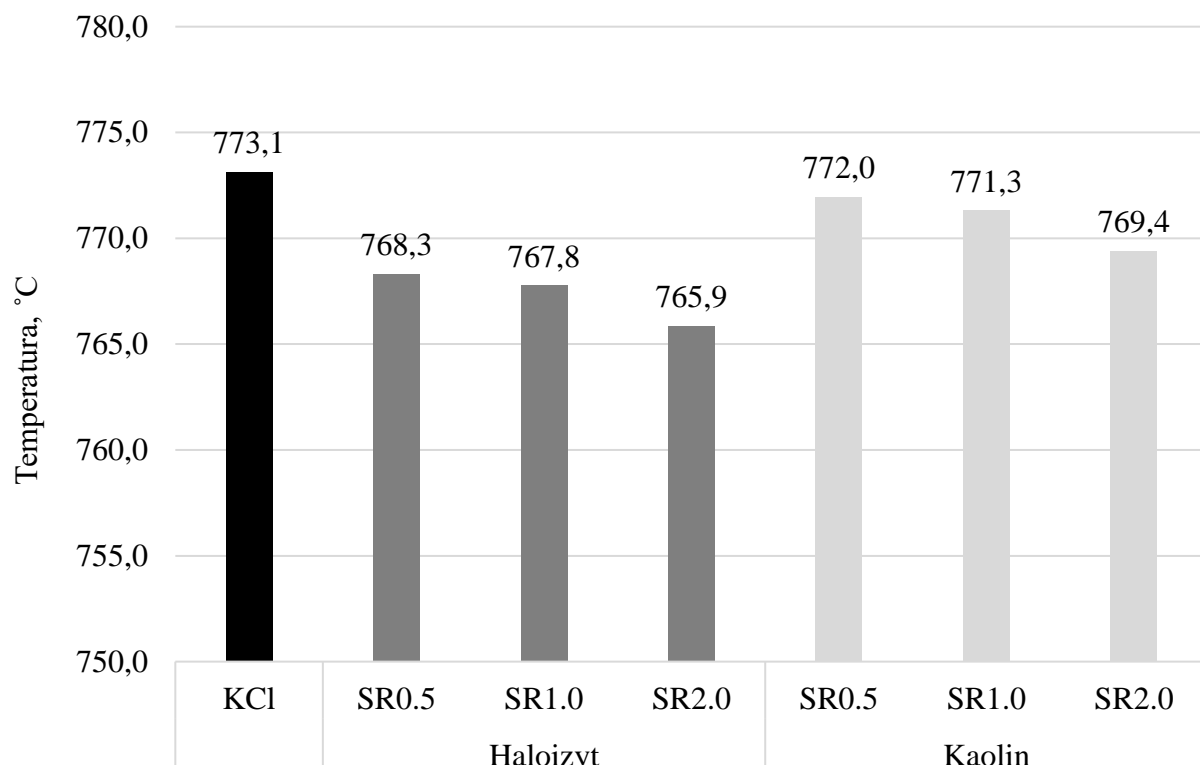
Rys. 5.22 Analiza termiczna mieszanki K/KCl - SR_{2.0}

Profile TG i DSC dla mieszanin dodatków oraz KCl w różnych stosunkach stechiometrycznych pokazano na Rys. 5.17 - Rys. 5.22. Dane literaturowe wskazują, iż temperatura przemiany haloizytu i kaolinu w metakaolin mieści się w zakresie 450 - 600 °C [30]. Wyniki uzyskane w trakcie badań potwierdzają dane literaturowe. Porównując temperatury przejścia do metakaolinu zaobserwowano, że temperatura ta jest niższa dla haloizytu w porównaniu z kaolinem (haloizyt: 517,1 °C oraz kaolin: 535,2 °C) (Rys. 5.23). Jest to związane z wewnętrzną strukturą materiału (Rozdział 2.3.1). Ponadto zaobserwowano wzrost tej temperatury wraz ze wzrostem ilości dodatku w mieszaninach dodatek / KCl ($SR_{0.5} < SR_{1.0} < SR_{2.0} < 100\% H$). Ta sama tendencja dotyczy kaolinu ($SR_{0.5} < SR_{1.0} < SR_{2.0} < 100\% K$). Jednak porównując SR_{1.0} i SR_{2.0} dla obu dodatków, różnica temperatur jest niewielka (haloizyt: 0,02 %; kaolin: 0,33 %).

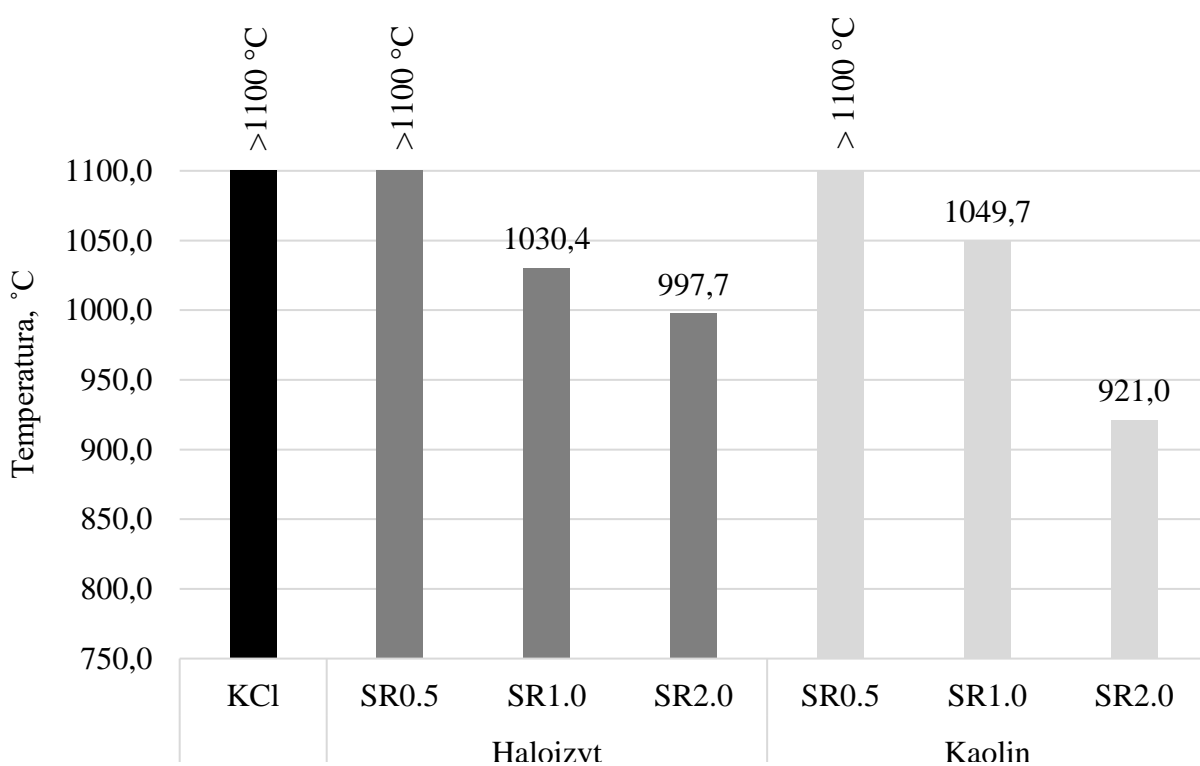


Rys. 5.23 Temperatury transformacji do postaci metakaolinu

Proces odparowania czystego KCl rozpoczyna się w temperaturze 773,1 °C, a kończy w temperaturze wyższej niż 1100,0 °C (podczas badań nie odnotowano dokładnego punktu końcowego dla procesu parowania, Rys. 5.24 - Rys. 5.25). W przypadku mieszanin H/KCl początkowa i końcowa temperatura procesu parowania maleje wraz z ilością dodatku. Ta sama tendencja dotyczy kaolinu ($SR_{0.5} > SR_{1.0} > SR_{2.0}$). W przypadku $SR_{0.5}$ nie zanotowano zakończenia procesu parowania dla obu dodatków ($> 1100^{\circ}C$). Dla mieszanin H/KCl $SR_{1.0}$ i $SR_{2.0}$, końcowe temperatury procesu odparowania wynoszą odpowiednio 1030,4 °C oraz 997,7 °C. Dla kaolinu te temperatury wynoszą 1049,7 °C i 921,0 °C. Ponadto, porównując proces odparowania KCl dla mieszanin dodatek/KCl, zauważono, że wraz ze wzrostem ilości dodatku proces odparowania odbywa się w mniejszym zakresie temperatur (haloizyt: $SR_{1.0} \Delta t = 262,6^{\circ}C$ i $SR_{2.0} \Delta t = 231,8^{\circ}C$; kaolin: $SR_{1.0} \Delta t = 278,4^{\circ}C$ i $SR_{2.0} \Delta t = 151,6^{\circ}C$).



Rys. 5.24 Temperatura topnienia dla badanych próbek



Rys. 5.25 Temperatura procesu nagrzewania pieca odpowiadająca zakończeniu procesu odparowania dla badanych próbek dodatków z KCl

Powstanie metakaolinu (2.14) (około 500 °C) powoduje utratę grupy OH-oraz powstanie w wysokiej temperaturze reakcji ze związkami potasu prowadzących do powstania krzemianów glinowo-potasowych. Głównym produktem tego procesu jest KAlSiO_4 (kalsilit) (2.15). Otrzymany związek ma znacznie wyższą temperaturę topnienia niż KCl (1500 °C) [105]. Ponadto powstaje gazowy chlorowódor, który jest mniej niebezpieczny dla powierzchni ogrzewalnych kotła.

5.3.2. Etap 2 - Badania przy wykorzystaniu pieca laboratoryjnego oraz analiza mikroskopowa próbek SEM-EDS

Drugi etap badań wpływu glinokrzemianowych dodatków paliwowych na zachowanie KCl to badania przy wykorzystaniu pieca laboratoryjnego (Rys. 4.14). Badania przeprowadzono dla charakterystycznych temperatur przemian wyznaczonych na podstawie badań termogravimetrycznych (600 °C, 800 °C, 1100 °C). Ponadto przed przystąpieniem do badań właściwych określono zawartość wilgoci dla haloizytu (H), kaolinu (K), chlorku potasu (KCl) oraz ich mieszanek stechiometrycznych SR_i (H/KCl oraz K/KCl) (Tab. 5.6).

Metakaolin to minerał, który powstaje na skutek odwodnienia glinokrzemianu (haloizyt lub kaolin). Zgodnie z równaniem (2.14), danymi literaturowymi - Tab. 2.4, a także wynikami badań termogravimetrycznych (Rys. 5.14 - Rys. 5.16) zawartość wilgoci powinna zostać całkowicie usunięta do temperatury 600 °C bez wpływu na pozostałe składniki próbek. Dodatkowo odparowanie KCl rozpoczyna się dopiero w temperaturze większej niż 765 °C dla wszystkich badanych próbek (Rys. 5.24). Ponadto zgodnie z reakcją (2.15) podczas połączenia haloizytu z KCl pod wpływem temperatury powstają dwa produkty: kalsylit (KAlSiO_4) – produkt stały oraz chlorowódor (HCl) – produkt gazowy. W oparciu o powyższe informacje, do obliczeń pozostałości po obróbce termicznej (w przeliczeniu na substancję suchą, Równanie (4.4)), jako zawartość wilgoci (W) przyjęto ilość wody, która odparowała do 600 °C. Ponadto założono, że pozostałość po przeprowadzonej obróbce termicznej stanowi KAlSiO_4 - produkt stały reakcji (Δm^d), natomiast produkty gazowe w postaci HCl stanowią procentowe dopełnienie do 100 % (Δg).







Wyniki analizy zawartości wilgoci przeprowadzonej dla temperatury 600 °C przedstawiono w Tab. 5.6. Zawartość wilgoci dla próbki haloizytu wynosiła 15,06 %, natomiast w przypadku kaolinu wartość ta była równa 13,96 %. Zgodnie z Rys. 5.14 dla KCl, zawartość wilgoci powinna zostać usunięta do temperatury wynoszącej maksymalnie 50 - 100 °C (zawartość wilgoci w badanej próbce KCl wyznaczona dla 105 °C wynosiła 0,12 %).

Dodatkowo można zauważyć, że wraz ze wzrostem ilości dodatku (wyższy stosunek stechiometryczny) zwiększała się zawartość wilgoci w próbce (dla haloizytu $SR_{0,5} < SR_{1,0} < SR_{2,0} < 100\%$ H oraz kaolinu $SR_{0,5} < SR_{1,0} < SR_{2,0} < 100\%$ K). Porównując mieszanki dodatek/KCl, najwyższą zawartością wilgoci wykazywała się próbka H/KCl $SR_{2,0}$ (14,80 %), natomiast najniższą H/KCl $SR_{0,5}$ (8,90 %).










Tab. 5.6 Zawartość wilgoci w badanych próbkach H, K oraz mieszankach dodatek/KCl wyznaczona w temperaturze 600°C

Próbka	Stosunek stechiometryczny (SR_i), -	W, %
H	-	15,06
K	-	13,96
H/KCl	0,5	8,90
	1,0	12,20
	2,0	14,80
K/KCl	0,5	9,12
	1,0	12,06
	2,0	13,60










Wygląd pozostałości po wyprażaniu (termicznej konwersji) badanych próbek przedstawiono na Rys. 5.26 - Rys. 5.28. Dodatkowo Rys. 5.29 pokazuje zbliżenie próbek otrzymanych w temperaturze 1100 °C. Zarówno H jak i K po termicznej konwersji pozostają w formie sypkiej. Formę proszków przyjmują także wszystkie próbki mieszanek H/KCl i K/KCl w temperaturze 600 °C oraz $SR_{1,0}$ i $SR_{2,0}$ w 1100 °C. Wraz z zwiększaniem temperatury (800 °C < 1100 °C) oraz ilości KCl w mieszance następuje zbrylanie się próbek ($SR_{2,0} < SR_{1,0} < SR_{0,5}$). Próbkę stają się twarde oraz trudniejsze do rozdrobnienia. Podczas badań zaobserwowano, że próbki H/KCl są bardziej podatne na rozdrabnianie w porównaniu do K/KCl. Dodatkowo zanotowano, że wraz ze wzrostem ilości dodatku próbki zbrylają się i przybierają strukturę bardziej wypukłą oraz chropowatą (Rys. 5.29).

Temperatura	Dodatek paliwowy	
	H	K
temperatura otoczenia (25 °C)	(a) 	(d) 
600 °C	(b) 	(e) 
1100 °C	(c) 	(f) 







Rys. 5.26 Próbki H oraz K w temperaturze otoczenia oraz po wyprażaniu w temperaturach 600 °C oraz 1100 °C

Dodatek paliwowy	Temperatura	SR _{0.5}	SR _{1.0}	SR _{2.0}
H	600 °C	(a) 	(d) 	(g) 
	800 °C	(b) 	(e) 	(h) 
	1100 °C	(c) 	(f) 	(i) 

Rys. 5.27 Próbkki H/KCl po wyprężaniu w temperaturach 600 °C, 800 °C oraz 1100 °C

Dodatek paliwowy	Temperatura	SR _{0.5}	SR _{1.0}	SR _{2.0}
Kaolin	600 °C	(a) 	(d) 	(g) 
	800 °C	(b) 	(e) 	(h) 
	1100 °C	(c) 	(f) 	(i) 

Rys. 5.28 Próbkki H/KCl po wyrażaniu w temperaturach 600 °C, 800 °C oraz 1100 °C

Stosunek stechiometryczny	H/KCl	K/KCl
SR _{0.5}	(a) 	(d) 
SR _{1.0}	(b) 	(e) 
SR _{2.0}	(c) 	(f) 

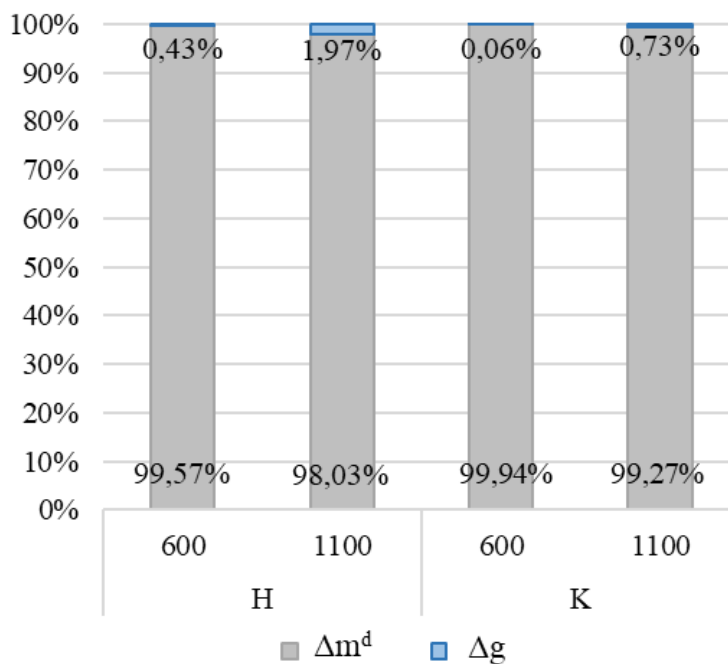
Rys. 5.29 Próbkki H/KCl oraz K/KCl po wyprężaniu w temperaturze 1100 °C

Tab. 5.7 oraz Rys. 5.30 - Rys. 5.32 przedstawiają wartości pozostałości po termicznej konwersji próbek. Analizując otrzymane wyniki zauważono, że pozostałość po konwersji termicznej (Δm^d – Równanie (4.4)) dla dodatków w temperaturze 600 °C wykazuje wyniki zgodne z oczekiwaniami (nieznaczny ubytek masy) (pozostałość po konwersji termicznej dla H $\Delta m^d = 99,57$ %, dla K $\Delta m^d = 99,94$ %). Na Rys. 5.30 przedstawiono wartości Δg , tj. procentowy udział masy próbki, która odparowała podczas jej obróbki termicznej. Wartość ta jest tak mała przy 600 °C (< 0,5 %), że może stanowić błąd pomiaru. Dla temperatury 1100 °C wartość Δm^d dla obu dodatków (H oraz K) jest niższa niż dla 600 °C (odpowiednio 98,03 % oraz 99,27%). Dodatkowo w tej temperaturze (1100 °C) masa odparowana wynosi 1,97 % dla H i 0,73 % dla K oryginalnej masy próbek. Powyższe związane jest to z nieznacznym zmniejszeniem masy próbki (zahamowanie reakcji i stabilizacja masy) w zakresie temperatur 600 - 1100 °C (Rys. 5.15 - Rys. 5.16).

W przypadku mieszanin dodatek/KCl odnotowano niższe masy pozostałości po konwersji termicznej (Δm^d). W temperaturze 600 °C wartości pozostałości są bliskie 100% dla wszystkich próbek. Przy 800 °C nastąpił spadek masy w zakresie od 4,29 % do 5,19%. Porównując próbki H/KCl i K/KCl, różnice między wynikami wynoszą 0,61 % dla SR_{0,5}, 0,10 % dla SR_{1,0} i 0,06 % dla SR_{2,0}. W rezultacie można stwierdzić, że reakcja obu dodatków do paliw z KCl do temperatury 800 °C jest podobna. Wiąże się to również z temperaturą rozpoczęcia parowania dla KCl, która w przypadku mieszanin H/KCl i K/KCl zawiera się w zakresie 765,9 - 772,0 °C. Największy ubytek masy zaobserwowano dla badanych mieszanin H/KCl i K/KCl w temperaturze 1100 °C. Zgodnie z Rys. 5.17 - Rys. 5.22 oraz Rys. 5.25, dla próbek H/KCl i K/KCl przy SR_{0,5} nie odnotowano końca procesu odparowania, co skutkuje dalszym zmniejszeniem masy (koniec procesu odparowania: $\Delta m^d < 52$ % dla H i $\Delta m^d < 55$ % dla K).

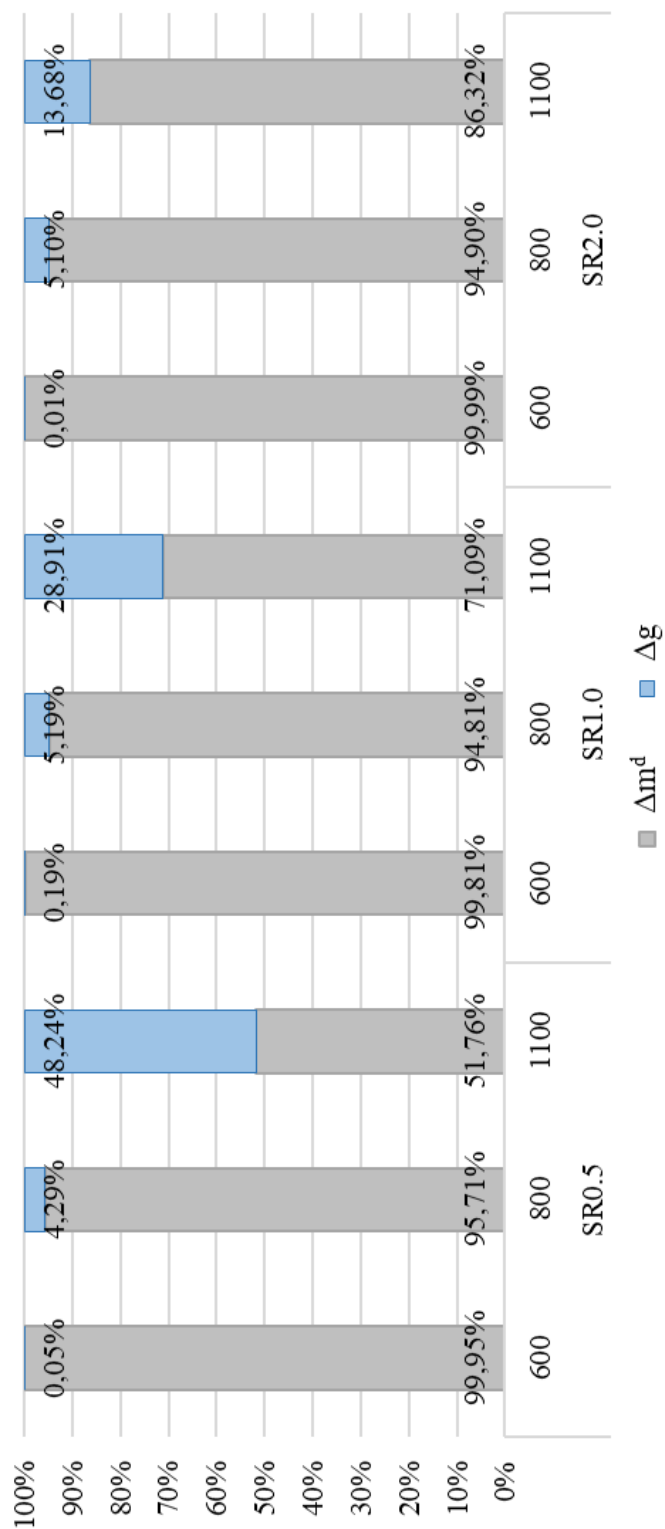
Tab. 5.7 Pozostałości po prażeniu

Próbka	Stosunek stechiometryczny (SR _i), -	600 °C		800 °C		1100 °C	
		Δm ^a , %	Δm ^d , %	Δm ^a , %	Δm ^d , %	Δm ^a , %	Δm ^d , %
H	-	84,57	99,57	-	-	83,26	98,03
K	-	85,99	99,94	-	-	85,42	99,27
H/KCl	0,5	91,06	99,95	87,19	95,71	47,15	51,76
	1,0	87,74	99,81	83,34	94,81	62,49	71,09
	2,0	85,19	99,99	80,86	94,90	73,54	86,32
K/KCl	0,5	90,87	99,99	86,43	95,10	49,80	54,79
	1,0	87,93	99,99	83,46	94,91	67,43	76,68
	2,0	86,35	99,94	81,94	94,84	78,98	91,41

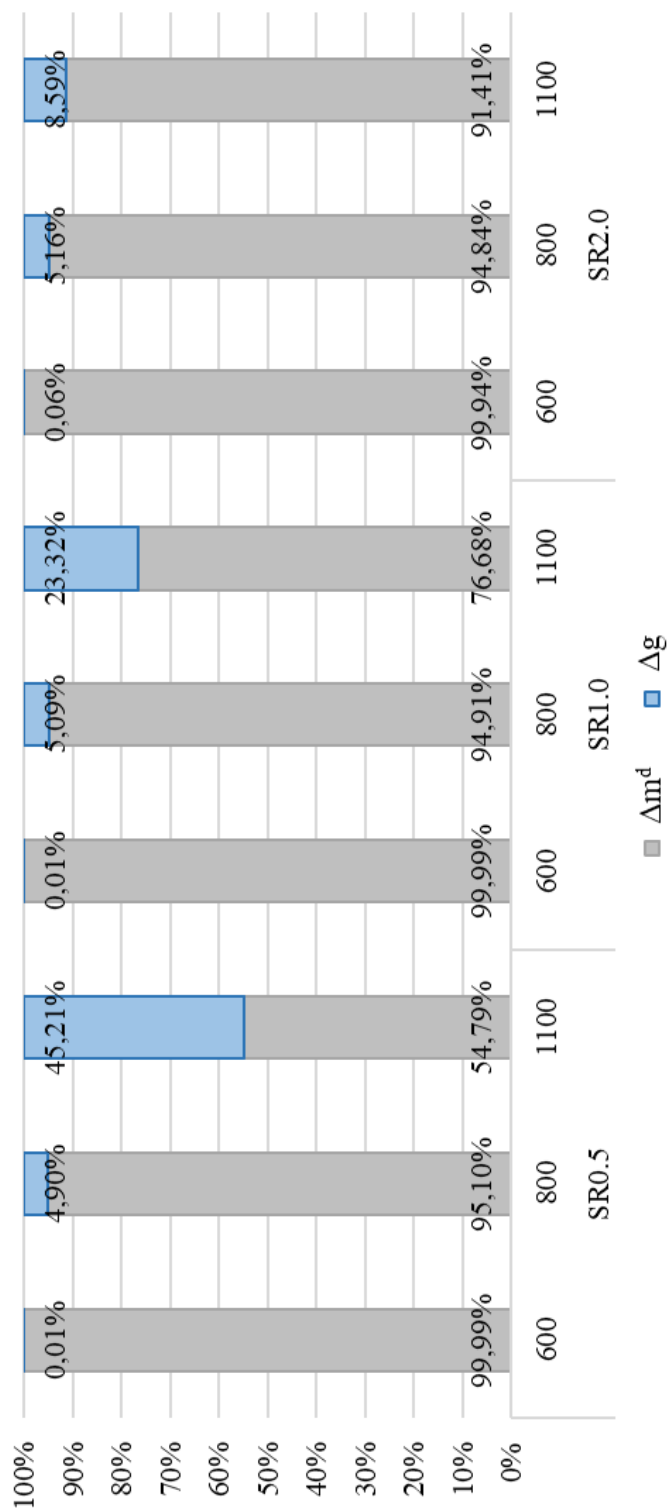
Rys. 5.30 Ilość substancji odparowanej (Δg) oraz pozostałość po termicznym przekształceniu przeliczona na substancję suchą (Δm^d) dla H i K

Wg Rys. 5.31 - Rys. 5.32 ilość pozostałości po termicznym przekształceniu przeliczona na substancję suchą (Δm^d) maleje wraz ze wzrostem temperatury (dla wszystkich SR_i). Jednak porównując te same temperatury i zmienne stosunki stechiometryczne, zależność ta nie jest już oczywista. Dla 600 °C nie jest możliwe jednoznaczne określenie wartości trendu Δm^d wraz ze stosunkiem stechiometrycznym (SR_i), ponieważ wartość ta we wszystkich przypadkach jest bliska 100 %. Jednak różnice wartości Δm^d można zauważyć już

w przypadku 800 °C, gdzie najwyższą wartość Δm^d zaobserwowano dla próbki SR_{0.5} (dla H/KCl oraz K/KCl). Porównując wszystkie stosunki stechiometryczne w temperaturze 800 °C można zauważyć niewielki spadek Δm^d dla SR_{1.0} (H/KCl - 0,90 %; K/KCl - 0,19 %) i znikomy wzrost dla SR_{2.0} (H/KCl - 0,09 %; K/KCl - 0,07 %) (Rys. 5.24). W przypadku 1100 °C można zauważyć, że wraz ze wzrostem ilości dodatku (wzrost stosunku stechiometrycznego SR_i) następuje wzrost pozostałości konwersji termicznej dla obu dodatków (SR_{0.5} < SR_{1.0} < SR_{2.0}). Porównując próbki H/KCl oraz K/KCl, większą stałą pozostałość zaobserwowano po dodaniu kaolinu w 800 °C i 1100 °C. Zgodnie z powyższym, równaniem(2.14) oraz Tab. 2.4 można zauważyć, że ilość dodatku (stosunek stechiometryczny SR_i) oraz temperatura procesu mają istotny wpływ na ilość substancji w obu stanach skupienia podczas konwersji termicznej. Niezbędne są jednak dalsze badania, aby dokładnie określić rodzaj substancji powstających w wyniku konwersji termicznej oraz ich temperatury topnienia.



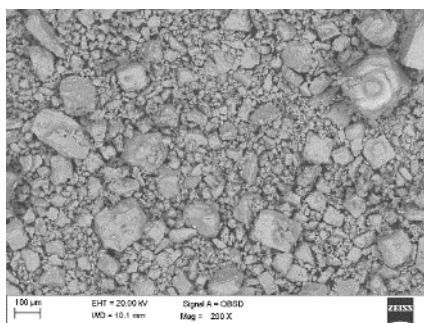
Rys. 5.31 Ilość substancji odparowanej (Δg) oraz pozostałość po termicznym przekształceniu przeliczona na substancję suchą (Δm^d) dla H/KCl



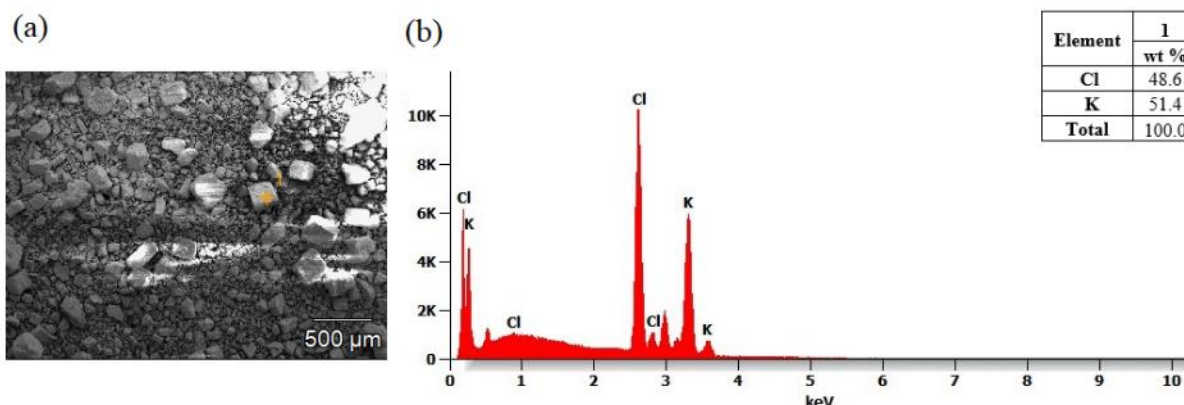
Rys. 5.32 Ilość substancji odparowanej (Δg) oraz pozostałość po termicznym przekształceniu przeliczona na substancję suchą (Δm^d) dla K/KCl

Dodatkowo dla wszystkich badanych próbek wykonano analizę SEM-EDS. Rys. 5.33 - Rys. 5.49 pokazują zdjęcia SEM oraz widma EDS dla KCl, H, K oraz mieszanin H/KCl i K/KCl. Dodatkowo, badania przeprowadzono dla KCl w temperaturze otoczenia. Wg Rys. 5.33 - Rys. 5.34 (a) w całej próbce można zaobserwować ziarna o nieregularnych

kształtach w większości przypadków mniejsze niż 100 μm . Analizując powierzchnię badanej próbki (Tab. 5.8) można zauważyć 47,0 % K oraz 53,0 % Cl. Dodatkowo w strukturze próbki zaobserwowano ziarna o większych rozmiarach ($> 100 \mu\text{m}$), dla których widmo EDS przedstawiono na Rys. 5.34 (b) (widmo EDS dla punktu 1). Analiza większego ziarna wskazuje na zawartość K 51,4 % oraz Cl 48,6 %.



Rys. 5.33 Zdjęcie SEM dla KCl w temperaturze otoczenia (25 °C) (powierzchnia, skala 100 μm , powiększenie 200x)

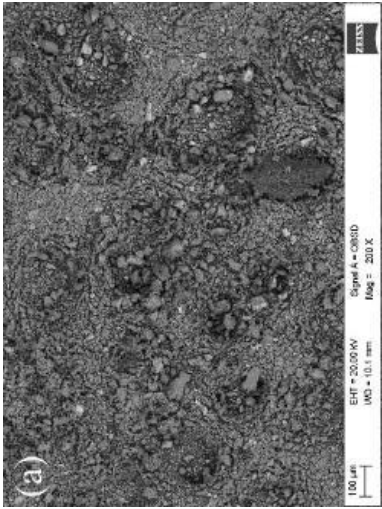
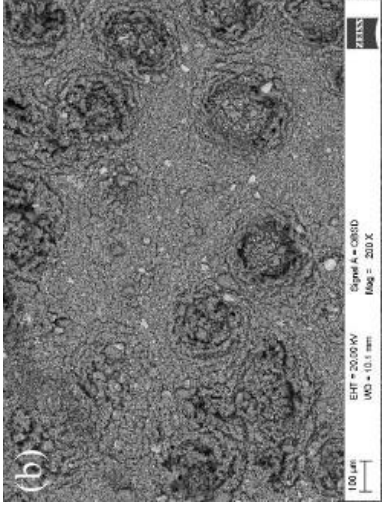
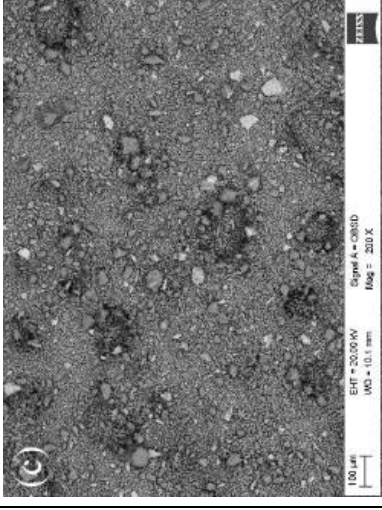
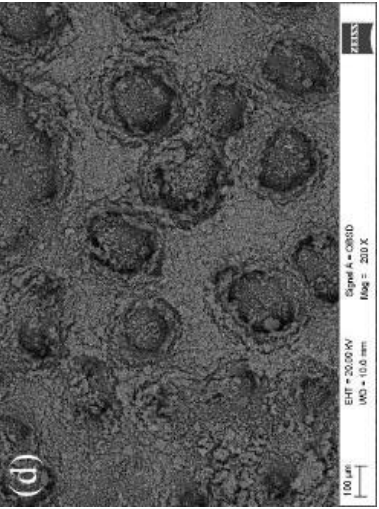
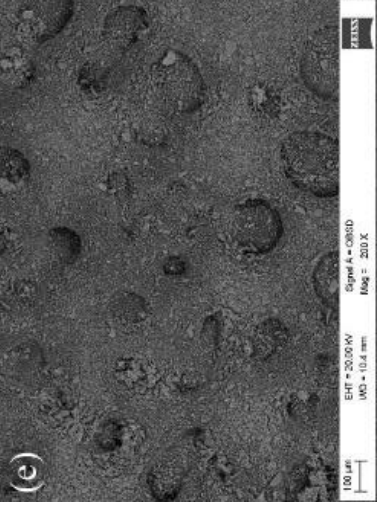
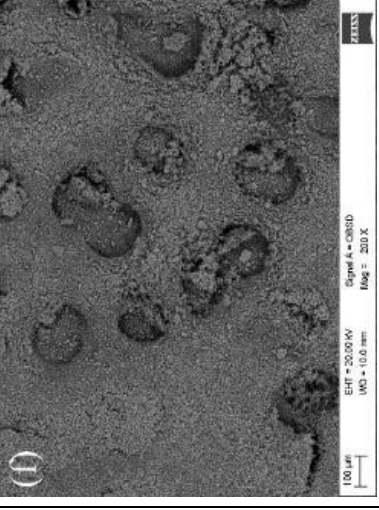


Rys. 5.34 (a) Zdjęcie SEM oraz (b) widmo EDS dla KCl w temperaturze otoczenia (25 °C) (punkt, skala 500 μm , powiększenie 100x)

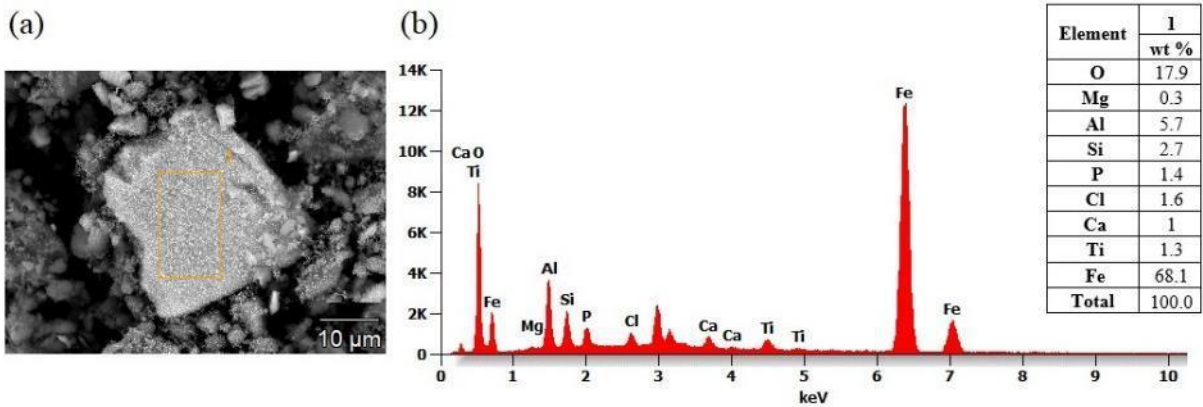
Rys. 5.35 przedstawia zdjęcia SEM dodatków do paliw (H i K) dla trzech temperatur: otoczenia, 600 °C i 1100 °C. W przypadku haloizytu we wszystkich temperaturach ziarna są drobne, poniżej 50 μm . Wg Tab. 4.4, próbka H w stanie suchym powinna zawierać głównie Si (SiO_2 - 36,90 %), Al (Al_2O_3 - 28,70 %), Fe (17,30 %) i Ti (2,39 %). Pozostałe związki reprezentują pierwiastki śladowe (łącznie 14,71 %). Analizując skład badanych próbek haloizytu (Tab. 5.8) można zauważyć, że wraz ze wzrostem temperatury zmienia się zawartość znaczących pierwiastków (Si wzrasta od 19,1 % do 20,4 %, Al wzrasta od 17,2 % do 17,8 %, Fe wzrasta od 10,8 % do 13,6 %, a Ti wzrasta od 1,1 % do 1,4 %). Zawartość O maleje wraz z temperaturą (od 50,9 % do 46,3 %). Odnotowano również Ca i Mg w niższych stężeniach w temperaturze 1100 °C. Próbki kaolinu wykazują znacznie mniejsze

rozmiary ziaren ($< 10 \mu\text{m}$). Wg Tab. 4.5, próbka K w stanie suchym powinna zawierać głównie Si (SiO_2 - 47,30 %), Al (Al_2O_3 - 36,70 %) oraz inne pierwiastki w ilościach śladowych ($< 1,00$ %; łącznie 16,00 %). Dla badanych próbek kaolinu (Tab. 5.8) zaobserwowano podobną tendencję jak w przypadku haloizytu (wzrost zawartości głównych pierwiastków – Si i Al oraz spadek zawartości O wraz ze wzrostem temperatury). Dodatkowo, zaobserwowano zawartość Fe (0,80 % - 0,90 %) i Ti (0,30 % - 0,70 %), wykazujące wyższe wartości tylko dla temperatury 1100 °C.

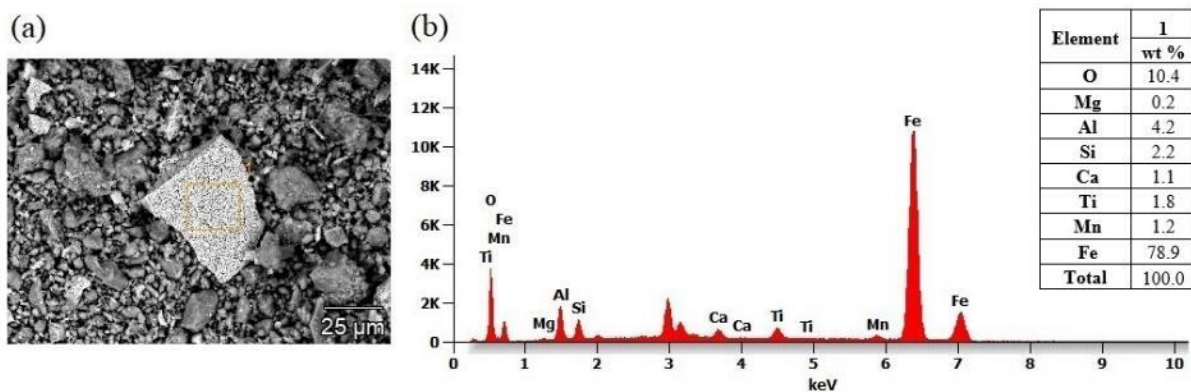
W celu bardziej wnikliwej analizy badanych próbek wykonano zdjęcia SEM dla charakterystycznych (wyróżniających) cząstek (Rys. 5.36 - Rys. 5.38). Dodatkowo przedstawiono widma EDS dla analizowanych obszarów wraz z zawartością poszczególnych pierwiastków. Obserwując zdjęcie SEM dla próbki H w 600 °C, zauważono większe cząstki w próbce. Rys. 5.36 przedstawia zdjęcie SEM wykonane dla jednej z dużych cząstek, która ma wymiary bliskie $40 \times 40 \mu\text{m}$ oraz jednolitą strukturę. Wokół niej widoczna jest inna morfologia (formy kuliste) o wielkości ziarna mniejszej niż $10 \mu\text{m}$. Cząstka ta składa się głównie z Fe (68,1 %) oraz O (17,9 %). Dodatkowo charakterystyczne cząstki o większym uziarnieniu zaobserwowano dla próbki H otrzymanej w temperaturze 1100 °C (Rys. 5.37 (a)). Zdjęcie to pokazuje, że dla temperatury 1100 °C zarejestrowano również cząstki zawierające głównie Fe (78,9 %) i O (10,4 %). W przypadku próbki kaolinu otrzymanej w temperaturze 1100 °C (Rys. 5.38) struktura była jednorodna, a ziarna miały chropowatą powierzchnię o różnych kształtach. Widma EDS (Rys. 5.38 (b)) pokazują, że dla obszaru zarejestrowano głównie zawartość O (45,5 %), Si (31,2 %) i Al (22,7 %). Zaobserwowano również śladowe ilości Fe (0,6 %). Przedstawione zachowanie struktury oraz składu pierwiastkowego dodatków wraz ze wzrostem temperatury jest zgodne z obserwacjami zawartymi w Tab. 2.4, [102] oraz własnymi badaniami termogravimetrycznymi.

		Temperatura, °C		
		otoczenia (25 °C)	600 °C	1100 °C
Próbka	H			
	K			

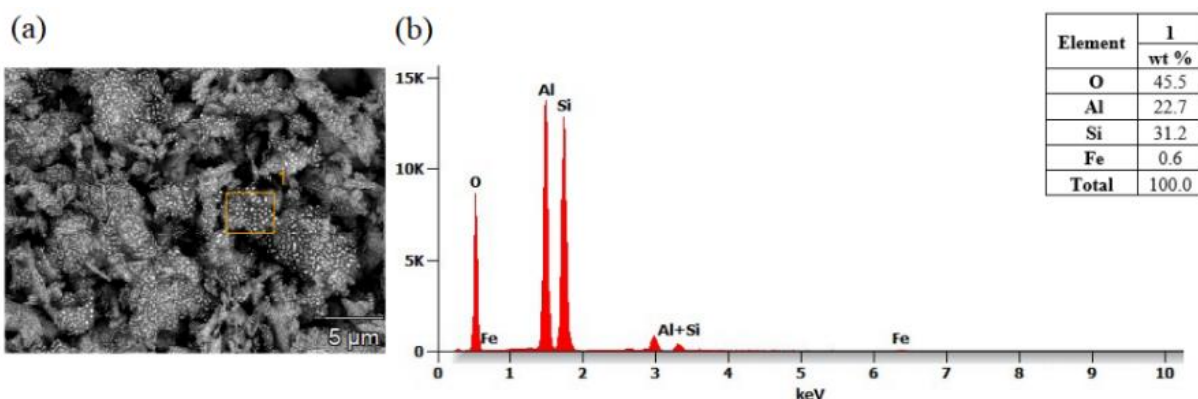
Rys. 5.35 Zdjęcia SEM dla H oraz K (powierzchnia, skala 100 µm, powiększenie 200x)



Rys. 5.36 (a) Zdjęcie SEM oraz (b) widmo EDS dla H w temperaturze 600 °C (punkt, skala 10 μm, powiększenie 5000x)



Rys. 5.37 (a) Zdjęcie SEM oraz (b) widmo EDS dla H w temperaturze 1100 °C (punkt, skala 25 μm, powiększenie 2000x)



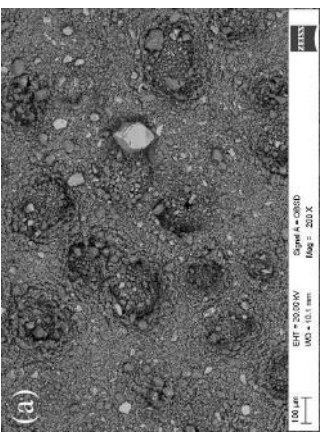
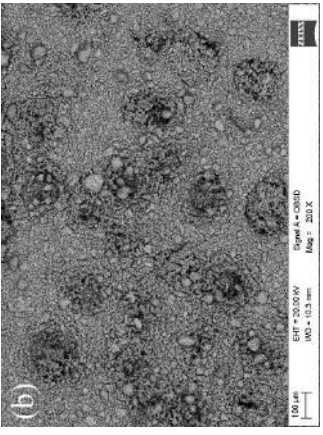
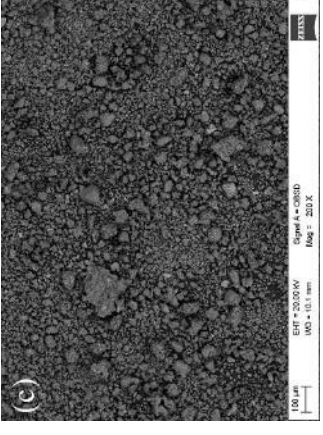
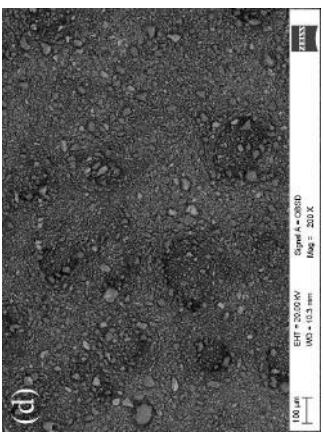
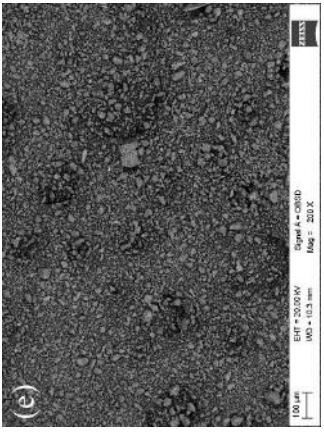
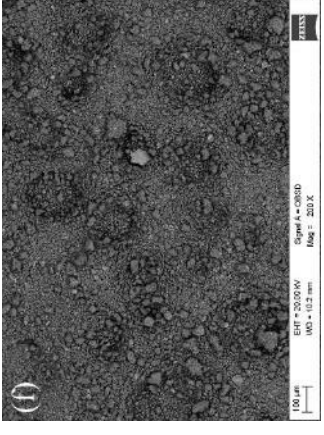
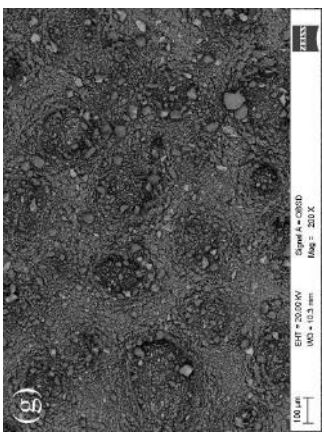
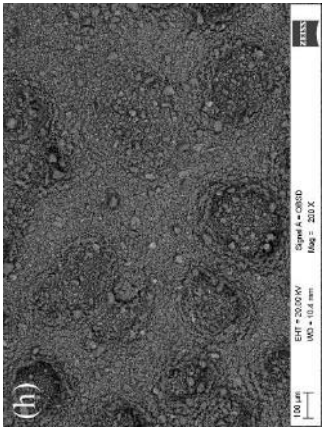
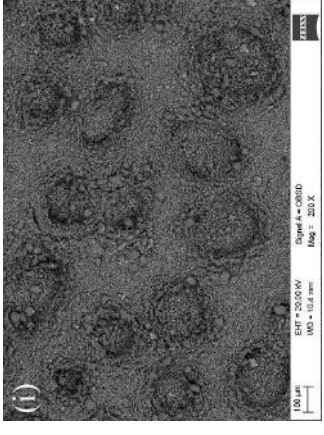
Rys. 5.38 (a) Zdjęcie SEM oraz (b) widmo EDS dla K w temperaturze 1100 °C (punkt, skala 5 μm, powiększenie 10000x)

Rys. 5.39 przedstawia zdjęcia SEM dla mieszanin H/KCl prażonych w trzech temperaturach: 600 °C, 800 °C i 1100 °C. Zgodnie z oczekiwaniami dla próbki SR_{0.5}, widać strukturę z najbardziej widocznymi większymi ziarnami. Próbki te zawierają znaczną ilość KCl (SR_{0.5}), co przybliży strukturę próbek do widocznej na Rys. 5.33. Przedstawiona

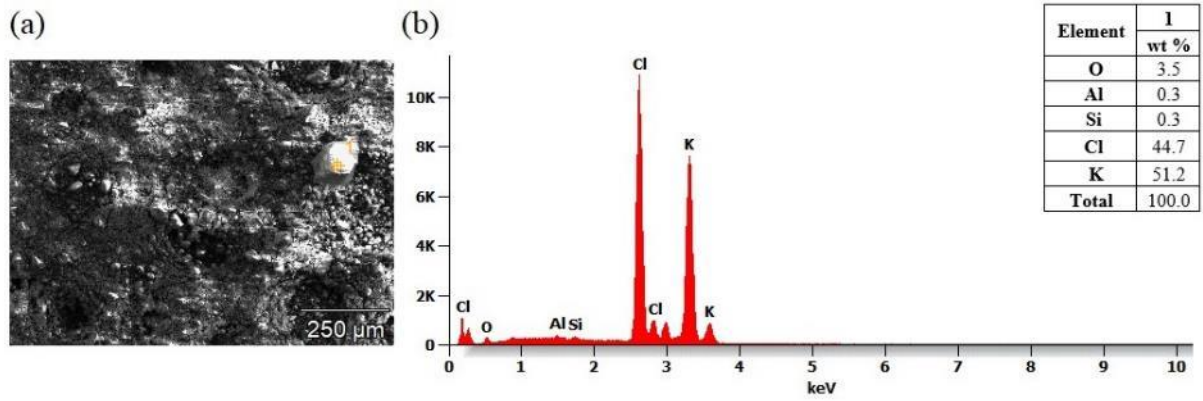
w Tab. 5.8 analiza EDS pokazuje, że próbka SR_{0.5} składa się głównie z O, Si, Al. i K. W zależności od temperatury można również zaobserwować znaczne ilości Cl lub Fe. Zgodnie z Rys. 5.14 proces odparowania KCl rozpoczyna się w temperaturze 773,1 °C, co powoduje reakcję z haloizytem oraz zmianę struktury i składu pierwiastkowego. Rys. 5.40 (a) i Rys. 5.41 (a) pokazują, że dla SR_{0.5} w 600 °C można zobaczyć oddzielne cząstki (> 20 μm) składające się głównie z K i Cl (Rys. 5.40 (b)). Skład pozostałych obszarów próbki to głównie O, Si, Al i K (Rys. 5.41 (b)). Wraz ze wzrostem temperatury dla SR_{0.5} można zauważyć jednorodną strukturę złożoną z ziaren o bardziej widocznej i zwartej formie. Dodatkowo zaobserwowano, że dla temperatury 800 °C współczynniki K/(Al + Si) oraz Cl/(Al + Si) znacznie wzrastają (2,4 oraz 1,855), co jest spowodowane zapoczątkowaniem procesu parowania KCl. Dopiero w temperaturze 1100 °C współczynniki te są stosunkowo niskie i wynoszą odpowiednio 0,47 i 0,033.

W przypadku H/KCl SR_{1.0} przy 600 °C zawartość Al, Si, O jest bardziej dominująca niż dla SR_{0.5} (prawie 2 razy mniejsza zawartość K i Cl). Rys. 5.42 przedstawia zdjęcie SEM oraz widmo EDS dla próbki H/KCl SR_{1.0} w 600 °C. Obszar 1 jest zdominowany przez O, Al, Si. Punkt 2 to cząstka składająca się głównie z O, Al, Si i K. Zidentyfikowano również cząstkę z dominującą zawartością Fe (53,0 %) - punkt 4. Próbkę H/KCl SR_{1.0} w temperaturze 800 °C pokazano na Rys. 5.43. Obszar 1 charakteryzuje się dużą zawartością O i K. Al, Si i Cl znajdują się na poziomie 10,70 - 12,2 %. Dodatkowo zidentyfikowano kilka punktów charakterystycznych. Punkt 2 z wysoką zawartością Fe (57,5 %), punkt 3 z wysoką zawartością Si (57,6 %) i O (32,6 %) oraz punkt 4 z zawartością K równą 29,1 % i Cl 21,6 %. W przypadku współczynników K/(Al + Si) oraz Cl/(Al + Si) trend jest taki sam jak dla SR_{0.5} - wzrost wartości dla 800 °C oraz spadek dla 1100 °C ($K/(Al + Si)$ i $Cl/(Al + Si)$ dla 600 °C < $K/(Al + Si)$ i $Cl/(Al + Si)$ dla 800 °C > $K/(Al + Si)$ i $Cl/(Al + Si)$ dla 1100 °C).

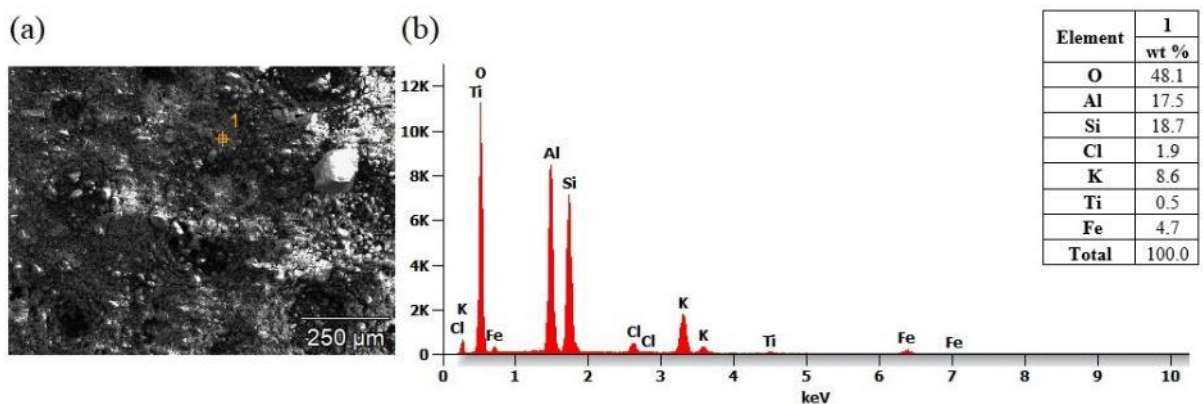
Dla H/KCl SR_{2.0} (Tab. 5.8) wartości K i Cl zanotowano na podobnym poziomie jak dla SR_{1.0}. Jedynie próbka H/KCl SR_{2.0} otrzymana dla wyprężania w 800 °C wykazuje znacznie niższą zawartość Cl (2,5 %) – trend malejący zawartości Cl wraz z temperaturą. Wartości współczynników K/(Al + Si) i Cl/(Al + Si) wykazują taką samą tendencję jak dla omawianych wcześniej stosunków stechiometrycznych. Jednak różnica między poszczególnymi wartościami jest odpowiednio mniejsza niż 0,21 i 0,062. Porównując zdjęcie SEM (Rys. 5.39) nie zaobserwowano istotnych różnic w strukturze dla próbki H/KCl SR_{2.0} wraz ze wzrostem temperatury.

Próbka	Temperatura, °C		
	otoczenia (25 °C)	600 °C	1100 °C
H/KCl SR _{0,5}			
H/KCl SR _{1,0}			
H/KCl SR _{2,0}			

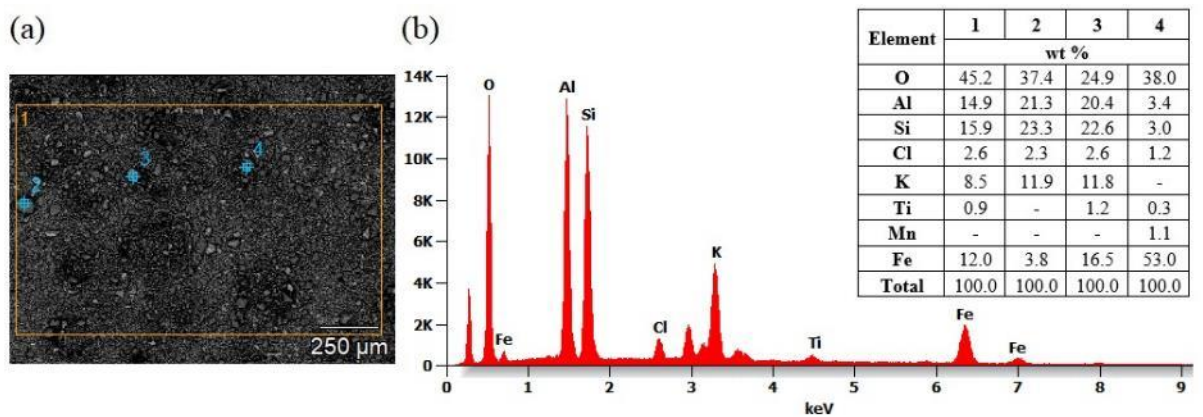
Rys. 5.39 Zdjęcia SEM dla próbek H/KCl (powierzchnia, skala 100 μm, powiększenie 200x)



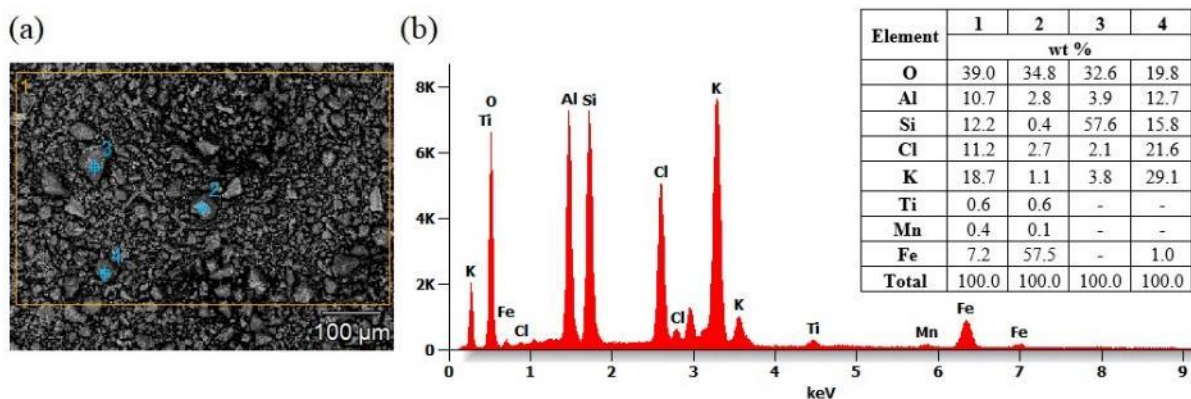
Rys. 5.40 (a) Zdjęcie SEM oraz (b) widmo EDS dla H/KCl SR_{0.5} w temperaturze 600 °C (punkt, skala 250 μm, powiększenie 300x)



Rys. 5.41 (a) Zdjęcie SEM oraz (b) widmo EDS dla H/KCl SR_{0.5} w temperaturze 600 °C (powierzchnia, skala 250 μm, powiększenie 300x)



Rys. 5.42 (a) Zdjęcie SEM oraz (b) widmo EDS (dla obszaru 1) dla for H/KCl SR_{1.0} w temperaturze 600 °C (powierzchnia, skala 250 μm, powiększenie 200x)

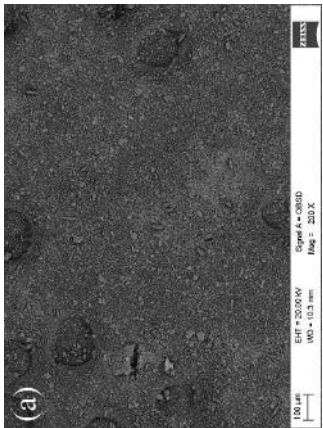
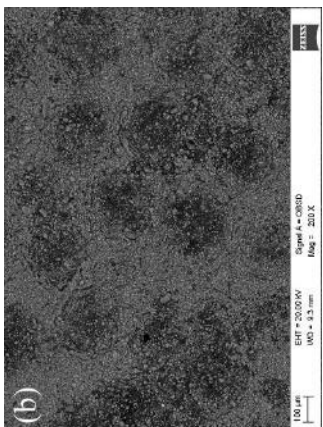
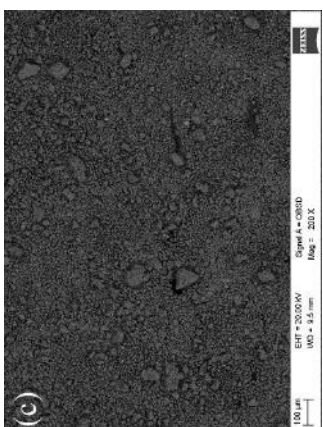
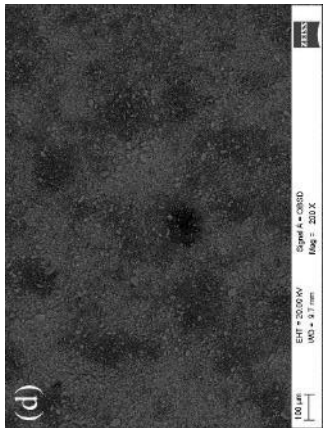
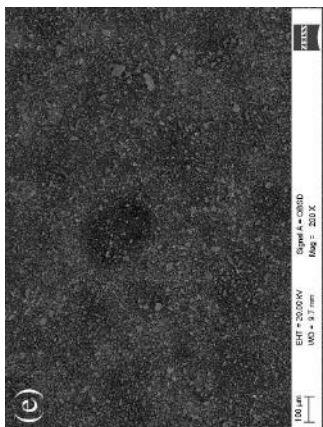
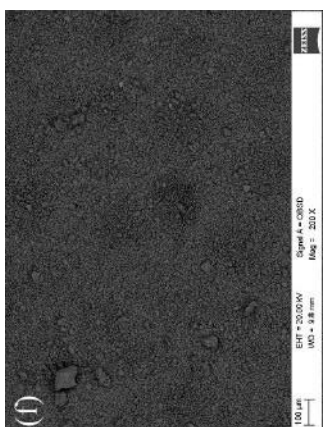
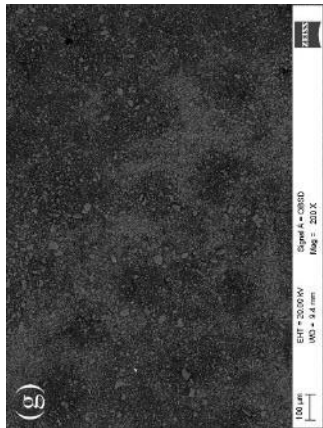
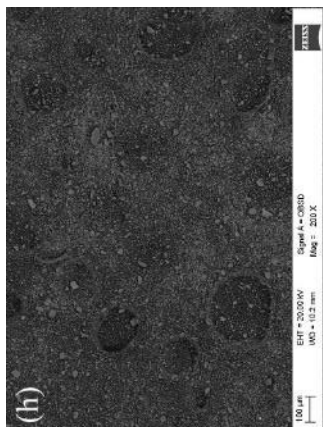
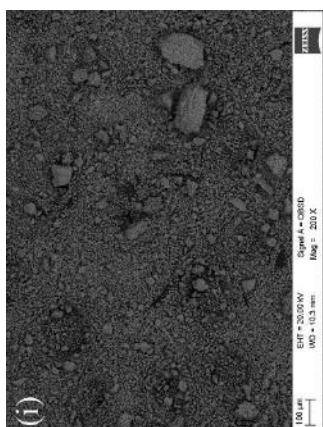


Rys. 5.43 (a) Zdjęcie SEM oraz (b) widmo EDS (dla obszaru 1) dla H/KCl SR_{1.0} w temperaturze 800 °C (powierzchnia, skala 100 µm, powiększenie 500x)

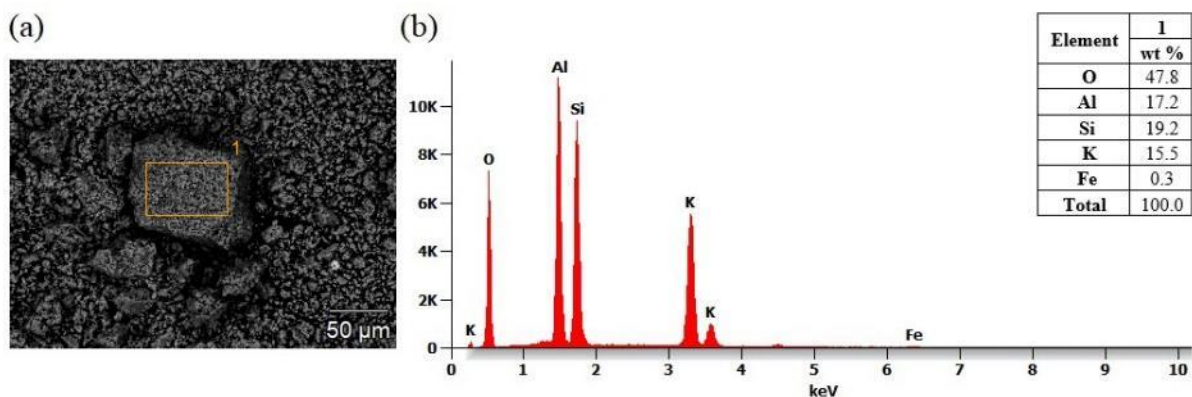
Rys. 5.44 przedstawia zdjęcia SEM dla mieszanin K/KCl wyprażonych w trzech temperaturach: 600 °C, 800 °C oraz 1100 °C. Struktura wszystkich próbek jest stosunkowo jednorodna oraz zawiera ziarna mniejsze niż 15 µm. Jednak wraz ze wzrostem temperatury można zauważyć pojawiające się duże cząstki (20-200 µm). Dla K/KCl SR_{0.5} w 1100 °C (Rys. 5.45) zidentyfikowano większe cząstki, które składają się głównie z O, Al, Si i K. Podobnie jest w przypadku K/KCl SR_{1.0} w 1100 °C (Rys. 5.46), gdzie większe cząstki charakteryzują się podobnym składem jak w przypadku SR_{0.5} (głównie O, Al., Si, K). Jednakże można tu zidentyfikować dodatkowo znaczącą zawartość Fe (7,7 %). Tendencja zmian wartości współczynników K/(Al + Si) i Cl/(Al + Si) w obu przypadkach jest taka sama jak dla mieszanin H/KCl - wzrost dla 800 °C i spadek dla 1100 °C. Dla K/KCl SR_{2.0} zaobserwowano, że zawartość K wzrasta a Cl maleje wraz ze wzrostem temperatury. Jak pokazano w Tab. 5.8, wartość Cl dla K/KCl SR_{2.0} jest nieznacząca (< 0,2 %). Obserwując stosunek K/(Al + Si) można zauważyć jego wzrost wraz ze wzrostem temperatury. Inaczej sytuacja wygląda w przypadku stosunku Cl/(Al + Si). Współczynnik ten przy 600 °C wynosi 0,005, a później spada dla 800 °C, a następnie pozostaje na tym samym poziomie dla 1100 °C (0,003).

Rys. 5.47 - Rys. 5.49 przedstawiają zdjęcia SEM i widma EDS dla mieszanin K/KCl SR_{2.0} w różnych temperaturach (600 °C, 800 °C i 1100 °C). W temperaturze 600 °C (Rys. 5.47) określono skład pierwiastkowy na powierzchni oraz w kilku charakterystycznych punktach. Dla wszystkich zaznaczonych punktów (1-4) zawartość O przekroczyła 50 %. Z drugiej strony zawartość chloru jest mniejsza niż 0,2 %. Dodatkowo można zauważyć, że zawartość K jest na stosunkowo wysokim poziomie, w zakresie od 2,1 % do 8,3 %. W temperaturze 800 °C (Rys. 5.48) wyznaczono skład po powierzchni i skład charakterystycznej dużej cząstki (> 200 µm). Oba obszary wykazują zawartość K od 12,1 %

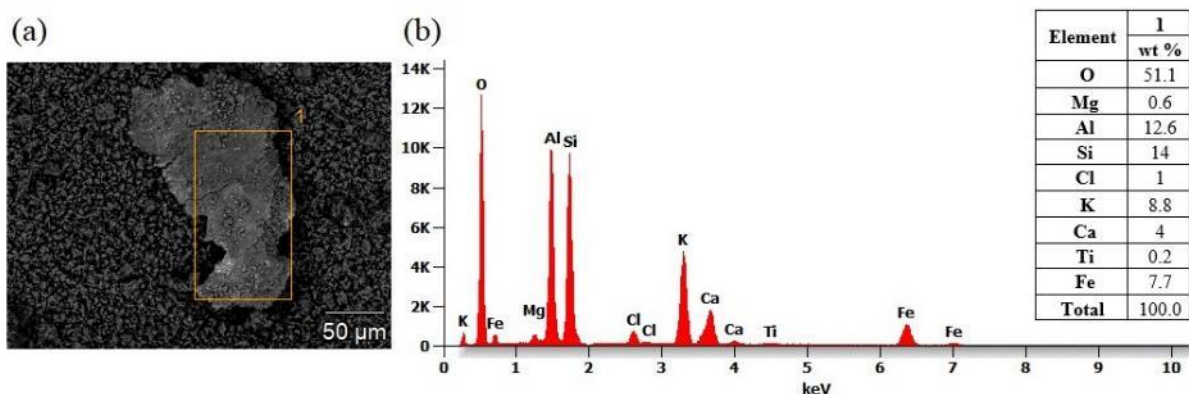
do 12,7 % i nieznaczną zawartość Cl (< 0,1 %). Dodatkowo charakteryzują się one znaczną zawartością O, Si i Al. Dla próbki w temperaturze 1100 °C (Rys. 5.49) przeanalizowano powierzchnię i dwa charakterystyczne punkty (2 oraz 3). Podobnie jak w przypadku 800 °C, zauważono znaczną zawartość K (10,6 % -12,5 %) i znikomą zawartość Cl (< 0,1 %). Zawartość Al oraz Si jest na podobnym poziomie (blisko 19 %).

Próbka	Temperatura, °C		
	otoczenia (25 °C)	600 °C	1100 °C
K/KCl SR _{0,5}			
K/KCl SR _{1,0}			
K/KCl SR _{2,0}			

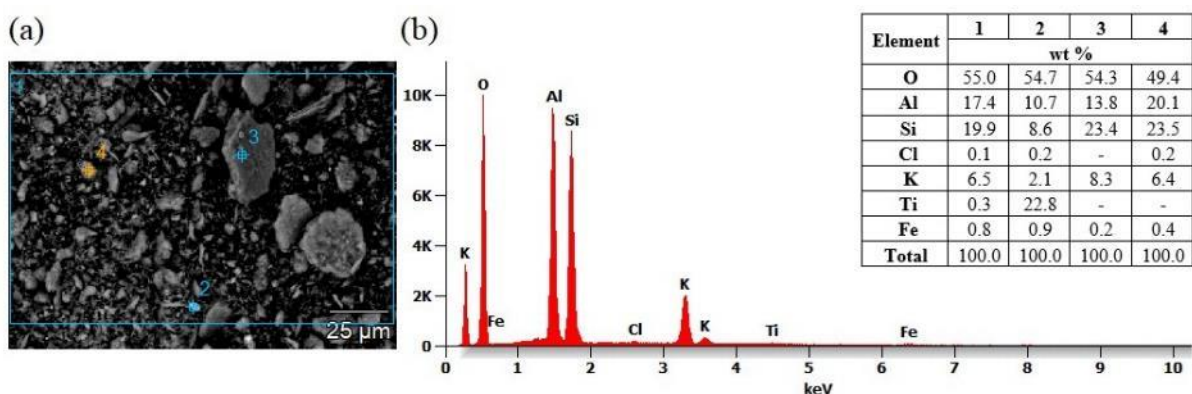
Rys. 5.44 Zdjęcia SEM dla próbek K/KCl (powierzchnia, skala 100 μm, powiększenie 200x)



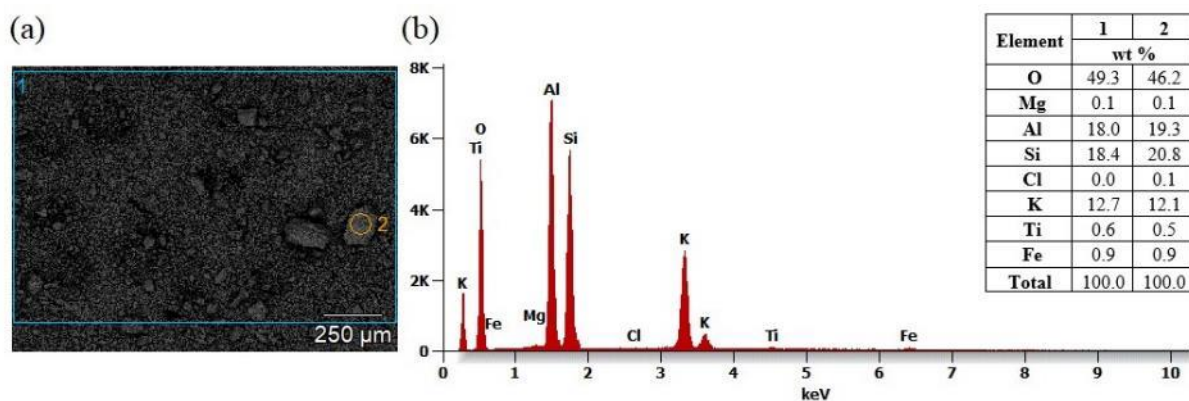
Rys. 5.45 (a) Zdjęcie SEM oraz (b) widmo EDS dla K/KCl SR_{0.5} w temperaturze 1100 °C (powierzchnia, skala 50 μm, powiększenie 1000x)



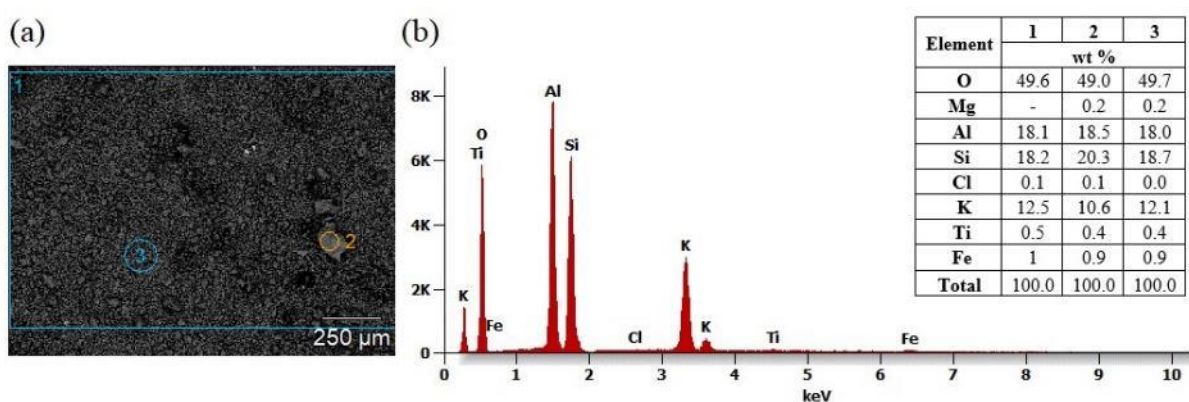
Rys. 5.46 (a) Zdjęcie SEM oraz (b) widmo EDS dla K/KCl SR_{1.0} w temperaturze 1100 °C (powierzchnia, skala 50 μm, powiększenie 1000x)



Rys. 5.47 (a) Zdjęcie SEM oraz (b) widmo EDS dla (dla obszaru 1) dla K/KCl SR_{2.0} w temperaturze 600 °C (powierzchnia, skala 25 μm, powiększenie 2000x)



Rys. 5.48 (a) Zdjęcie SEM oraz (b) widmo EDS dla (dla obszaru 1) dla K/KCl SR_{2.0} w temperaturze 800 °C (powierzchnia, skala 250 μm, powiększenie 200x)



Rys. 5.49 (a) Zdjęcie SEM oraz (b) widmo EDS dla (dla obszaru 1) dla K/KCl SR_{2.0} w temperaturze 1100 °C (powierzchnia, skala 250 μm, powiększenie 200x)






Podsumowując analizę SEM-EDS można stwierdzić, że glinokrzemianowe dodatki paliwowe mają pozytywny wpływ na zachowanie się KCl. Dla tych samych temperatur (600 °C, 800 °C oraz 1100 °C) można zaobserwować spadek zawartości Cl wraz ze wzrostem ilości dodatku ($SR_{2.0} < SR_{1.0} < SR_{0.5}$). Dodatkowo w próbkach odnotowano znaczne ilości K, Si, Al i O. Powyższe może świadczyć o powstawaniu $KAlSiO_4$ (kalsilit) lub $KAlSi_2O_6$ (leucyt), w których temperatury topnienia są odpowiednio wyższe niż 1600 °C i 1500 °C [87-101, 105].

Tab. 5.8 Wyniki EDS dla próbek (związane z Rys. 5.33, Rys. 5.35, Rys. 5.39 oraz Rys. 5.44)






Próbka	Stosunek stechiometryczny (SR _i), -	Temperatura, °C	Pierwiastek, %																
			Razem																
			K	Cl	O	Si	Fe	Al	Mn	Ti	Ca	Mg	K	(Si+Al), -	Cl/(Si+Al), -				
KCl	-	otoczenia	47,0	53,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H	-	otoczenia	-	-	50,9	19,1	10,8	17,2	-	-	1,1	0,6	0,3	-	-	-	-	-	-
H	-	600	-	-	48,0	19,8	12,7	17,3	-	-	1,3	0,6	0,3	-	-	-	-	-	-
H	-	1100	-	-	46,3	20,4	13,6	17,8	-	-	1,4	0,4	0,1	-	-	-	-	-	-
K	-	otoczenia	-	-	56,2	23,0	0,8	19,7	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-
K	-	600	-	-	51,2	25,8	0,8	21,9	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-
K	-	1100	-	-	48,6	26,6	0,9	23,2	-	-	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-
0,5	-	600	11,2	4,3	39,1	17,3	11,7	15,4	-	-	1,0	-	-	-	-	100,0	0,34	0,131	-
0,5	-	800	31,5	24,3	25,2	7,1	5,4	6,0	-	-	0,5	-	-	-	-	100,0	2,40	1,855	-
0,5	-	1100	14,1	1,0	33,9	15,8	19,2	14,3	0,3	1,4	-	-	-	-	-	100,0	0,47	0,033	-
1,0	-	600	8,5	2,6	45,2	15,9	12,0	14,9	-	-	0,9	-	-	-	-	100,0	0,28	0,084	-
1,0	-	800	18,7	11,2	39,0	12,2	7,2	10,7	0,4	0,6	-	-	-	-	-	100,0	0,82	0,489	-
1,0	-	1100	11,2	0,9	35,0	14,7	21,5	14,7	0,5	1,5	-	-	-	-	-	100,0	0,38	0,031	-
2,0	-	600	8,2	2,6	42,3	16,6	13,1	15,9	0,3	1,0	-	-	-	-	-	100,0	0,25	0,080	-
2,0	-	800	13,8	2,5	45,0	15,2	7,9	14,6	-	1,0	-	-	-	-	-	100,0	0,46	0,084	-
2,0	-	1100	10,1	0,6	32,7	13,9	27,1	13,6	0,5	1,5	-	-	-	-	-	100,0	0,37	0,022	-
0,5	-	600	7,9	1,5	53,1	19,3	0,7	17,0	-	0,5	-	-	-	-	-	100,0	0,22	0,041	-
0,5	-	800	20,2	11,1	44,5	12,1	0,4	11,7	-	-	-	-	-	-	-	100,0	0,85	0,466	-
0,5	-	1100	17,6	0,2	48,7	16,9	0,6	16,0	-	-	-	-	-	-	-	100,0	0,53	0,006	-
1,0	-	600	7,4	0,2	55,1	19,2	0,6	17,5	-	-	-	-	-	-	-	100,0	0,20	0,005	-
1,0	-	800	13,0	3,0	53,6	15,5	0,3	14,6	-	-	-	-	-	-	-	100,0	0,43	0,100	-
1,0	-	1100	14,9	0,0	49,3	17,9	0,8	16,7	-	0,4	-	-	-	-	-	100,0	0,43	0,000	-
2,0	-	600	6,4	0,2	54,0	20,0	0,5	18,4	-	0,5	-	-	-	-	-	100,0	0,17	0,005	-
2,0	-	800	9,8	0,1	56,6	16,8	0,4	15,9	-	0,4	-	-	-	-	-	100,0	0,30	0,003	-
2,0	-	1100	12,5	0,1	49,5	18,3	1,0	18,1	-	0,5	-	-	-	-	-	100,0	0,34	0,003	-

5.3.3. Etap 3 - Badania w skali półtechnicznej

Trzecim etapem badań wpływu glinokrzemianowych dodatków paliwowych na KCl były badania w skali półtechnicznej. Do badań wybrano jeden dodatek do paliwa - haloizyt. Do określenia szybkości osadzania oraz wydajności osadzania popiołu wykorzystano mieszaniny H/KCl oraz 100% H (zgodnie z równaniami (4.5) i (4.6)). Podczas badań pobrano próbki z sondy osadczej oraz popiołu paleniskowego (dennego) (Rys. 5.50 - Rys. 5.51), a następnie poddano je dalszym analizom.

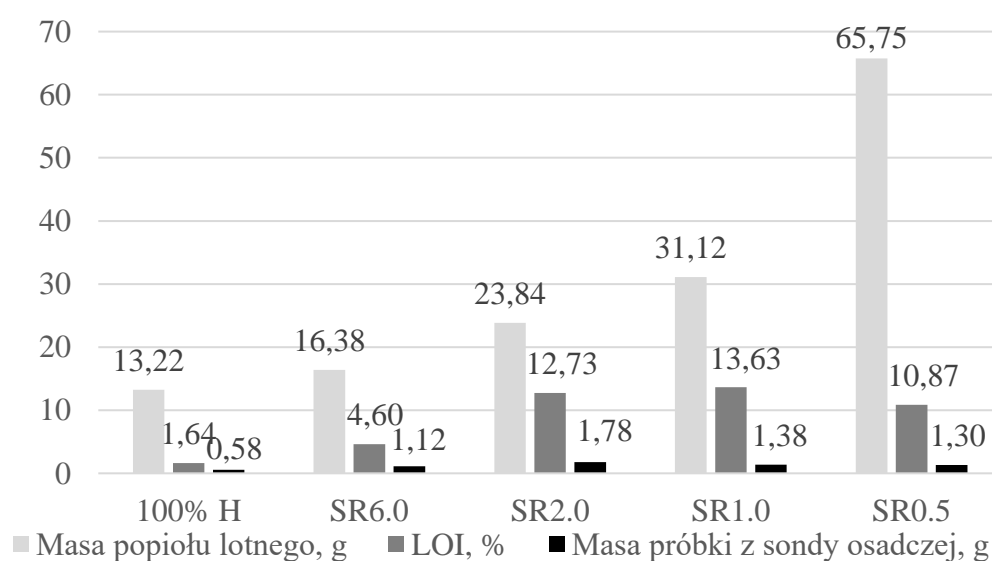
Dodatek paliwowy	Próbka	Zdjęcie
Haloizyt	100 % H	(a) 
	SR _{6.0}	(b) 
	SR _{2.0}	(c) 
	SR _{1.0}	(d) 
	SR _{0.5}	(e) 

Rys. 5.50 Zdjęcie sondy z osadem H/KCl

Dodatek paliwowy	Próbka	Zdjęcie
Haloizyt	100 % H	(a) 
	SR6.0	(b) 
	SR2.0	(c) 
	SR1.0	(d) 
	SR0.5	(e) 

Rys. 5.51 Próbki popiołu dennego

Na Rys. 5.52 przedstawiono masę próbek pobranych z sondy depozytywnej oraz popiołu dennego. Masa osadów zebranych na sondzie przy zastosowaniu próbki 100% H wyniosła 0,58 g. Dla pozostałych testów z mieszaniną H/KCl uzyskano masę osadu w przedziale 1,12 g – 1,78 g. Podczas badań nie odnotowano silnego związku między stosunkiem H/KCl a szybkością i skutecznością osadzania. Początkowo wraz ze wzrostem zawartości KCl zwiększa się masa osadu (SR_{6.0} -1,12 g < SR_{2.0} - 1,78 g). Następnie zauważono spadek dla SR_{1.0} (1,38 g) i SR_{0.5} (1,30 g). Tylko dla próbki 100% H osadzanie jest znacznie niższe w porównaniu z mieszankami H/KCl (0.58 g). Tak niestabilne wyniki mogą być przyczyną zbyt krótkiego czasu pomiaru (60 min) ze względu na możliwość korozyjnego uszkodzenia stalowej komory pieca. Analizując masy popiołu dennego można zauważyć wzrost z 13,22 g dla 100% H do 65,75 g dla SR_{0.5} (wraz ze wzrostem KCl w mieszaninie wzrasta masa popiołu dennego). Jest to spowodowane reakcją haloizytu z KCl (równania (2.15) oraz (2.19)) oraz powstawaniem cząstek o dużym uziarnieniu, niezdolnych do transportu ze spalinami (popioły lotne) (100% H < SR_{6.0} < SR_{2.0} < SR_{1.0} < SR_{0.5}). Dodatkowo przeanalizowano stratę prażenia (LOI) popiołu dennego. W próbkach stwierdzono wysoką zawartość nieprzereagowanego KCl lub innych produktów, które mogą odparować podczas analizy LOI (815 °C). Dla 100% H wartość LOI wyniosła 1,64%, natomiast dla próbek SR_{6.0} – SR_{1.0} wzrasta od 4,60 % do 13,63 %. Dla próbki SR_{0.5} osiągnięto stratę prażenia równą 10,87 % (spadek LOI). Może to być spowodowane dużą ilością KCl w porównaniu z ilością haloizytu w badanej próbce podczas konwersji termicznej, co powoduje parowanie KCl do spalin.



Rys. 5.52 Masy próbek z sondy depozytywnej i popiołu dennego oraz LOI (strata prażenia wyznaczona w temperaturze 815 °C)

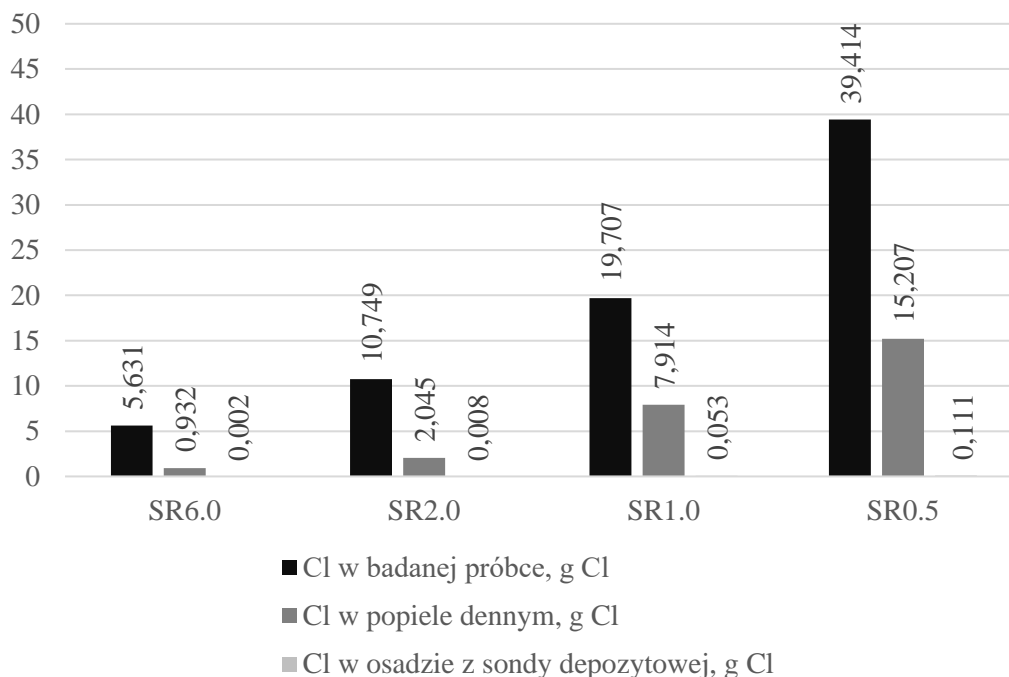
Tab. 5.9 przedstawia wartości obliczeń szybkości oraz skuteczność osadzania popiołu dla badanych próbek. Najpierw następuje wzrost ($SR_{2.0} > SR_{1.0} > SR_{0.5}$), a następnie spadek ($SR_{2.0} > SR_{6.0} > 100\% H$) wraz ze wzrostem ilości dodatku haloizytu. Szybkości osadzania wahają się od 0,28 g/(m²min) dla 100% H do 0,85 g/(m²min) dla SR_{2.0}. W przypadku skuteczności osadzania wartość wzrasta przy zwiększeniu ilości haloizytu z 1,06 % do 1,44 % ($SR_{0.5} < SR_{1.0} < SR_{2.0}$). Dla SR_{6.0} wydajność osadzania spada do 0,91 %, natomiast dla 100 % H wartość ta wynosi 0,47 %. Z uzyskanych wyników można wnioskować, że haloizyt reaguje z KCl tworząc związki, które osadzają się na sondzie depozytowej, jednakże otrzymane wskaźniki osadzania są na stosunkowo niskim poziomie dla wszystkich próbek (< 1,5 %).

Tab. 5.9 Główne parametry PKB (pyłowej komory badawczej) oraz wyniki skłonności do osadzania popiołu dla mieszaniny H/KCl

Parametr	Symbol	100%H	SR _{6.0}	SR _{2.0}	SR _{1.0}	SR _{0.5}	Jednostka
Strumień podawania próbki	\dot{B}	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	kg/h
Przekrój kanału spalin	F_{reactor}	0,071	0,071	0,071	0,071	0,071	m ²
Średnica sondy depozytowej	ϕ	37	37	37	37	37	mm
Długość sondy depozytowej	l	300	300	300	300	300	mm
Czas osadzania	τ	60	60	60	60	60	min
Powierzchnia napływowa	F_{inflow}	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	m ²
Powierzchnia osadzania	F_{probe}	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	m ²
Temperatura sondy	t_{probe}	480	480	480	480	480	°C
Temperatura komory	t_{react}	900	900	900	900	900	°C
Masa osadu (sonda)	m_{dep}	0,579	1,121	1,780	1,376	1,302	g
Szybkość osadzania	DC	0,28	0,54	0,85	0,66	0,62	g/(m ² min)
Szybkość osadzania	DC	16,60	32,15	51,07	39,46	37,34	g/(m ² h)
Skuteczność osadzania	η	0,47	0,91	1,44	1,12	1,06	%

Rys. 5.32 przedstawia zawartość chloru w pobranych próbkach. Analiza chloru w popiele dennym oraz osadzie z sondy depozytowej wykazała, że tylko część chloru zawartego w początkowej próbce został zaadsorbowana. Na przykład dla SR_{6.0} początkowo próbka miała zawartość chloru 5,631 g Cl, podczas gdy analiza osadów wykazała 0,932 gCl w popiele dennym oraz 0,002 g Cl w osadzie z sondy depozytowej. Wartości te wynoszą odpowiednio 16,55 % i 0,04 % zawartości chloru w stosunku do próbki początkowej. Pozostała część chloru musiała zostać uwolniona w postaci gazowej lub do popiołu lotnego. Widocznym trendem dla wszystkich próbek jest wzrost zawartości chloru w popiele dennym oraz osadzie z sondy depozytowej wraz ze wzrostem zawartości Cl w próbce wyjściowej. Zawartość Cl dla SR_{2.0} w popiele dennym wynosi 19,03 % wyjściowej wartości chloru w próbce, natomiast w przypadku osadu 0,07 %. Dla SR_{1.0} wartości te wynoszą odpowiednio 40,16 % i 0,27 %. W przypadku SR_{0.5} zawartość procentowa chloru była mniejsza w porównaniu z próbką

początkową niż w przypadku SR_{1.0} (38,58 %). Tendencja zawartości chloru w popiele dennym pozostaje bez zmian (SR_{2.0} - 0,28 %). W celu jednoznacznego określenia zachowania chloru podczas termicznej reakcji glinokrzemianowego dodatku paliwowego z KCl należy dodatkowo przeanalizować zawartość chloru w popiele lotnym oraz spalinach.



Rys. 5.32 Zawartość chloru w badanych próbkach

5.3.4. Wnioski

W badaniach wykorzystano mieszaniny dodatków (haloizyt oraz kaolin)/KCl. Na podstawie uzyskanych wyników można wyciągnąć następujące wnioski:

- Temperaturę topnienia czystego KCl uzyskano na poziomie 773,1 °C, co odpowiada danym literaturowym, następnie związek ten odparowuje. W temperaturze 1100 °C nie obserwuje się całkowitego odparowania KCl.
- Zaobserwowano eliminację zaabsorbowanych cząsteczek wody na zewnętrznych powierzchniach dodatków do 400 °C.
- Haloizyt oraz kaolin przekształcają się w metakaolin w temperaturze odpowiednio 517,1 °C i 535,2 °C.
- Zaobserwowano wzrost temperatury związany z przemianą w metakaolin wraz ze wzrostem ilości dodatku w mieszaninach dodatek/KCl (dla haloizytu: SR_{0.5} < SR_{1.0} < SR_{2.0} < 100% haloizyt, dla kaolinu: SR_{0.5} < SR_{1.0} < SR_{2.0} < 100% kaolin).

- Początkowe i końcowe temperatury procesu odparowania mieszanin zmniejszają się wraz z ilością dodatku ($SR_{0,5} > SR_{1,0} > SR_{2,0}$).
- W przypadku $SR_{0,5}$ nie zanotowano zakończenia procesu parowania dla obu dodatków ($> 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$).
- Wraz ze wzrostem ilości dodatku w mieszaninach dodatek/KCl proces odparowania zachodzi w mniejszym zakresie temperatur (haloizyt: $SR_{1,0} \Delta t = 262,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $SR_{2,0} \Delta t = 231,8\text{ }^{\circ}\text{C}$; kaolin: $SR_{1,0} \Delta t = 278,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $SR_{2,0} \Delta t = 151,6\text{ }^{\circ}\text{C}$).
- Zawartość KCl w mieszaninie ma istotny wpływ na zwiększenie osadzania popiołu. Następuje wzrost masy osadów na sondzie depozytywnej wraz ze spadkiem zawartości haloizytu ($100\% \text{ H} < SR_{6,0} < SR_{2,0} < SR_{1,0} > SR_{0,5}$).
- Glinokrzemianowe dodatki paliwowe mają pozytywny wpływ na KCl. Dla tych samych temperatur ($600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ oraz $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$) można zaobserwować spadek zawartości Cl wraz ze wzrostem ilości dodatku ($SR_{2,0} < SR_{1,0} < SR_{0,5}$). Dodatkowo w próbkach odnotowano znaczne ilości K, Si, Al i O. Powyższe może świadczyć o powstawaniu $KAlSiO_4$ lub $KAlSi_2O_6$, dla których temperatury topnienia są odpowiednio wyższe niż $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Brak silnej korelacji stosunku H/KCl z szybkością i skutecznością osadzania (szybkość osadzania od $0,28\text{ g}/(\text{m}^2\text{min})$ do $0,85\text{ g}/(\text{m}^2\text{min})$, skuteczność osadzania od $0,47\%$ do $1,44\%$).
- Haloizyt obniża zawartość chloru w popiele dennym (z $40,16\%$ do $16,55\%$ zawartości chloru w próbce początkowej) oraz próbce z sondy depozytywnej (z $0,28\%$ do $0,04\%$ zawartości chloru w próbce początkowej).
- W przyszłości należy dokonać bilansu chloru dla mieszanin dodatek paliwowy/KCl podczas konwersji termicznej (zawartość chloru w popiele dennym, na sondzie osadczą, popiele lotnym oraz w spalinach). Dodatkowo niezbędne są dalsze badania popiołu w celu dokładnego określenia rodzaju substancji powstających w wyniku konwersji termicznej oraz ich temperatur topnienia.

5.4. Retencja metali ciężkich

5.4.1. Etap 1 – Termiczna konwersja

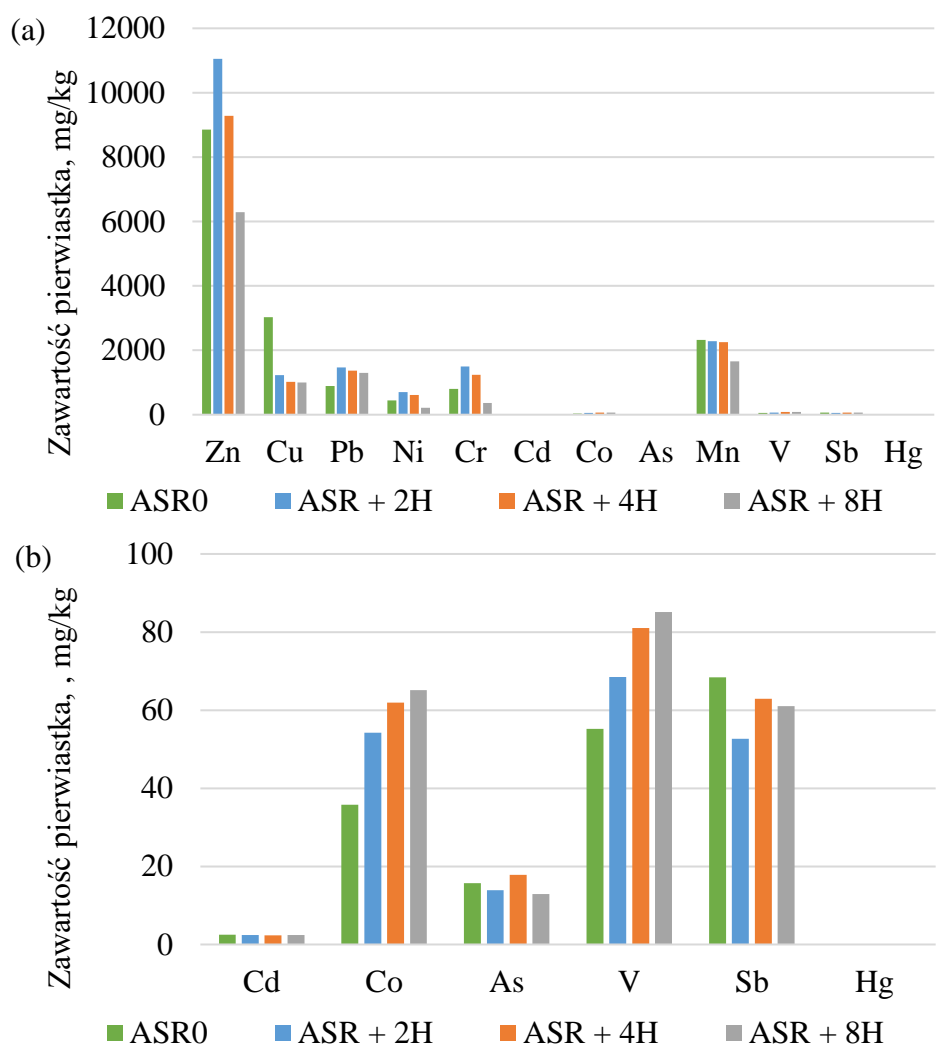
Podczas pierwszego etapu badań dotyczących wpływu dodatków paliwowych na retencję metali ciężkich zbadano wpływ oddziaływania haloizytu oraz kaolinu podczas termicznej konwersji ASR. Wykazano zawartości poszczególnych metali ciężkich oraz wyznaczono współczynnik retencji (R) w popiele dennym oraz w spalinach. Rys. 5.54 przedstawia zawartość metali ciężkich w popiele dennym pochodzącym z termicznej konwersji ASR z dodatkiem haloizytu. W przypadku Zn, Pb, Ni, Cr można zauważyć wzrost zawartości pierwiastka przy zastosowaniu haloizytu oraz stopniowy spadek wraz zastosowaniem większej ilości dodatku. Dla dodatku w ilości 2 % oraz 4 % dla Zn, Ni oraz Cr zanotowane wartości są większe niż dla próbki ASR0 ($ASR0 < ASR+2H$ oraz $ASR0 < ASR+4H$). Natomiast zastosowanie 8 % haloizytu powoduje spadek zawartości tych metali ciężkich w porównaniu do zawartości metali ciężkich w próbce ASR0 ($ASR0 > ASR+8H$). Dla Pb wszystkie zanotowane wartości są większe niż dla ASR0 ($ASR0 < ASR+2H$; $ASR0 < ASR+4H$; $ASR0 < ASR+8H$). Jednakże także następuje tendencja spadkowa wraz ze wzrostem dodatku haloizytu. Podczas analizy Cu można zauważyć ponad 60% spadek zawartości przy zastosowaniu haloizytu oraz znikomy wpływ dawki dodatku. Dla Mn oraz Cd następuje spadek wraz z zastosowaniem dodatku (Mn 2-29 % oraz Cd 2-8 %). Analiza Co i V wykazuje najbardziej oczekiwaną tendencję (wzrost zawartości metali ciężkich wraz z zwiększoną ilością dodatku paliwowego) ($ASR0 < ASR+2H < ASR+4H < ASR+8H$). Zawartość Hg utrzymuje się na podobnym poziomie ($< 0,01$ mg/kg). Tendencja zachowania As i Sb jest niejednoznaczna wraz ze zwiększaniem zawartości dodatku.

Rys. 5.55 potwierdza wyżej opisane spostrzeżenia. Wyznaczając retencję metali ciężkich w popiele dennym poprzez porównanie zawartości metali ciężkich w ASR z haloizytem do ASR0 (bez haloizytu) można zauważyć zatrzymanie w popiele dennym następujących pierwiastków:

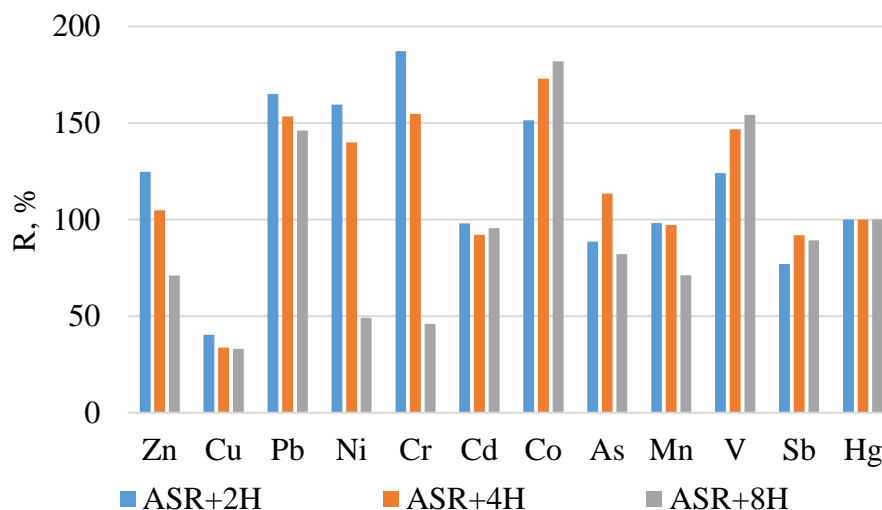
- Zn (dla 2 %, 4 % H);
- Pb (dla 2 %, 4 %, 8 % H);
- Ni (dla 2 %, 4 % H);
- Cr (dla 2 %, 4 % H);
- Co (dla 2 %, 4 %, 8 % H);

- As (dla 4 % H);
- V (dla 2 %, 4 %, 8 % H).

Zgodnie z powyższym dodatek haloizytu w postaci 2 % powoduje retencję w popiele dennym sześciu metali ciężkich (Zn, Pb, Ni, Cr, Co, V), 4 % siedmiu (Zn, Pb, Ni, Cr, Co, As, V) oraz 8 % trzech (Pb, Co, V). Dla 2 % haloizytu cztery pierwiastki (Zn, Pb, Ni, Cr), dla 4 % jeden pierwiastek (As) oraz dla 8% (Co, V) osiągają największe z zanotowanych wartości.



Rys. 5.54 Zawartość metali ciężkich w popiele dennym dla próbek z dodatkiem haloizytu (H)

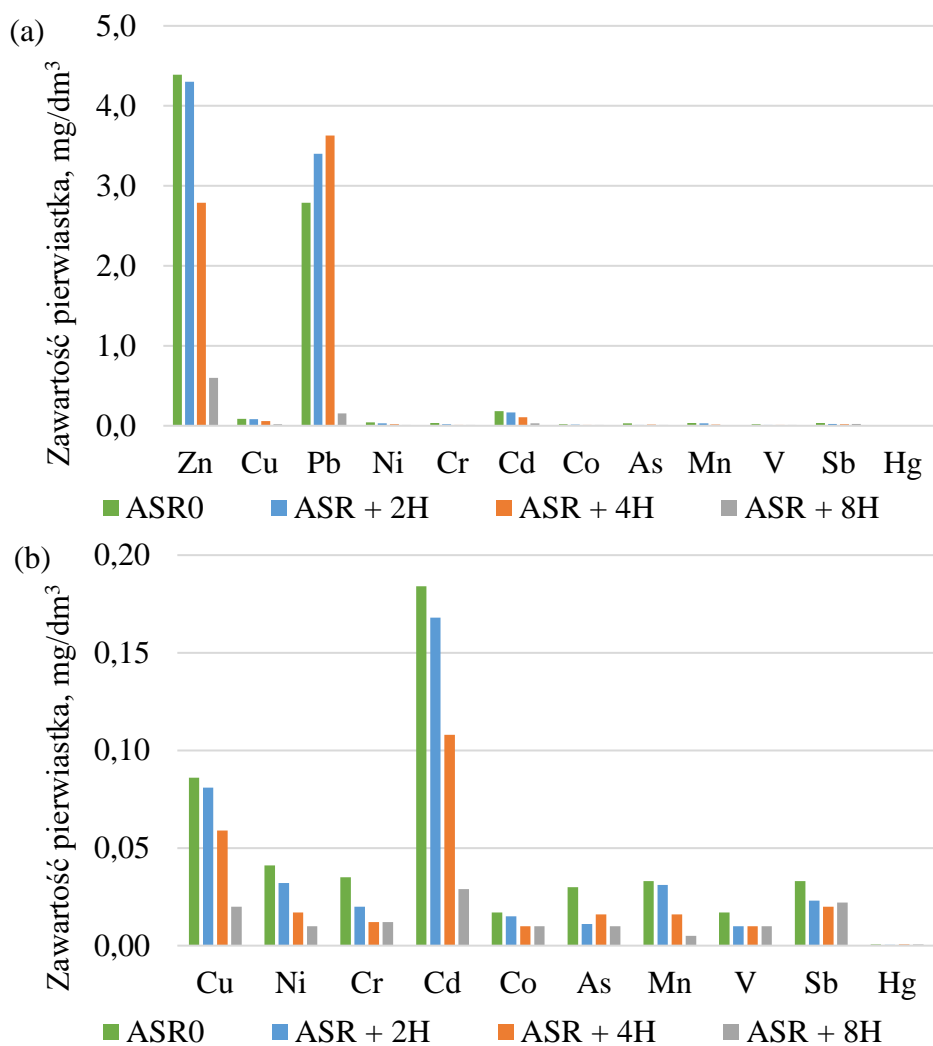


Rys. 5.55 Współczynnik retencji (R) metali ciężkich w popiele dennym dla próbek z dodatkiem haloizytu (H)

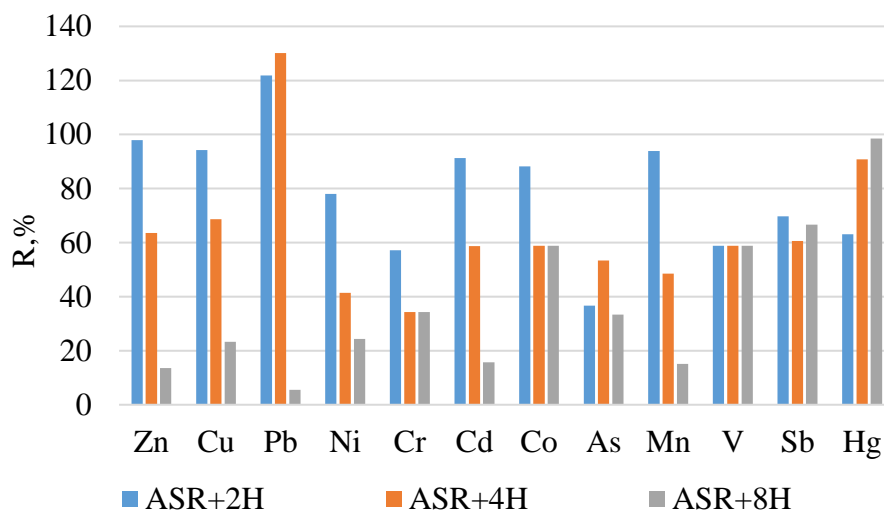
Rys. 5.56 przedstawia zawartość metali ciężkich w spalinach pochodzących z termicznej konwersji ASR z dodatkiem haloizytu. Znotowano mniejsze zawartości dla ASR z haloizytem w porównaniu z ASR0 dla Zn, Cu, Ni, Cr, Cd, Co, As, Mn, V, Sb. W przypadku Pb zaobserwowano wyższe wartości dla 2 % i 4 % dodatku haloizytu (tendencja rosnąca) oraz znacznie mniejsze niż dla ASR0 w przypadku 8% dodatku haloizytu (spadek o blisko 95 %). Zawartość As i Sb jest mniejsza przy zastosowaniu haloizytu, jednakże tendencja dla zastosowanej ilości dodatku jest niejednoznaczna. V odznacza się również mniejszymi wartościami dla próbek z haloizytem. W przypadku tego metalu ciężkiego haloizyt nie powoduje żadnych zmian. Zawartość Hg w przypadku wszystkich próbek jest mniejsza niż 0,0007 mg/dm³.

Obliczony współczynnik retencji (Rys. 5.57) potwierdza wyżej opisane spostrzeżenia. Podczas termicznej konwersji paliw alternatywnych najbardziej korzystną sytuacją jest zatrzymanie metali ciężkich w popiele dennym oraz ograniczenie ich zawartości w spalinach. Zgodnie z tym analizując metale ciężkie zawarte w spalinach najbardziej korzystnym stanem jest obniżenie ich zawartości wraz z modyfikacją paliwa (np. przez zastosowanie dodatków paliwowych), a co z tym związane to wartość współczynnika retencji metali ciężkich (R) w spalinach powinna osiągać wartość poniżej 100 %. Analizując otrzymane podczas badań wyniki można zauważyć wzrost współczynnika R dla Pb w przypadku 2 % oraz 4 % dodatku haloizytu. Zawartość pozostałych metali ciężkich dla ASR z dodatkiem haloizytu jest mniejsza niż dla ASR0. Wskazuje to na retencję metali ciężkich w popiele dennym lub lotnym.

Dodatek haloizytu w ilości 2 % powoduje osiągnięcie najmniejszych wartości zawartości metali ciężkich w spalinach jednego metalu ciężkiego (Hg), 4 % także jednego (Sb) oraz 8 % siedmiu (Zn, Cu, Pb, Ni, Cd, As, Mn). Zawartości metali ciężkich w spalinach są takie same dla Cr i Co dla 4 % i 8 %, natomiast dla V we wszystkich badanych dawkach haloizytu.



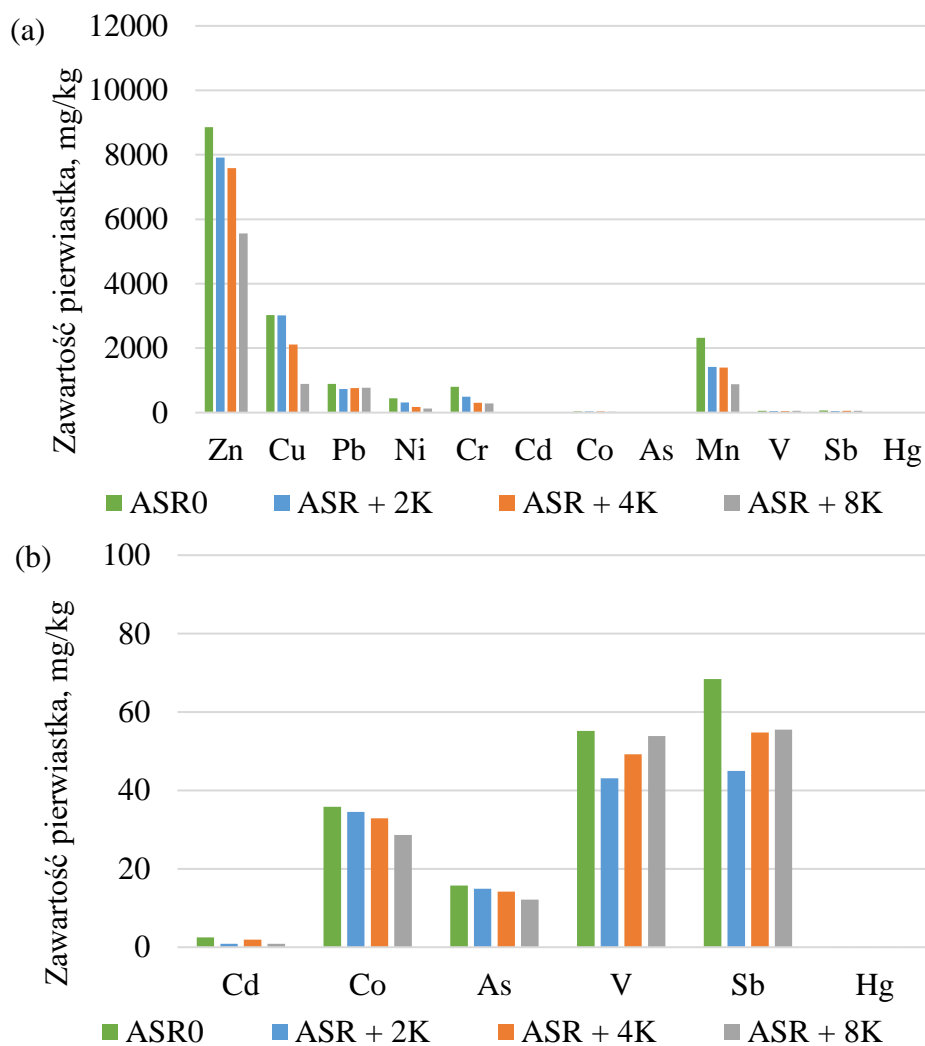
Rys. 5.56 Zawartość metali ciężkich w spalinach dla próbek z dodatkiem haloizytu (H)



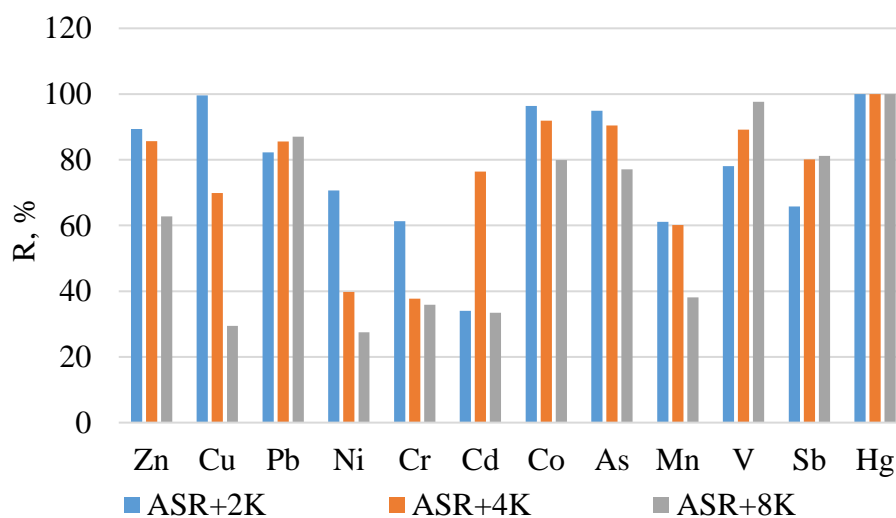
Rys. 5.57 Współczynnik retencji (R) metali ciężkich w spalinach dla próbek z dodatkiem haloizytu (H)

Rys. 5.58 przedstawia zawartość metali ciężkich w popiele dennym pochodzącym z termicznej konwersji ASR z dodatkiem kaolinu. Analiza pokazuje, że dla wszystkich metali ciężkich dodatek kaolinu powoduje obniżenie lub brak różnicy zawartości pierwiastka w popiele dennym. W przypadku Zn, Ni, Cr, Co, As, Mn można zauważyć spadek zawartości pierwiastka przy zastosowaniu coraz większej dawki kaolinu ($ASR+2K > ASR+4K > ASR+8K$). Dodatek 2 % kaolinu powoduje osiągnięcie tej samej wartości Cu co w przypadku ASR0 (bez dodatku). Zwiększenie ilości kaolinu powoduje spadek zawartości Cu w popiele dennym. W przypadku Pb, V i Sb zanotowano wzrost zawartości pierwiastka wraz z zwiększoną dawką kaolinu ($ASR+2K < ASR+4K < ASR+8K$), jednakże nie powoduje to retencji tych metali w popiele dennym ($ASR0 > ASR+2K$; $ASR0 > ASR+4K$; $ASR0 > ASR+8K$). Zawartość Hg utrzymuje się na tym samym poziomie dla wszystkich próbek ($< 0,01$ mg/kg).

Rys. 5.59 potwierdza wyżej opisane spostrzeżenia. Wyznaczając retencję metali ciężkich w popiele dennym poprzez porównanie zawartości metali ciężkich w ASR z kaolinem do ASR0 można zauważyć brak zatrzymania w popiele dennym analizowanych metali ciężkich.



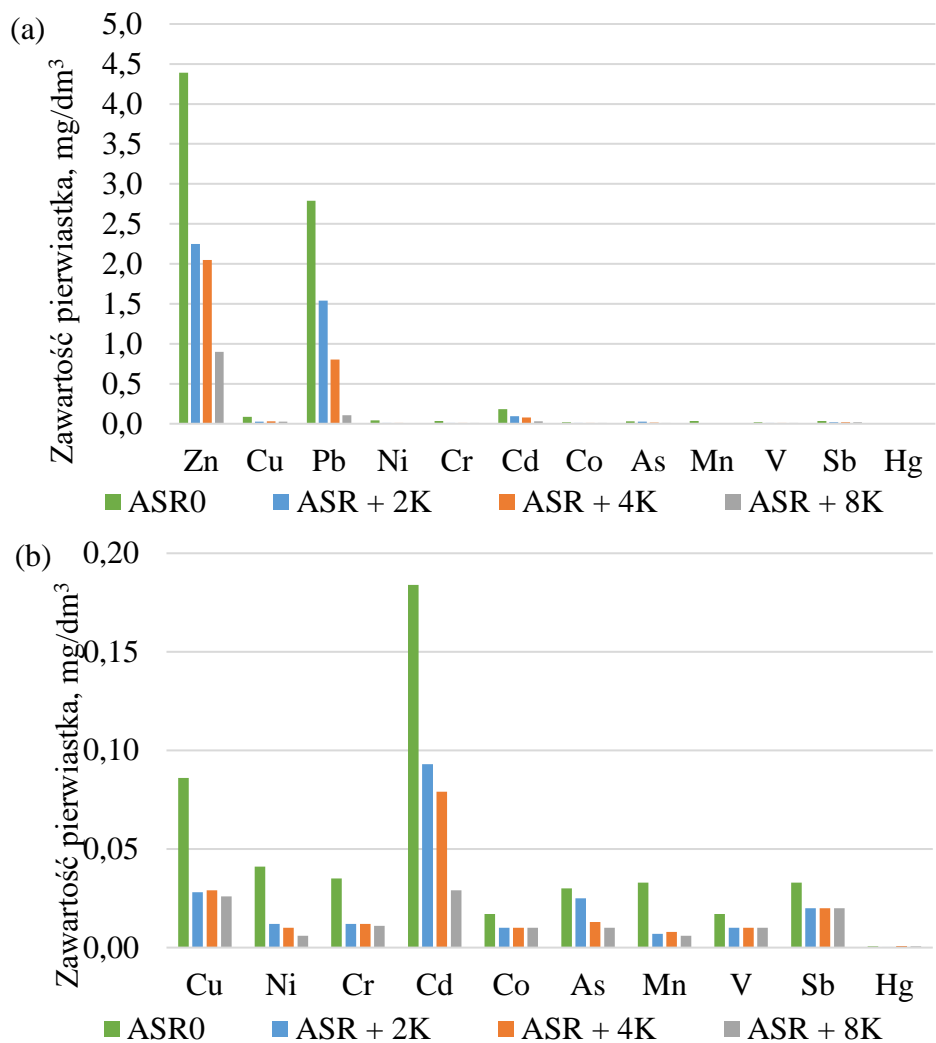
Rys. 5.58 Zawartość metali ciężkich w popiele dennym dla próbek z dodatkiem kaolinu (K)



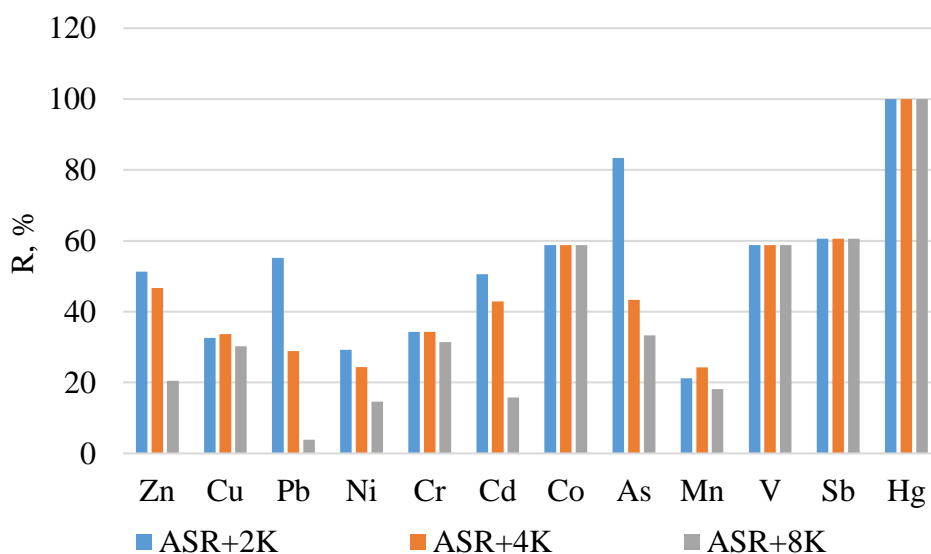
Rys. 5.59 Współczynnik retencji (R) metali ciężkich w popiele dennym dla próbek z dodatkiem kaolinu (K)

Rys. 5.60 przedstawia zawartość metali ciężkich w spalinach pochodzących z termicznej konwersji ASR z dodatkiem kaolinu. Analizowane metale ciężkie zostały zaabsorbowane w spalinach w znacznie mniejszym stopniu w przypadku dodatku kaolinu w porównaniu z ASR0 (w porównaniu do ASR0 oraz względem ilości kaolinu (2 % - 8 %): Zn 51-21 %; Cu 33-30 %; Pb 55-4 %; Ni 29-15 %; Cr 34-31 %; Cd 51-16 %; Co < 59 %; As 83-33 %; Mn 21-18 %; V < 59 %; Sb < 61 %). Dodatkowo następuje znaczący spadek wraz ze wzrostem ilości kaolinu dla Zn, Pb, Ni, Cd, As (ASR+2K > ASR+4K > ASR+8K). Ilość dodatku kaolinu nie wpływa znacząco na zawartość Cu, Cr, Mn (zbliżone wyniki dla 2 %, 4 % oraz 8%). Dla wszystkich próbek z dodatkiem kaolinu zanotowano wartości na tym samym poziomie dla Co (< 0,01 mg/kg), V (< 0,01 mg/kg), Sb (< 0,02 mg/kg). Dodatkowo zaobserwowano brak wpływu dodatku kaolinu na zawartość Hg (< 0,0007 mg/dm³).

Obliczony współczynnik retencji (Rys. 5.61) potwierdza wyżej opisane spostrzeżenia. Analizując otrzymane wyniki można zauważyć, że zawartość analizowanych metali ciężkich dla ASR z dodatkiem kaolinu jest mniejsza niż dla ASR0. Wskazuje to na brak retencji metali ciężkich w spalinach (retencja w popiele dennym lub lotnym). Jedynie współczynnik R dla Hg jest równy 100 % ze względu na otrzymanie takich samych wartości dla wszystkich badanych próbek. Dodatek kaolinu w postaci 8 % powoduje osiągnięcie najmniejszych wartości zawartości metali ciężkich ośmiu z analizowanych metali ciężkich (Zn, Cu, Pb, Ni, Cr, Cd, As, Mn). Zawartości metali ciężkich są takie same dla Co, V, Sb oraz Hg we wszystkich badanych dawkach kaolinu.



Rys. 5.60 Zawartość metali ciężkich w spalinach dla próbek z dodatkiem kaolinu (K)



Rys. 5.61 Współczynnik retencji (R) metali ciężkich w spalinach dla próbek z dodatkiem kaolinu (K)

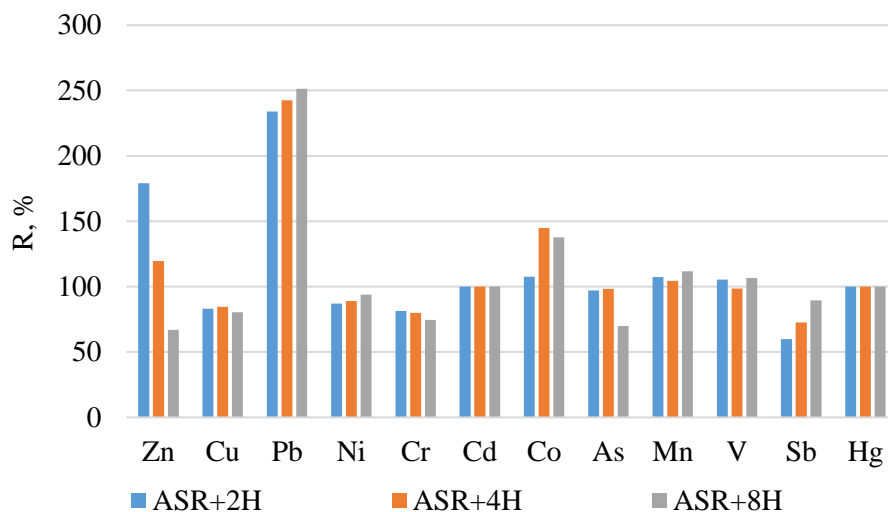
Porównując działanie obu analizowanych dodatków można zauważyć, że haloizyt jest bardziej korzystny pod względem retencji metali ciężkich w popiele dennym podczas termicznej konwersji badanego ASR. 2 % dodatku haloizytu jest wystarczająca, aby zaabsorbować sześć metali ciężkich. Jednakże zwiększenie zawartości haloizytu (8 %) działa już bardziej niekorzystnie zmniejszając liczbę metali ciężkich, które zostały zatrzymane w popiele dennym. Z kolei w przypadku spalin najbardziej korzystne jest dawkowanie 8 % haloizytu, które powoduje brak zatrzymania metali ciężkich w spalinach dla siedmiu z analizowanych metali ciężkich (metale ciężkie zaabsorbowane w popiele dennym lub lotnym). Analizując kaolin, niestety nie zauważono retencji metali w popiele dennym. Natomiast w spalinach, można zaobserwować, że 8 % dodatek kaolinu jest najkorzystniejszy (najmniejsze z otrzymanych wartości metali ciężkich dla ośmiu z analizowanych metali ciężkich).

Podsumowując powyższe, uznano haloizyt jako bardziej pomocny dodatek w przypadku termicznej konwersji ASR. Jednakże, w celu jednoznacznego określenia zachowania metali ciężkich podczas konwersji ASR z dodatkami (haloizyt i kaolin) należy dodatkowo przeanalizować zawartość metali ciężkich w popiele lotnym (wykonanie bilansu metali ciężkich), które z technicznych powodów było niemożliwe w instalacji użytej do badań. Dodatkowo należy wykonać badania przy stałym podawaniu próbki, przez co zostanie zminimalizowane ryzyko obniżenia temperatury konwersji oraz spalin wylotowych (zbyt niska temperatura spalin może powodować osadzanie się metali ciężkich na powierzchniach instalacji).

5.4.2. Etap 2 – Analiza wymywalności

Do wykonania analizy wymywalności został wykorzystany popiół dennym wytworzony podczas pierwszego etapu badań retencji metali ciężkich (Rozdział 5.4.1). Rys. 5.62 przedstawia wartości współczynnika retencji (R) metali ciężkich w popiele dennym po wymywaniu dla próbek pochodzących z termicznej konwersji ASR z haloizytem. Podczas badań wymywalności dla stosunku L/S = 2 l/kg zanotowano retencję metali ciężkich dla Zn (2 % i 4 % H), Pb (2 %, 4 % i 8 % H), Co (2 %, 4 % i 8 % H), Mn (2 %, 4 % i 8 % H) oraz V (2 % i 8 % H). Wzrost dawki haloizytu jest najbardziej korzystny w przypadku Pb. Dla Zn retencja następuje tylko przy 2 % i 4 % haloizytu z tendencją spadkową dla zwiększania ilości dodatku. W przypadku Co, Mn i V tendencja zatrzymania metali ciężkich w popiele dennym

podczas analizy wymywalności jest niejednoznaczna. Podczas analizy Hg zanotowano wartości mniejsze niż 0,01 mg/kg dla wszystkich analizowanych próbek.

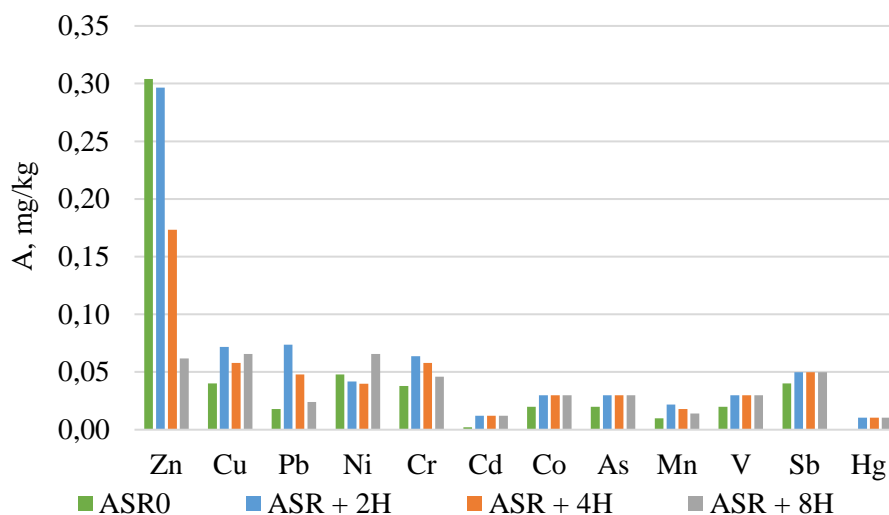


Rys. 5.62 Współczynnik retencji (R) metali ciężkich w popiele dennym po wymywaniu dla próbek z dodatkiem haloizytu (H)

Analizując ilość składników wymytych podczas analizy (Rys. 5.63) można zauważyć, że metalem ciężkim, którego ilość jest największa w odcieku jest Zn. Jego ilość maleje wraz z zastosowaniem haloizytu ($ASR_0 > ASR+2H > ASR+4H > ASR+8H$). Dodatkowo tendencja spadkowa występuje w przypadku Ni, gdzie 2 % i 4 % dodatek haloizytu powoduje zmniejszenie ilości wymytego pierwiastka. Natomiast zwiększenie ilości haloizytu do 8 % powoduje gwałtowny wzrost wymycia Ni. Dla pozostałych analizowanych metali ciężkich zastosowanie haloizytu zwiększa ilość składnika wymytego ($ASR_0 < ASR+H$ w przypadku wszystkich dawek dodatku). Dodatkowo dla próbki ASR_0 nie zanotowano Cd i Hg jako składnika wymytego podczas przeprowadzanej analizy.

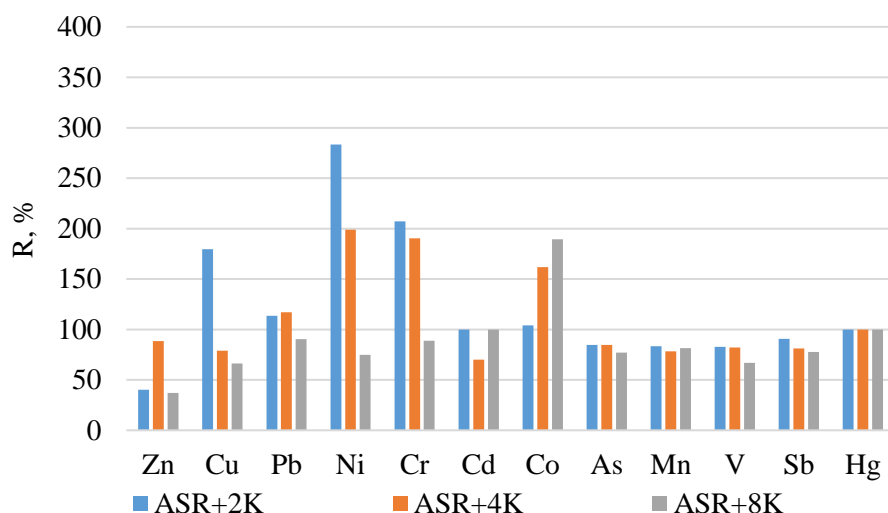
Zgodnie z Tab. 2.9 istnieją dopuszczalne graniczne wartości wymywania [189-190]. Porównując wartości zawarte w tej tabeli z wynikami otrzymanymi podczas wykonanej analizy wymywalności, w przypadku analizowanych metali ciężkich, nie został przekroczony poziom dopuszczalny dla Zn, Cu, Pb, Ni, Cr, Cd, As. Otrzymane wartości dla ASR_0 stanowią odpowiednio dla Zn 15 %, Cu 4 %, Pb 9 %, Ni 24 %, Cr 32 %, Cd 7 %, As 20 % i Hg 11 % wartości dopuszczalnej. W przypadku Sb przekroczenie jest dwukrotne ($ASR_0 = 0,04$ mg/kg). Ilość wymytego Hg dla próbki ASR_0 nie przekracza wartości dopuszczalnej (0,00032 mg/kg). Ilość dodatku haloizytu nie pozwala na jednoznaczne określenie tendencji dla wszystkich analizowanych metali ciężkich podczas testu wymywalności. Dla Zn zwiększenie ilości dodatku powoduje zmniejszenie ilości składnika wymytego z 15 % do 3% wartości dopuszczalnej. Dodatek haloizytu zwiększa ilość wymytego Sb (z 2 do 2,5 krotnej wartości

dopuszczalnej). Dodatkowo następuje ponad 3,5-krotne zwiększenie ilości wymytego Hg (dla wszystkich badanych dawek haloizytu wartość bliska 0,011 mg/kg).



Rys. 5.63 Ilość składników wymytych (A) dla próbek z dodatkiem haloizytu (H)

Rys. 5.64 przedstawia wartości współczynnika retencji (R) metali ciężkich w popiele dennym po wymywaniu dla próbek pochodzących z termicznej konwersji ASR z kaolinem. Podczas badań wymywalności dla stosunku L/S = 2 l/kg zanotowano retencję metali ciężkich dla Cu (2 % K), Pb (2 % i 4 % K), Ni (2 % i 4 % K), Cr (2 % i 4 % K) oraz Co (2 %, 4 % i 8 % K). Dla większości badanych metali ciężkich retencja przybiera tendencję spadkową wraz ze wzrostem ilości kaolinu (Cu, Ni, Cr, As, V, Sb). W przypadku Zn, Pb, Cd, Mn tendencja zatrzymania metali ciężkich w popiele dennym podczas analizy wymywalności jest niejednoznaczna. Podczas analizy Hg zanotowano wartości mniejsze niż 0,01 mg/kg dla wszystkich analizowanych próbek.

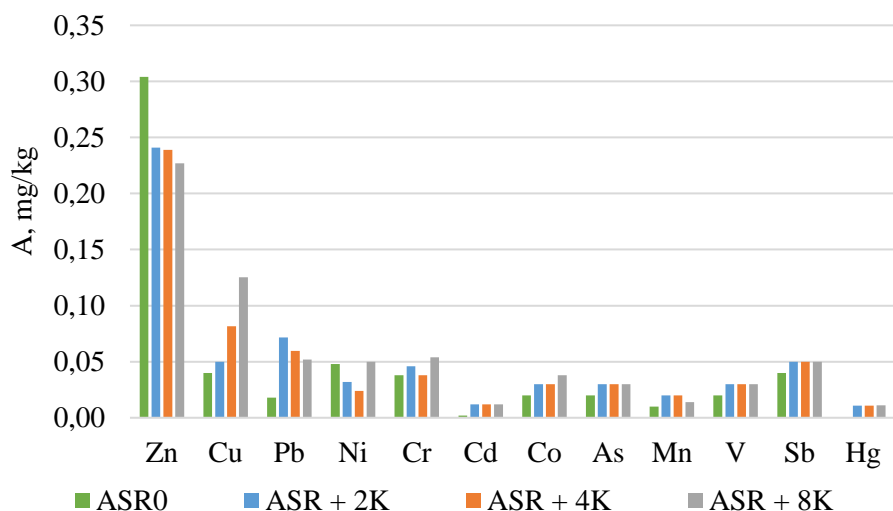


Rys. 5.64 Współczynnik retencji (R) metali ciężkich w popiele dennym po wymywaniu dla próbek z dodatkiem kaolinu (K)

Analizując ilość składników wymytych podczas analizy (Rys. 5.65) można zauważyć, że metalem ciężkim, którego ilość jest największa w odcieku jest Zn. Jego ilość maleje wraz z zastosowaniem haloizytu ($ASR0 > ASR+2K > ASR+4K > ASR+8K$). Dodatkowo tendencja spadkowa występuje w przypadku Ni gdzie 2% i 4% dodatek haloizytu powoduje zmniejszenie ilości wymytego pierwiastka. Zwiększenie ilości kaolinu do 8% zwiększa ilość wymytego Ni do wartości większej niż dla próbki bez dodatku ($ASR0$). Dla pozostałych analizowanych metali ciężkich zastosowanie kaolinu zwiększa ilość składnika wymytego ($ASR0 < ASR+H$ w przypadku wszystkich dawek dodatku). W przypadku Cu można zauważyć znaczący wzrost ilości wymytego składnika wraz z ilością kaolinu. W odcieku zawartość Cd oznaczono na poziomie mniejszym niż $0,001 \text{ mg/dm}^3$, Ar i V mniejsze niż $0,01 \text{ mg/dm}^3$ oraz Sb mniejsze niż $0,02 \text{ mg/dm}^3$ dla wszystkich próbek z dodatkiem kaolinu.

Porównując wartości zawarte w Tab. 2.9 z otrzymanymi podczas wykonanej analizy wymywalności w przypadku analizowanych metali ciężkich nie został przekroczony poziom dopuszczalny dla Zn, Cu, Pb, Ni, Cr, Cd, As. Ilość dodatku kaolinu nie pozwala na jednoznaczne określenie tendencji dla wszystkich analizowanych metali ciężkich podczas testu wymywalności. Dla Zn zwiększenie ilości dodatku powoduje zmniejszenie ilości składnika wymytego z 15% na 11% wartości dopuszczalnej. Dodatek kaolinu zwiększa ilość wymytego Cu z 4% do 14% wartości dopuszczalnej, dla Cd z 7% na 40%. Sb zachowuje się w ten sam sposób jak w przypadku haloizytu (zwiększenie ilości wymytego składnika z 2 do blisko 2,5 krotności wartości dopuszczalnej wraz z zastosowaniem dodatku). W przypadku Hg następuje wzrost ilości wymytego składnika wraz z zwiększeniem ilości kaolinu do ponad

3,6 krotności wartości dopuszczalnej (dla ASR0 0,00032mg/kg oraz dla ASR z dodatkiem kaolinu blisko 0,01 mg/kg).



Rys. 5.65 Ilość składników wymytych (A) dla próbek z dodatkiem kaolinu (K)

Porównując działanie obu analizowanych dodatków można zauważyć, że zarówno haloizyt jak i kaolin powodują zmniejszenie ilości wymytego Zn. Haloizyt zmniejsza wartość wymytego Zn do wartości bliskiej 0,29 mg/kg dla 2 % haloizytu, 0,17 mg/kg dla 4 % haloizytu oraz do 0,06 mg/kg dla 8 % haloizytu. Natomiast kaolin zmniejsza ilość wymytego Zn do wartości zawierającej się w przedziale od 0,23 – 0,24 mg/kg. Podobna tendencja występuje w przypadku Ni, gdzie haloizyt i kaolin zmniejszają ilość wymytego metalu ciężkiego wraz z rosnącą ilością dodatku (dla 2 % i 4 %) oraz zwiększają dla 8 % dodatku. W przypadku obydwóch dodatków pozostałe metale ciężkie wykazują niejednorodną tendencję wraz ze wzrostem ilości haloizytu i kaolinu ze skłonnością do zwiększonej ilości wymytego składnika w przypadku zastosowania dodatku.

5.4.3. Wnioski

W badaniach wykorzystano próbki ASR z dodatkami (haloizyt oraz kaolin). Na podstawie uzyskanych wyników można wyciągnąć następujące wnioski:

- Haloizyt jest bardziej korzystny ze względu na retencję metali ciężkich w popiele dennym podczas termicznej konwersji badanego ASR.
- 2 % dodatku haloizytu jest wystarczająca, aby zaabsorbować sześć metali ciężkich (Zn, Pb, Ni, Cr, Co, V), 4 % siedem (Zn, Pb, Ni, Cr, Co, As, V) oraz 8 % trzech (Pb, Co, V).
- W przypadku spalin najbardziej korzystne jest dawkowanie 8 % haloizytu, które powoduje brak zatrzymania metali ciężkich w spalinach dla siedmiu z analizowanych

metali ciężkich (Zn, Cu, Pb, Ni, Cd, As, Mn). 2 % i 4 % dodatek haloizytu powoduje osiągnięcie najmniejszych wartości zawartości metali ciężkich w spalinach jednego metalu ciężkiego (odpowiednio Hg oraz Sb).

- Analizując kaolin, nie zauważono retencji metali w popiele dennym.
- Dla spalin można zaobserwować, że 8% dodatek kaolinu jest najkorzystniejszy (Zn, Cu, Pb, Ni, Cr, Cd, As, Mn).
- W celu jednoznacznego określenia zachowania metali ciężkich podczas konwersji ASR z dodatkami (haloizyt i kaolin) należy dodatkowo przeanalizować zawartość metali ciężkich w popiele lotnym (wykonanie bilansu metali ciężkich). Dodatkowo należy wykonać badania przy stałym podawaniu próbki, przez co zostanie zminimalizowane ryzyko obniżenia temperatury konwersji oraz spalin wylotowych (zbyt niska temperatura spalin może powodować osadzanie się metali ciężkich na powierzchniach instalacji).
- Haloizyt i kaolin powodują zmniejszenie ilości wymytego Zn. Haloizyt zmniejsza wartość wymytego Zn do wartości bliskiej 0,29 mg/kg dla 2 % haloizytu, 0,17 mg/kg dla 4 % haloizytu oraz do 0,06 mg/kg dla 8 % haloizytu. Natomiast kaolin zmniejsza ilość wymytego Zn do wartości zawierającej się w przedziale od 0,23 – 0,24 mg/kg.
- Dla obu dodatków zaobserwowano zmniejszenie ilości wymytego składnika w przypadku Ni, gdzie haloizyt i kaolin zmniejszają ilość wymytego metalu ciężkiego wraz ze wzrastającą ilością dodatku (dla 2 % i 4 %) oraz zwiększają dla 8 % dodatku.
- W przypadku obydwóch badanych dodatków pozostałe metale ciężkie posiadają niejednorodną tendencję wraz ze wzrostem ilości haloizytu i kaolinu ze skłonnością do zwiększonej ilości wymytego składnika w przypadku zastosowania dodatku.
- Porównując wartości dopuszczalne zawarte w Tab. 2.9 z otrzymanymi podczas wykonanego testu wymywalności w przypadku analizowanych metali ciężkich nie został przekroczony krytyczny poziom dla Zn, Cu, Pb, Ni, Cr, Cd, As.
- Na podstawie przeprowadzonej analizy retencji metali ciężkich zaleca się stosowanie 2 % dodatku haloizytu podczas termicznej konwersji ASR w celu uzyskania najkorzystniejszych parametrów pod względem zawartości metali ciężkich.

6. WNIOSKI KOŃCOWE

Przeprowadzone badania eksperymentalne oraz analiza otrzymanych wyników potwierdziły postawione w pracy tezy (Rozdział 3.3) mówiące o zastosowaniu glinokrzemianowych dodatków paliwowych (haloizyt i kaolin) w celu eliminacji problemów eksploatacyjnych i środowiskowych podczas termicznej konwersji paliw stałych niskiej jakości. Do najważniejszych wniosków z przeprowadzonych badań można zaliczyć:

- Dodanie haloizytu (dodatku glinokrzemianowego) w udziale masowym 2-4 % nie wpływa negatywnie na rozkład wielkości cząstek wewnątrz peletów.
- Przeprowadzono badania obrazują, że dodanie haloizytu do paliw może nieznacznie zarówno pozytywnie jak i negatywnie wpływać na wartość wytrzymałości mechanicznej peletów, jest to kwestia indywidualna każdego materiału wsadowego (np. biomasy) do procesu peletyzacji; wpływ ten może być spowodowany zawartością wilgoci, która ma znaczenie dla hydrofilowego materiału jakim jest haloizyt.
- Podawanie dodatków paliwowych do kotła poprzez ich dostarczenie już na etapie przygotowania paliwa podczas procesu peletyzacji jest najkorzystniejszą metodą modyfikacji paliwa w celu optymalizacji procesu spalania, ponieważ nie powoduje znacznych zmian w peletach oraz problemów w procesie ich produkcji.
- Zaobserwowano wzrost temperatury związany z przemianą dodatków glinokrzemianowych w metakaolin wraz ze wzrostem ilości dodatku w mieszaninach dodatek/KCl (dla haloizytu: $SR_{0.5} < SR_{1.0} < SR_{2.0} < 100\%$ haloizyt, dla kaolinu: $SR_{0.5} < SR_{1.0} < SR_{2.0} < 100\%$ kaolin).
- Wraz ze wzrostem ilości dodatku w mieszaninach dodatek/KCl proces odparowania zachodzi w mniejszym zakresie temperatur (haloizyt: $SR_{1.0} \Delta t = 262,6 \text{ } ^\circ\text{C}$ i $SR_{2.0} \Delta t = 231,8 \text{ } ^\circ\text{C}$; kaolin: $SR_{1.0} \Delta t = 278,4 \text{ } ^\circ\text{C}$ i $SR_{2.0} \Delta t = 151,6 \text{ } ^\circ\text{C}$).
- Glinokrzemianowe dodatki paliwowe mają pozytywny wpływ na zachowanie KCl w procesie spalania. Dla tych samych temperatur ($600 \text{ } ^\circ\text{C}$, $800 \text{ } ^\circ\text{C}$ oraz $1100 \text{ } ^\circ\text{C}$) można zaobserwować spadek zawartości Cl w pozostałości po prażeniu wraz ze wzrostem ilości dodatku ($SR_{2.0} < SR_{1.0} < SR_{0.5}$). Dodatkowo w próbkach odnotowano znaczne ilości K, Si, Al i O. Powyższe może świadczyć o powstawaniu $KAlSiO_4$ lub $KAlSi_2O_6$, dla których temperatury topnienia są odpowiednio wyższe niż $1600 \text{ } ^\circ\text{C}$ i $1500 \text{ } ^\circ\text{C}$.

- Haloizyt obniża zawartość chloru w popiele dennym (z 40,16 % do 16,55 % zawartości chloru w próbce początkowej) oraz próbce z sondy depozytowej (z 0,28 % do 0,04 % zawartości chloru w próbce początkowej).
- Haloizyt jest bardziej korzystny od kaolinu pod względem retencji metali ciężkich w popiele dennym podczas termicznej konwersji badanego ASR.
- 2 % dodatku haloizytu jest wystarczająca, aby zaabsorbować sześć metali ciężkich (Zn, Pb, Ni, Cr, Co, V), 4 % siedem (Zn, Pb, Ni, Cr, Co, As, V) oraz 8 % trzech (Pb, Co, V).
- W przypadku spalin najbardziej korzystne jest dawkowanie 8 % haloizytu, które powoduje brak zatrzymania metali ciężkich w spalinach dla siedmiu z analizowanych metali ciężkich (Zn, Cu, Pb, Ni, Cd, As, Mn). 2 % i 4 % dodatek haloizytu powoduje osiągnięcie najmniejszych wartości zawartości metali ciężkich w spalinach jednego metalu ciężkiego (odpowiednio Hg oraz Sb).
- Analizując kaolin, nie zauważono retencji metali w popiele dennym.
- W spalinach, można zaobserwować, że 8% dodatek kaolinu jest najkorzystniejszy (Zn, Cu, Pb, Ni, Cr, Cd, As, Mn).
- Porównując wartości dopuszczalne zawarte w Tab. 2.9 z otrzymanymi podczas wykonanej analizy wymywalności w przypadku analizowanych metali ciężkich nie został przekroczony poziom dopuszczalny dla Zn, Cu, Pb, Ni, Cr, Cd, As.
- Na podstawie przeprowadzonej analizy retencji metali ciężkich zaleca się stosowanie 2 % dodatku haloizytu podczas termicznej konwersji ASR w celu uzyskania najkorzystniejszych parametrów pod względem zawartości metali ciężkich.

Biorąc pod uwagę powyższe, należy rozważyć dalsze badania eksperymentalne dotyczące wpływu glinokrzemianowych dodatków paliwowych na KCl oraz retencję metali ciężkich. Poniżej przedstawiono propozycję dalszych prac:

- Wykonanie bilansu chloru dla mieszanin dodatek paliwowy/KCl podczas konwersji termicznej (zawartość chloru w popiele dennym, na sondzie osadczej, popiele lotnym oraz w spalinach). Dodatkowo niezbędne są dalsze badania popiołu w celu dokładnego określenia rodzaju substancji powstających w wyniku konwersji termicznej oraz ich temperatur topnienia.
- Analiza zawartość metali ciężkich w popiele lotnym, dennym oraz spalinach podczas termicznej konwersji ASR (wykonanie bilansu metali ciężkich). Dodatkowo należy wykonać badania przy stałym, ciągłym podawaniu próbki, przez co zostanie

zminimalizowane ryzyko obniżenia temperatury konwersji oraz spalin wylotowych (zbyt niska temperatura spalin może powodować osadzanie się metali ciężkich na powierzchniach instalacji).

SPIS TABEL

Tab. 2.1	Rozkład wielkości cząstek wewnątrz peletu drzewnego dla zastosowań przemysłowych [46]	27
Tab. 2.2	Przegląd literaturowy badań spalania paliw metodą TGA	30
Tab. 2.3	Parametry haloizytu oraz kaolinu [92]	42
Tab. 2.4	Wpływ temperatury na materiały w typie kaolinu [101].....	43
Tab. 2.5	Klasyfikacja stałych paliw wtórnych [116-119].....	48
Tab. 2.6	Metody pojedynczej ekstrakcji [174-180].....	56
Tab. 2.7	Metody wielokrotnej ekstrakcji [181-183].....	57
Tab. 2.8	Metody przepływowe [184-188]	57
Tab. 2.9	Dopuszczalne graniczne wartości wymywania [189-190].....	58
Tab. 4.1	Wyniki analizy paliw zastosowanych podczas badań rozkładu wielkości cząstek wewnątrz peletów oraz wpływu zawartości wilgoci przed peletyzacją na produkt końcowy (r - stan roboczy; d - stan suchy).....	62
Tab. 4.2	Parametry techniczne pececiarki WKL - 230B.....	66
Tab. 4.3	Własności paliw użytych podczas badań termogravimetrycznych.....	69
Tab. 4.4	Skład tlenkowy haloizytu wykorzystanego w badaniach	72
Tab. 4.5	Wyniki analizy tlenkowej kaolinu użytego podczas badań z KCl	76
Tab. 4.6	Stosunki stechiometryczne dla mieszanek H/KCl.....	78
Tab. 4.7	Stosunki stechiometryczne dla mieszanek K/KCl.....	78
Tab. 4.8	Własności paliwa użytego w badaniach retencji metali ciężkich.....	85
Tab. 4.9	Wyniki analizy tlenkowej popiołu ze spopielenia ASR0	86
Tab. 4.10	Zawartość metali ciężkich dla ASR0, H i K.....	87
Tab. 5.1	Zawartość wilgoci (W) w próbkach dostarczonych do badań.....	94
Tab. 5.2	Zawartość wilgoci po nawilżeniu a przed peletyzacją (I i II oznaczają różne zawartości wilgoci).....	95
Tab. 5.3	Podstawowe parametry spalania próbek poddanych analizie termogravimetrycznej	110
Tab. 5.4	Energia aktywacji (E_a) oraz współczynnik korelacji (R^2) dla badanych paliw (I - odparowanie, II - przyrost masy związany z utlenianiem, III - rozkład termiczny i spalanie, IV - wypalenie - Rys. 2.1) wyznaczone zgodnie z metodą Kissingera	114
Tab. 5.5	Energia aktywacji (E_a) oraz współczynnik korelacji (R^2) dla badanych paliw (I - odparowanie, II - przyrost masy związany z utlenianiem, III - rozkład termiczny i spalanie, IV - wypalenie - Rys. 2.1) wyznaczone zgodnie z metodą Ozawy	115
Tab. 5.6	Zawartość wilgoci w badanych próbkach H, K oraz mieszankach dodatek/KCl wyznaczona w temperaturze 600°C.....	127
Tab. 5.7	Pozostałości po prażeniu.....	133
Tab. 5.8	Wyniki EDS dla próbek (związane z Rys. 5.33, Rys. 5.35, Rys. 5.39 oraz Rys. 5.44).....	148
Tab. 5.9	Główne parametry PKB (pyłowej komory badawczej) oraz wyniki skłonności do osadzania popiołu dla mieszaniny H/KCl	153

SPIS ILUSTRACJI

Rys. 1.1	Schemat gospodarki liniowej [3-8]	15
Rys. 1.2	Porównanie gospodarki liniowej z gospodarką o obiegu zamkniętym (na podstawie [6])	16
Rys. 1.3	Schemat idei gospodarki o obiegu zamkniętym [3-8].....	17
Rys. 1.4	Schemat stosowany przy podejmowaniu decyzji o uznaniu odpadu za produkt uboczny [11].....	19
Rys. 1.5	Schemat uznania substancji / przedmiotu za produkt uboczny [11]	20
Rys. 1.6	Uproszczony schemat zanieczyszczeń powstających podczas spalania paliw stałych	21
Rys. 1.7	Uproszczony schemat powstawania zanieczyszczeń gazowych podczas spalania paliw stałych [24]	23
Rys. 2.1	Schemat krzywych TG oraz DTG (T_i - temperatura zapłonu, T_p - temperatura maksymalnego piku, T_f - temperatura wypalenia, I - odparowanie, II - przyrost masy związany z utlenianiem, III - rozkład termiczny i spalanie, IV - wypalenie) 36	
Rys. 4.1	Próbki wykorzystane podczas badań rozkładu wielkości cząstek wewnątrz peletów (a – BZ0, b – DM0, c – DS0, d – SP-K0, e - BZ2, f – DM4, g – DS4, h – SP-K4); 0 – bez haloizytu, 2 lub 4 – 2% lub 4% haloizytu.....	63
Rys. 4.2	Próbki wykorzystane podczas badań wpływu zawartości wilgoci przed peletyzacją na produkt końcowy; (a) – BZ0, (b) – DM0, (c) – DS0, (d) – SP-K0, (e) - BZ2, (f) – DM4, (g) – DS4, (h) – SP - K4; 0 – bez haloizytu, 2 lub 4 – 2% lub 4% haloizytu 65	
Rys. 4.3	Próbka haloizytu użyta podczas badań wpływu zawartości wilgoci przed peletyzacją na produkt końcowy	66
Rys. 4.4	Pełeciarka WKL - 230B [196].....	66
Rys. 4.5	Wykres Rosina Rammlera rozkładu granulometrycznego badanych próbek po wstępnym zmieleniu (H - haloizyt, DS - słoma zbożowa (z obszaru Niemiec), BZ - pelety zielne, DM – miscantus)	70
Rys. 4.6	Próbki biomasowe użyte do badań; (a), (b), (c) w postaci dostarczonej (przed zmieleniem) oraz (d), (e), (f) po dwukrotnym zmieleniu	71
Rys. 4.7	Próbka węgla użyta do badań termogravimetrycznych.....	71
Rys. 4.8	Próbka haloizytu użyta do badań termogravimetrycznych.....	72
Rys. 4.9	Analizator TG/DSC SETARAM LABSYS™ [205].....	73
Rys. 4.10	Schemat procedury nagrzewania podczas badań termogravimetrycznych wpływu dodatków paliwowych na paliwa biomasowe	74
Rys. 4.11	(a) próbka haloizytu oraz (b) próbka kaolinu – wygląd minerałów (glinokrzemianów) użytych w badaniach interakcji dodatków paliwowych z KCl 76	
Rys. 4.12	Wykres Rosina Rammlera rozkładu granulometrycznego badanych próbek (KCl - chlorek potasu, H - haloizyt, K - kaolin)	77
Rys. 4.13	Schemat procedury nagrzewania podczas badań termogravimetrycznych – analiza wpływu dodatków glinokrzemianowych na KCl	79
Rys. 4.14	Piec laboratoryjny Czylok FCF 22HM [206].....	80
Rys. 4.15	Schemat Pyłowej Komory Badawczej (PKB) [30]	82
Rys. 4.16	Samochody sprasowane przy pomocy prasy hydraulicznej	84
Rys. 4.17	Próbka ASR0 użyta do badań.....	85

Rys. 4.18	Wykres Rosina Rammlera rozkładu granulometrycznego próbki ASR0	87
Rys. 4.19	Schemat pieca rurowego	89
Rys. 5.1	Rozkład wielkości cząstek wewnątrz peletów	92
Rys. 5.2	Rozkład wielkości cząstek dla próbek przed peletyzacją	93
Rys. 5.3	Produkt końcowy po procesie peletyzacji; (a) – BZ0 I, (b) – BZ0 II, (c) - BZ2 I, (d) - BZ2 II, (e) – DM0 I, (f) - DM0 II, (g) – DM4 I, (h) - DM4 II, (i) – DS0 I, (j) – DS0 II, (k) – DS4 I, (l) – DS4 II, (m) – SP- K0 I, (n) – SP-K0 II, (o) – SP-K4 I, (p) – SP-K4 II) (I i II oznaczają różne zawartości wilgoci zgodnie z Tab. 5.2; 0, 2, 4 – zawartość procentowa haloizytu).....	96
Rys. 5.4	Matryca pelecarki wraz z rolką; (a) – zbyt duża wilgotność, (b) – za mała wilgotność).....	97
Rys. 5.5	Wytrzymałość mechaniczna peletów (DU) (I i II wskazują różne zawartości wilgoci zgodnie z Tab. 5.2).....	97
Rys. 5.6	Krzywe DTG dla (a) paliw bez dodatku oraz (b) paliw z haloizytem dla szybkości nagrzewania $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	101
Rys. 5.7	Krzywe DSC dla (a) paliw bez dodatku oraz (b) paliw z haloizytem dla szybkości nagrzewania $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	102
Rys. 5.8	Krzywe TG dla (a) paliw bez dodatku oraz (b) paliw z haloizytem dla szybkości nagrzewania $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	103
Rys. 5.9	Krzywe TG dla próbki DM (a) bez dodatku haloizytu oraz (b) z haloizytem dla różnych szybkości nagrzewania 5, 10, 15, 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$	105
Rys. 5.10	Krzywe DTG dla próbek (a) WS, (b) DS0 oraz (c) DS4 dla różnych szybkości nagrzewania 5, 10, 15, 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$	107
Rys. 5.11	Krzywe DSC dla próbek (a) WS, (b) DS0 oraz (c) DS4 dla różnych szybkości nagrzewania 5, 10, 15, 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$	108
Rys. 5.12	Energia aktywacji dla paliw (a) bez dodatków oraz (b) z haloizytem obliczona przy pomocy metody Kissingera.....	112
Rys. 5.13	Energia aktywacji dla paliw (a) bez dodatków oraz (b) z haloizytem obliczona przy pomocy metody Ozawy	113
Rys. 5.14	Analiza termiczna próbki KCl	118
Rys. 5.15	Analiza termiczna próbki H	119
Rys. 5.16	Analiza termiczna próbki K	119
Rys. 5.17	Analiza termiczna mieszanki H/KCl - SR _{0.5}	120
Rys. 5.18	Analiza termiczna mieszanki K/KCl - SR _{0.5}	121
Rys. 5.19	Analiza termiczna mieszanki H/KCl - SR _{1.0}	121
Rys. 5.20	Analiza termiczna mieszanki K/KCl - SR _{1.0}	122
Rys. 5.21	Analiza termiczna mieszanki H/KCl - SR _{2.0}	122
Rys. 5.22	Analiza termiczna mieszanki K/KCl - SR _{2.0}	123
Rys. 5.23	Temperatury transformacji do postaci metakaolinu.....	124
Rys. 5.24	Temperatura topnienia dla badanych próbek	125
Rys. 5.25	Temperatura procesu nagrzewania pieca odpowiadająca zakończeniu procesu odparowania dla badanych próbek dodatków z KCl	125
Rys. 5.26	Próbki H oraz K w temperaturze otoczenia oraz po wyprażaniu w temperaturach 600 $^\circ\text{C}$ oraz 1100 $^\circ\text{C}$	128
Rys. 5.27	Próbki H/KCl po wyprażaniu w temperaturach 600 $^\circ\text{C}$, 800 $^\circ\text{C}$ oraz 1100 $^\circ\text{C}$	129
Rys. 5.28	Próbki H/KCl po wyprażaniu w temperaturach 600 $^\circ\text{C}$, 800 $^\circ\text{C}$ oraz 1100 $^\circ\text{C}$	130
Rys. 5.29	Próbki H/KCl oraz K/KCl po wyprażaniu w temperaturze 1100 $^\circ\text{C}$	131

Rys. 5.30 Ilość substancji odparowanej (Δg) oraz pozostałość po termicznym przekształceniu przeliczona na substancję suchą (Δm^d) dla H i K.....	133
Rys. 5.31 Ilość substancji odparowanej (Δg) oraz pozostałość po termicznym przekształceniu przeliczona na substancję suchą (Δm^d) dla H/KCl.....	135
Rys. 5.32 Ilość substancji odparowanej (Δg) oraz pozostałość po termicznym przekształceniu przeliczona na substancję suchą (Δm^d) dla K/KCl.....	136
Rys. 5.33 Zdjęcie SEM dla KCl w temperaturze otoczenia (25 °C) (powierzchnia, skala 100 μm , powiększenie 200x).....	137
Rys. 5.34 (a) Zdjęcie SEM oraz (b) widmo EDS dla KCl w temperaturze otoczenia (25 °C) (punkt, skala 500 μm , powiększenie 100x).....	137
Rys. 5.35 Zdjęcia SEM dla H oraz K (powierzchnia, skala 100 μm , powiększenie 200x).....	139
Rys. 5.36 (a) Zdjęcie SEM oraz (b) widmo EDS dla H w temperaturze 600 °C (punkt, skala 10 μm , powiększenie 5000x).....	140
Rys. 5.37 (a) Zdjęcie SEM oraz (b) widmo EDS dla H w temperaturze 1100 °C (punkt, skala 25 μm , powiększenie 2000x).....	140
Rys. 5.38 (a) Zdjęcie SEM oraz (b) widmo EDS dla K w temperaturze 1100 °C (punkt, skala 5 μm , powiększenie 10000x).....	140
Rys. 5.39 Zdjęcia SEM dla próbek H/KCl (powierzchnia, skala 100 μm , powiększenie 200x).....	142
Rys. 5.40 (a) Zdjęcie SEM oraz (b) widmo EDS dla H/KCl SR _{0.5} w temperaturze 600 °C (punkt, skala 250 μm , powiększenie 300x).....	143
Rys. 5.41 (a) Zdjęcie SEM oraz (b) widmo EDS dla H/KCl SR _{0.5} w temperaturze 600 °C (powierzchnia, skala 250 μm , powiększenie 300x).....	143
Rys. 5.42 (a) Zdjęcie SEM oraz (b) widmo EDS (dla obszaru 1) dla H/KCl SR _{1.0} w temperaturze 600 °C (powierzchnia, skala 250 μm , powiększenie 200x).....	143
Rys. 5.43 (a) Zdjęcie SEM oraz (b) widmo EDS (dla obszaru 1) dla H/KCl SR _{1.0} w temperaturze 800 °C (powierzchnia, skala 100 μm , powiększenie 500x).....	144
Rys. 5.44 Zdjęcia SEM dla próbek K/KCl (powierzchnia, skala 100 μm , powiększenie 200x).....	145
Rys. 5.45 (a) Zdjęcie SEM oraz (b) widmo EDS dla K/KCl SR _{0.5} w temperaturze 1100 °C (powierzchnia, skala 50 μm , powiększenie 1000x).....	146
Rys. 5.46 (a) Zdjęcie SEM oraz (b) widmo EDS dla K/KCl SR _{1.0} w temperaturze 1100 °C (powierzchnia, skala 50 μm , powiększenie 1000x).....	146
Rys. 5.47 (a) Zdjęcie SEM oraz (b) widmo EDS dla (dla obszaru 1) dla K/KCl SR _{2.0} w temperaturze 600 °C (powierzchnia, skala 25 μm , powiększenie 2000x).....	146
Rys. 5.48 (a) Zdjęcie SEM oraz (b) widmo EDS dla (dla obszaru 1) dla K/KCl SR _{2.0} w temperaturze 800 °C (powierzchnia, skala 250 μm , powiększenie 200x).....	147
Rys. 5.49 (a) Zdjęcie SEM oraz (b) widmo EDS dla (dla obszaru 1) dla K/KCl SR _{2.0} w temperaturze 1100 °C (powierzchnia, skala 250 μm , powiększenie 200x).....	147
Rys. 5.50 Zdjęcie sondy z osadem H/KCl.....	150
Rys. 5.51 Próbkę popiołu dennego.....	151
Rys. 5.52 Masy próbek z sondy depozytywnej i popiołu dennego oraz LOI (strata prażenia wyznaczona w temperaturze 815 °C).....	152
Rys. 5.32 Zawartość chloru w badanych próbkach.....	154
Rys. 5.54 Zawartość metali ciężkich w popiele dennym dla próbek z dodatkiem haloizytu (H).....	157

Rys. 5.55 Współczynnik retencji (R) metali ciężkich w popiele dennym dla próbek z dodatkiem haloizytu (H).....	158
Rys. 5.56 Zawartość metali ciężkich w spalinach dla próbek z dodatkiem haloizytu (H)	159
Rys. 5.57 Współczynnik retencji (R) metali ciężkich w spalinach dla próbek z dodatkiem haloizytu (H)	160
Rys. 5.58 Zawartość metali ciężkich w popiele dennym dla próbek z dodatkiem kaolinu (K)	161
Rys. 5.59 Współczynnik retencji (R) metali ciężkich w popiele dennym dla próbek z dodatkiem kaolinu (K)	161
Rys. 5.60 Zawartość metali ciężkich w spalinach dla próbek z dodatkiem kaolinu (K)	163
Rys. 5.61 Współczynnik retencji (R) metali ciężkich w spalinach dla próbek z dodatkiem kaolinu (K)	163
Rys. 5.62 Współczynnik retencji (R) metali ciężkich w popiele dennym po wymywaniu dla próbek z dodatkiem haloizytu (H)	165
Rys. 5.63 Ilość składników wymytych (A) dla próbek z dodatkiem haloizytu (H).....	166
Rys. 5.64 Współczynnik retencji (R) metali ciężkich w popiele dennym po wymywaniu dla próbek z dodatkiem kaolinu (K)	167
Rys. 5.65 Ilość składników wymytych (A) dla próbek z dodatkiem kaolinu (K).....	168

LITERATURA

1. Dz.U. 2013 poz. 21 - Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach.
2. KOMUNIKAT KOMISJI RADY I PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO w sprawie Komunikat wyjaśniający dotyczący odpadów i produktów ubocznych. Bruksela 21.02.2007 KOM(2007) 59.
3. ZĘBEK E.: Zasady gospodarki odpadami w ujęciu prawnym i środowiskowym. Uniwersytet Warmińsko-Mazurski. Wydział Prawa i Administracji, 2018 (ISBN: 978-83-65992-11-6).
4. UPADHAYAY S., ALQASSIMI O.: Transition from Linear to Circular Economy. Westcliff International Journal of Applied Research, 2018, Vol. 2, No. 2 (DOI: 10.47670/wuwijar201822OASU).
5. SARIATLI F.: Linear Economy versus Circular Economy: A comparative and analyzer study for Optimization of Economy for Sustainability. Visegrad Journal on Bioeconomy and Sustainable Development, 2017, 6.1: 31-34 (DOI: 10.1515/vjbsd-2017-0005).
6. JASTRZĘBSKA E.: Gospodarka o obiegu zamkniętym – nowa idea czy stare podejście? Dobre praktyki społecznie odpowiedzialnych przedsiębiorstw. Prace Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu, 2017, 491: 220-234 (DOI: 10.15611/pn.2017.491.21).
7. PRIYADARSHINI P., ABHILASH P. C.: Circular economy practices within energy and waste management sectors of India: A meta-analysis. Bioresource Technology, 2020, 304: 123018 (DOI: 10.1016/j.biortech.2020.123018).
8. PRIETO-SANDOVAL V., JACA C., ORMAZABAL M.: Towards a consensus on the circular economy. Journal of Cleaner Production, 2018, 179: 605-615 (DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.12.224).
9. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów oraz uchylająca niektóre dyrektywy (Tekst mający znaczenie dla EOG).
10. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/851 z dnia 30 maja 2018 r. zmieniająca dyrektywę 2008/98/WE w sprawie odpadów (Tekst mający znaczenie dla EOG).
11. Dz.U. 2020 poz. 10 - Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów.
12. LUTYŃSKI A., SZPYRKA J.: Zagospodarowanie drobnoziarnistych odpadów ze wzbogacania węgla kamiennego. Górnictwo i Geoinżynieria, 2010, 34: 155-164 (DOI: 10.1016/j.gin.2010.05.001).
13. BOROWSKI G.: Produkty odpadowe jako surowce wtórne. Inżynieria ekologiczna, 2009, 85-95.
14. KŁOJZY-KARCZMARCZYK B., MAZUREK J.: Propozycje rozszerzenia działań celem zagospodarowania materiałów odpadowych z górnictwa węgla kamiennego. Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, 2017.
15. HYCNAR J. J., BUGAJCZYK M.: Kierunki racjonalnego zagospodarowania drobnoziarnistych odpadów węglowych. Polityka Energetyczna, 2004, 7.spec.: 223-232.
16. WRÓBEL J., FRAŚ A., PRZYSTAŚ R., HYCNAR J., TORA B.: Uboczne produkty wzbogacania węgla źródłem paliw i kruszyw: gospodarka odpadami poprodukcyjnymi w kopalniach Południowego Koncernu Węglowego SA. Inżynieria Mineralna, 2017, 18.
17. ULIASZ-BOCHEŃCZYK A., MOKRZYCKI E.: Biomasa jako paliwo w energetyce. Rocznik Ochrona Środowiska, 2015, 17, 900--913.

18. VASSILEV S. V., BAXTER D., ANDERSEN L. K., VASSILEVA C. G.: An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 2010, 89.5, 913-933.
19. JENKINS B., BAXTER L. L., MILES JR T. R., MILES T. R.: Combustion properties of biomass. *Fuel processing technology*, 1998, 54.1-3, 17-46.
20. HERNANDEZ-ATONAL F. D., RYU C., SHARIFI V. N., SWITHENBANK J.: Combustion of refuse-derived fuel in a fluidised bed. *Chemical Engineering Science*, 2007, 62.1-2, 627-635.
21. DUAN F., LIU J., CHYANG C. S., HU C. H., TSO J.: Combustion behavior and pollutant emission characteristics of RDF (refuse derived fuel) and sawdust in a vortexing fluidized bed combustor. *Energy*, 2013, 57, 421-426.
22. KRUCZEK S.: *Kotły: konstrukcje i obliczenia*. Oficyna Wydaw. Politechniki Wrocławskiej, 2001, ISBN 83-7085-600-4.
23. Dz.U. 2018 poz. 680 - Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 marca 2018 r. w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów.
24. WIELGOSIŃSKI G.: *Termiczne przekształcanie odpadów*. Wydawnictwo „Nowa Energia”, 2020, ISBN 978-83-928582-5-6.
25. MARKOWSKI G.: Gospodarcze wykorzystanie popiołów po spaleniu węgla kamiennego i biomasy. *Eunomia–Rozwój Zrównoważony–Sustainable Development*, 2018, 2 (95), 71-80.
26. SZCZYGIELSKI T., MYSZKOWSKA A., ŚWIDERSKA-OSTAPIAK M.: *Ocena i wytyczne wykorzystania popiołów ze współspalania w budownictwie i rolnictwie*. Instytut Energetyki, Warszawa, 2010.
27. MIKUŁA J., ŁACH M., MIERZWIŃSKI D.: Sposoby zagospodarowania popiołów i żużli ze spalarni odpadów. *Inżynieria Ekologiczna*, 2017, 18.3.
28. KRAUSE H. H.: High temperature corrosion problems in waste incineration systems. *Journal of materials for energy systems*, 1986, 7.4, 322-332.
29. LEE S.-H., THEMELIS N. J., CASTALDI M. J.: High-temperature corrosion in waste-to-energy boilers. *Journal of thermal spray technology*, 2007, 16.1, 104-110.
30. GADEK W.: *Badania nad zastosowaniem haloizytu jako dodatku paliwowego do biomasy*. Rozprawa doktorska, Politechnika Śląska, 2019.
31. KALISZ S., GADEK W., WNOROWSKA J., MAJ I., CIUKAJ S., PLAZA P., MACK A., MAIER J.: Investigation of deposits formation in steam superheaters during combustion of halloysite doped biomass. *Papers of the 27th European Biomass Conference and Exhibition*, Portugal, 2019, 485-496.
32. WNOROWSKA J., GADEK W., KALISZ S.: Statistical Model for Prediction of Ash Fusion Temperatures from Additive Doped Biomass. *Energies*, 2020, 13.24: 6543.
33. WNOROWSKA J.; TYMOSZUK M.; KALISZ S.: Investigation on internal structure of pellets with halloysite additive and effect of moisture content before the pelletizing process. In: *E3S Web of Conferences*. EDP Sciences, 2019, 01015.
34. WNOROWSKA J.; TYMOSZUK M.; KALISZ S.: *Struktura wewnętrzna peletów z addytywem oraz wpływ zawartości wilgoci przed procesem peletowania na produkt końcowy*. Instal, 2018.
35. MANI S., TABIL L.G., SOKHANSANJ S.: Effects of compressive force, particle size and moisture content on mechanical properties of biomass pellets from grasses. *Biomass and bioenergy*, 2006, 30, 648-654.
36. GARCIA-MARAVAR A., RODRIGUEZ M. L., SERRANO-BERNARDO F., DIAZ L. F., ZAMORANO M.: Factors affecting the quality of pellets made from residual biomass of olive trees. *Fuel processing technology*, 2015, 129, 1-7.
37. TUMULURU J. S.: Pelleting of pine and switchgrass blends: Effect of process variables and blend ratio on the pellet quality and energy consumption. *Energies*, 2019, 12, 1198.

38. American Society of Agricultural and Biological Engineers (ASABE). Cubes, Pellets, and Crumbles—Definitions and Methods for Determining Density, Durability, and Moisture Content; Standards, S269.4; ASABE: St. Joseph, MI, USA, 2007.
39. GARCÍA R., GIL M. V., RUBIERA F., PEVIDA C.: Pelletization of wood and alternative residual biomass blends for producing industrial quality pellets. *Fuel*, 2019, 251, 739-753.
40. SHOJAEIARANI J., BAJWA D. S., BAJWA S. G.: Properties of Densified Solid Biofuels in Relation to Chemical Composition, Moisture Content, and Bulk Density of the Biomass. *BioResources*, 2019, 14, 4996-5015.
41. ARSHADI M., GREF R., GELADI P., DAHLQVIST S. A., LESTANDER T.: The influence of raw material characteristics on the industrial pelletizing process and pellet quality. *Fuel processing technology*, 2008, 89, 1442-1447.
42. MOSTAFA M. E., HU S., WANG Y., SU S., HU X., ELSAYED S. A., XIANG J.: The significance of pelletization operating conditions: An analysis of physical and mechanical characteristics as well as energy consumption of biomass pellets. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 105, 332-348.
43. JENSEN P. D., TEMMERMAN M., WESTBORG S.: Internal particle size distribution of biofuel pellets. *Fuel*, 2011, 90, 980-986.
44. EN ISO 17827 Solid biofuels - Determination of particle size distribution for uncompressed fuels.
45. EN ISO 17830 Solid biofuels – Particle size distribution of disintegrated pellets.
46. VERHOEST C., RYCKMANS Y.: Industrial wood pellets report. Laborelec, PellCert, and Inteleger Energy Europe, 2012.
47. SKREIBERG A., SKREIBERG Ø., SANDQUIST J., SØRUM L.: TGA and macro-TGA characterisation of biomass fuels and fuel mixtures. *Fuel*, 2011, 90, 2182–2197.
48. VÁRHEGYI G., SEBESTYÉN Z., CZÉGÉNY Z., LEZSOVITS F., KÖNCZÖL S.: Combustion kinetics of biomass materials in the kinetic regime. *Energy Fuels*, 2012, 26, 1323-1335.
49. SLOPIECKA K., BARTOCCI P., FANTOZZI F.: Thermogravimetric analysis and Kinetic study of poplar wood pyrolysis. Third International Conference on Applied Energy, 2011 - Perugia, Italy.
50. SAIT H. H., HUSSAIN A., ANI F. N., Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 2012, 118, 382-389.
51. LÓPEZ-GONZÁLEZ D., FERNANDEZ-LOPEZ M., VALVERDE J. L., SANCHEZ-SILVA L.: Thermogravimetric-mass spectrometric analysis on combustion of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 2013, 143, 562-574.
52. HUANG C. W., LI Y. H., XIAO K. L., LASEK J.: Cofiring characteristics of coal blended with torrefied Miscanthus biochar optimized with three Taguchi indexes. *Energy*, 2019, 172, 566-579.
53. MUREDDU M., DESSÌ F., ORSINI A., FERRARA F., PETTINAU A.: Air-and oxygen-blown characterization of coal and biomass by thermogravimetric analysis. *Fuel*, 2018, 212, 626-637.
54. NIU S., CHEN M., LI Y., XUE F.: Evaluation on the oxy-fuel combustion behavior of dried sewage sludge. *Fuel*, 2016, 178, 129-138.
55. ZHOU C., LIU G., WANG X., QI C.: Co-combustion of bituminous coal and biomass fuel blends: thermochemical characterization, potential utilization and environmental advantage. *Bioresource technology*, 2016, 218, 418-427.

56. WANG G., ZHANG J., SHAO J., LIU Z., ZHANG G., XU T., LIN H.: Thermal behavior and kinetic analysis of co-combustion of waste biomass/low rank coal blends. *Energy conversion and management*, 2016, 124, 414-426.
57. LIN Y., MA X., NING X., YU Z.: TGA-FTIR analysis of co-combustion characteristics of paper sludge and oil-palm solid wastes. *Energy conversion and management*, 2015, 89, 727-734.
58. MAGDZIARZ A., WERLE S.: Analysis of the combustion and pyrolysis of dried sewage sludge by TGA and MS. *Waste management*, 2014, 34(1), 174-179.
59. MAGDZIARZ A., WILK M.: Thermogravimetric study of biomass, sewage sludge and coal combustion. *Energy Conversion and Management*, 2013, 75, 425-430.
60. VAROL M., ATIMTAY A. T., BAY B., OLGUN H.: Investigation of co-combustion characteristics of low quality lignite coals and biomass with thermogravimetric analysis. *Thermochimica Acta*, 2010, 510(1-2), 195-201.
61. KOK M.V.: Temperature-controlled combustion and kinetics of different rank coal samples. *J Therm Anal Calorim*, 2005, 79, 175-180.
62. MA B., LI X., XU L., WANG K., WANG X.: Investigation on catalyzed combustion of high ash coal by thermogravimetric analysis. *Thermochim Acta*, 2006, 445, 19-22.
63. YANG Z., ZHANG S., LIU L., LI X., CHEN H., YANG H, WANG X.: Combustion behaviours of tobacco stem in a thermogravimetric analyzer and a pilot-scale fluidized bed reactor. *Bioresour Technol.*, 2012, 110, 595-602.
64. YAN Y.F., ZHANG Z.E., ZHANG L., ZHANG L.: Influence of coal properties on the co-combustion characteristics of low-grade coal and city mud. *Global NEST Journal.*, 2014, 20.
65. WANG C., ZHANG X., LIU Y., CHE D.: Pyrolysis and combustion characteristics of coals in oxyfuel combustion. *Appl Energy*, 2012, 97, 264-273.
66. WANG Y., HU J., RAN J., ZHANG L., PU G., TANG Q.: Experimental study on combustion and kinetic characteristics of mixed industrial sludge. *Proc CSEE*, 2007, 27, 44-50.
67. ZHANG Y., GUO Y., CHENG F., YAN K., CAO Y.: Investigation of combustion characteristics and kinetics of coal gangue with different feedstock properties by thermogravimetric analysis. *Thermochim Acta*, 2015, 614,137-148.
68. GAO Z., FANG L., ZHOU J., YAN W.: Research on the combustion performance of blended coal in thermal-balance. *Power Eng.*, 2002, 22, 1764-1768.
69. NIU S., LU C., HAN K., ZHAO J.: Thermogravimetric analysis of combustion. characteristics and kinetic parameters of pulverized coals in oxy-fuel atmosphere. *J Therm Anal Calorim.*, 2009, 98, 267-274.
70. KONGKAEW N., PRUKSAKIT W., PATUMSAWAD S.: Thermogravimetric kinetic analysis of the pyrolysis of rice straw. *Energy Procedia*, 2015, 79, 663-670.
71. ÁLVAREZ A., PIZARRO C., GARCÍA R., BUENO J. L., LAVÍN A. G.: Determination of kinetic parameters for biomass combustion. *Bioresource technology*, 2016, 216, 36-43.
72. DHAUNDIYAL A., SINGH S. B., HANON M. M., RAWAT R.: Determination of kinetic parameters for the thermal decomposition of *Parthenium hysterophorus*. *Environmental and Climate Technologies*, 2018, 22, 5-21.
73. OZAWA T.: New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38, 1881-1886.
74. KOGA N.: Ozawa's kinetic method for analyzing thermoanalytical curves. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 2013, 113, 1527-1541.
75. HARDY T.; KORDYLEWSKI W.; MOŚCICKI K.: Zagrożenie korozją chlorkową w wyniku spalania i współspalania biomasy w kotłach. *Archiwum spalania*, 2009, 9.3-4: 181-195.

76. BUKOWSKI P., ROMAŃSKI L.: Methods of risk determination of high temperature corrosion for heating surfaces in biomass fired or co-fired boilers. *Eksploatacja I Niezawodność*, 2010, 4, 55-60.
77. FRANDSEN F. J.: Ash formation, deposition and corrosion when utilizing straw for heat and power production (Doctoral dissertation, DTU), 2010.
78. NIU Y., TAN H.: Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2016, 52, 1-61.
79. PLAZA P., MAIER J., MAJ I., GADEK W., KALISZ S.: Potassium and chlorine distributions in high temperature halloysite formed deposits, *E3S Web of Conferences*, 2019, 82, 2267-1242.,
80. PRNOBIS M.: *Modernizacja kotłów energetycznych*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2002.
81. LEHMUSTO J., YRJAS P., SKRIFVARS B. J., HUPA M.: High temperature corrosion of superheater steels by KCl and K₂CO₃ under dry and wet conditions. *Fuel Processing Technology*, 2012, 104, 253-264.
82. LEHMUSTO J., LINDBERG D., YRJAS P., SKRIFVARS B. J., HUPA M.: Thermogravimetric studies of high temperature reactions between potassium salts and chromium. *Corrosion Science*, 2012, 59, 55-62.
83. SRIKANTH S., CHAKRAVORTTY M.: Non-isothermal thermoanalytical studies on the salt roasting of chalcopyrite using KCl. *Thermochimica acta*, 2011, 370, 141-148.
84. PERSSON K., BROSTRÖM M., CARLSSON J., NORDIN A., BACKMAN R.: High temperature corrosion in a 65 MW waste to energy plant. *Fuel processing technology*, 2007, 88, 1178-1182.
85. MLONKA-MĘDRALA A., GOŁOMBEK K., BUK P., CIEŚLIK E., NOWAK W.: The influence of KCl on biomass ash melting behaviour and high-temperature corrosion of low-alloy steel. *Energy*, 2019, 188, 116062.
86. KASSMAN H., PETTERSSON J., STEENARI B. M., ÅMAND L. E.: Two strategies to reduce gaseous KCl and chlorine in deposits during biomass combustion—injection of ammonium sulphate and co-combustion with peat. *Fuel Processing Technology*, 2013, 105, 170-180.
87. GLASS H. D.: High-temperature phases from kaolinite and halloysite. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 1954, 39, 193-207.
88. MULJADI D., POSNER A. M., QUIRK J. P.: The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite, and Pseudoboehmite: Part I. The isotherms and the effect of pH on adsorption. *Journal of Soil Science*, 1966, 17, 212-228.
89. HELLER-KALLAI L., LAPIDES I.: Thermal reactions of kaolinite with potassium carbonate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 71(3), 689-698.
90. SZYDEŁKO A., FERENS W., RYBAK W.: The effect of mineral additives on the process of chlorine bonding during combustion and co-combustion of Solid Recovered Fuels. *Waste Management*, 2020, 102, 624-634.
91. PLAZA P.: The development of a slagging and fouling predictive methodology for large scale pulverised boilers fired with coal/biomass blends (Rozprawa doktorska, Cardiff University), 2013.
92. PRNOBIS M., SOŁTYS J.: Halloysite as an additive for thermal treatment of waste [Haloizyt jako dodatek do termicznego przetwarzania odpadów], 2013.
93. KALISZ S., CIUKAJ S., MROCZEK K., KRESS T., TYMOSZUK M., WEJKOWSKI R., PRNOBIS M., KUBICZEK H.: Impact of halloysite fuel additive on 650 t/h PC

- boiler co-firing biomass. Part I - deposition characteristics. 12th International Conference on Boiler Technology, 2014.
94. SOBIERAJ J., GADEK W., JAGODZIŃSKA K., KALISZ S.: Investigations of optimal additive dose for Cl-rich biomasses. *Renewable Energy*, 2020, 163, 2008-2017.
 95. SOBIERAJ J., GADEK W., WNOROWSKA J., TYMOSZUK M., KALISZ S.: Poprawa własności ubocznych produktów spalania z kotłów rusztowych. *Instal*, 2020, 1, 15-21.
 96. LUTYŃSKI M., SAKIEWICZ P., LUTYŃSKA S.: Characterization of diatomaceous earth and halloysite resources of Poland. *Minerals*, 2019, 9(11), 670.
 97. JOHNSON S. L., GUGGENHEIM S., VAN GROOS A. K.: Thermal stability of halloysite by high-pressure differential thermal analysis. *Clays and Clay Minerals*, 1990, 38(5), 477-484.
 98. AHMED N. M.: Comparative study on the role of kaolin, calcined kaolin and chemically treated kaolin in alkyd-based paints for protection of steel. *Pigment & Resin Technology*, 2013, 42(1), 3-14.
 99. TRAN Q. K., STEENARI B. M., IISA K., LINDQVIST O.: Capture of potassium and cadmium by kaolin in oxidizing and reducing atmospheres. *Energy & fuels*, 2004, 18(6), 1870-1876.
 100. SENNETT P.: Changes in the physical properties of kaolin on exposure to elevated temperature. *Sciences Géologiques, bulletins et mémoires*, 1990, 89(1), 71-79.
 101. CHENG H., LIU Q., YANG J., MA S., FROST R. L.: The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-A review. *Thermochimica Acta*, 2012, 545, 1-13.
 102. GLASS H. D.: High-temperature phases from kaolinite and halloysite. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 1954, 39(3-4), 193-207.
 103. WANG G., JENSEN P. A., WU H., FRANSEN F. J., SANDER B., GLARBORG P.: Potassium Capture by Kaolin, Part 2: K₂CO₃, KCl, and K₂SO₄. *Energy & fuels*, 2018, 32(3), 3566-3578.
 104. WANG G., JENSEN P. A., WU H., FRANSEN F. J., SANDER B., GLARBORG P.: K-capture by Al-Si based Additives in an Entrained Flow Reactor. In 26th International Conference on Impacts of Fuel Quality on Power Production, 2016.
 105. CIUKAJ S.: The technical considerations of biomass co-firing in coal fired power boilers. *Energetyka–Społeczeństwo–Polityka*, 2017, 83-114.
 106. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego I Rady 200/53/WE z dnia 18 września 2000 r. w sprawie pojazdów wycofanych z eksploatacji
 107. CIACCI L., Morselli L., Passarini F., Santini A., Vassura I.: A comparison among different automotive shredder residue treatment processes. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 2010, 15.9: 896-906
 108. KHODIER A., WILLIAMS K., DALLISON N.: Challenges around automotive shredder residue production and disposal. *Waste Management*, 2018, 73: 566-573
 109. TAYLOR R., RAY R., CHAPMAN C.: Advanced thermal treatment of auto shredder residue and refuse derived fuel. *Fuel*, 2013, 106: 401-409
 110. REDIN L. HJELT M., MARKLUND S.: Co-combustion of shredder residues and municipal solid waste in a Swedish municipal solid waste incinerator. *Waste management & research*, 2001, 19.6: 518-525
 111. REY L., CONESA J. A., ARACIL I., GARRIDO M. A., ORTUÑO N.: Pollutant formation in the pyrolysis and combustion of Automotive Shredder Residue. *Waste management*, 2016, 56: 376-383
 112. MAYYAS M., MAYYAS M., PAHLEVANI F., LIU Z., RAJARAO R., SAHAJWALLA V.: From automotive shredder residue to nano-ceramics and graphitic carbon—Thermal degradation kinetics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 120: 60-74

113. MAYYAS M., PAHLEVANI F., HANDOKO W., SAHAJWALLA V.: Preliminary investigation on the thermal conversion of automotive shredder residue into value-added products: Graphitic carbon and nano-ceramics. *Waste Management*, 2016, 50: 173-183
114. SINGH J., LEE B.-K.: Kinetics and extraction of heavy metals resources from automobile shredder residue. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, 99: 69-79
115. PÉRA J., AMBROISE J., CHABANNET M.: Valorization of automotive shredder residue in building materials. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34.4: 557-562
116. PKN-CEN/TS 15359:2008 Stałe paliwa wtórne – Wymagania techniczne i klasy. PKN-CEN/TS 15359:2008 Solid Recovered Fuels – Technical Requirements and Classes.
117. WASIELEWSKI R., TORA B.: Stałe paliwa wtórne. *Górnictwo i Geoinżynieria*, 2009, 33: 309-316.
118. WASILEWSKI R., STELMACH S., SOBOLEWSKI A.: Wytwarzanie i wykorzystywanie stałych paliw wtórnych. *Chemik*, 2011, 65.6: 572-579.
119. SPUREK G.: The classification of solid recovered fuels for the needs of Polish cement industry. *Structure and Environment*, 2012, 4.1.
120. KORNILOVA N. V., TRUBAEV P. A.: Analysis of MSW Combustion temperature in a hot water boiler with the low - capacity. In: *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2018. p. 012003.
121. SØRUM L., FRANDBSEN F. J., HUSTAD J. E.: On the fate of heavy metals in municipal solid waste combustion Part I: devolatilisation of heavy metals on the grate. *Fuel*, 2003, 82.18: 2273-2283.
122. COSTA M., MASSAROTTI N., MAURO A., ARPINO F., ROCCO V.: CFD modelling of a RDF incineration plant. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 101: 710-719.
123. STROBEL R., WALDNER M. H., GABLINGER H.: Highly efficient combustion with low excess air in a modern energy-from-waste (EfW) plant. *Waste Management*, 2018, 73: 301-306
124. BØJER M., JENSEN P. A., DAM-JOHANSEN K., MADSEN O. H., LUNDTORP K.: Release of corrosive species above the grate in a waste boiler and the implication for improved electrical efficiency. *Energy & Fuels*, 2010, 24.10: 5696-5707
125. DYREKTYWA 2000/76/WE PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY z dnia 4 grudnia 2000 r. w sprawie spalania odpadów (Dz.U. L 332 z 28.12.2000)
126. KORNILOVA N. V., TRUBAEV P. A.: Analysis of MSW Combustion temperature in a hot water boiler with the low - capacity. In: *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2018. p. 012003.
127. MAKOWSKA D., WIEROŃSKA F., DZIOK T., STRUGAŁA A.: Emisja pierwiastków ekotoksycznych z procesów spalania paliw stałych w świetle regulacji prawnych. *Polityka Energetyczna*, 2017, 20.
128. ZHANG H., HE P.-J., SHAO L.-M.: Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration in Shanghai. *Journal of hazardous materials*, 2008, 156.1-3: 365-373.
129. FERNANDEZ M. A., MARTINEZ L., SEGARRA M., GARCIA, J. C., ESPIELL, F.: Behavior of heavy metals in the combustion gases of urban waste incinerators. *Environmental science & technology*, 1992, 26.5: 1040-1047
130. KLEIND. H., ANDREN A. W., CARTER J. A., EMERY J. F., FELDMAN C., FULKERSON W., LYON W. S., OGLE J. C., TALMI Y., VAN HOOK R. I., BOLTON N.: Pathways of thirty-seven trace elements through coal-fired power plant. *Environmental Science & Technology*, 1975, 9.10: 973-979

131. ABANADES S., FLAMANT G., GAUTHIER D.: Kinetics of heavy metal vaporization from model wastes in a fluidized bed. *Environmental science & technology*, 2002, 36.17: 3879-3884
132. DAVISON R. L., NATUSCH D. F., WALLACE J. R., EVANS JR C. A.: Trace elements in fly ash. Dependence of concentration on particle size. *Environmental Science & Technology*, 1974, 8.13: 1107-1113
133. ZHANG Y.-l., KASAI E.: Effect of chlorine on the vaporization behavior of zinc and lead during high temperature treatment of dust and fly ash. *ISIJ international*, 2004, 44.9: 1457-1468
134. BELEVI H., MOENCH H.: Factors determining the element behavior in municipal solid waste incinerators. 1. Field studies. *Environmental science & technology*, 2000, 34.12: 2501-2506
135. CHANDLER A.J., EIGHMY T.T., HJELMAR O., KOSSON D.S., SAWELL S.E., VEHLow J., VAN DER SLOOT H.A., HARTLÉN J.: *Municipal solid waste incinerator residues*. Elsevier, 1997
136. ABANADES S., FLAMANT G., GAGNEPAIN B., GAUTHIER D.: Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration. *Waste management & research*, 2002, 20.1: 55-68
137. JAKOB A., STUCKI S., KUHN P.: Evaporation of heavy metals during the heat treatment of municipal solid waste incinerator fly ash. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29.9: 2429-2436
138. JAKOB A., STUCKI S., STRUIS R., PAUL W. J.: Complete heavy metal removal from fly ash by heat treatment: influence of chlorides on evaporation rates. *Environmental science & technology*, 1996, 30.11: 3275-3283
139. HO T. C., CHU H. W., HOPPER J. R.: Metal volatilization and separation during incineration. *Waste management*, 1993, 13.5-7: 455-466
140. HO T. C., LEE H. T., SHIAO C. C., HOPPER J. R., BOSTICK W. D.: Metal behavior during fluidized bed thermal treatment of soil. *Waste Management*, 1995, 15.5-6: 325-334
141. SORUM L., FRANDBSEN F. J., HUSTAD J. E.: On the fate of heavy metals in municipal solid waste combustion Part I: devolatilisation of heavy metals on the grate. *Fuel*, 2003, vol. 82, p. 2273-2283.
142. VERHULST D., BUEKENS A.: Thermodynamic Behavior of Metal Chlorides and Sulfates under the Conditions of Incineration Furnaces. *Environmental Science and Technology*, 1996, vol. 30, no. 1.
143. WANG K.-S., SUN C.-J., YEH C.-C.: The thermotreatment of MSW incinerator fly ash for use as an aggregate: a study of the characteristics of size-fractioning. *Resources, Conservation and Recycling*, 2002, vol. 35, p. 177-190.
144. ZHANG Y., CHEN Y., MENG A., LI Q., CHENG H.: Experimental and thermodynamic investigation on transfer of cadmium influenced by sulfur and chlorine during municipal solid waste (MSW) incineration. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, vol. 153, p. 309-319.
145. STUCKI S., JAKO A.: Thermal treatment of incinerator fly ash: Factors influencing the evaporation of ZnCl₂. *Waste Management*, 1997, vol. 17, no. 4, p. 231-236
146. JAKOB A., STUCKI S., KUHN P.: Evaporation of Heavy Metals during the Heat Treatment of Municipal Solid Waste Incinerator Fly Ash. *Environmental Science and Technology*, 1995, vol. 29, no. 9, p. 2429-2436.
147. CHOU J.-D., WEY M.-Y., CHANG S.-H.: Evaluation of the distribution patterns of Pb, Cu and Cd from MSWI fly ash during thermal treatment by sequential extraction procedure. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 162, p. 1000-1006

148. GALBREATH K. C., ZYGARLICHE C. J.: Mercury transformations in coal combustion flue gas. *Fuel Processing Technology*, 2000, 65: 289-310.
149. AYLETT B.J.: The chemistry of zinc, cadmium, and mercury, Pergamon Texts in Inorganic Chemistry, Vol. 18, Pergamon, 1975.
150. DEACON H.: U.S. Patent 165 802, July 1875; U.S. Patent 85 370, December 1868; U.S. Patent 118 209, August 1871; U.S. Patent 141 333, July 1875.
151. MEIJ R.: The fate of mercury in coal-fired power plants and the influence of wet flue-gas desulphurization, *Water Air Soil Pollut.* 56 _1991. 21–33.
152. HALL B., SCHAGER P., LINDQVIST O.: Chemical reactions of mercury in combustion flue gases, *Water Air Soil Pollut.* 56 _1991. 3–14.
153. SCHAGER P.: The behaviour of mercury in flue gases, Statens energiverk, National Energy Administration, Sweden, Report FBT-91-20, 1990, p. 59.
154. LAUDAL D.L., GALBREATH K.C., ZYGARLICHE C.J.: Experimental investigation of mercury speciation in coal combustion flue gases, Fourth International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Hamburg, Germany, August 1996.
155. SHAO D., PAN W.: Behavior of chlorine and sulfur during coal combustion, in: K.H. Michaelian _Ed., International Conference on Coal Science, Banff, Alberta, Canada, September 12–17, 1993, Conference Proceedings, Vol. 1, pp. 656–659.
156. HALL B., LINDQVIST O., E. LJUNGSTRO E.: Mercury chemistry in simulated flue gases related to waste incineration conditions, *Environ. Sci. Technol.* 24 _1990. 108–111.
157. FONTIJN A.: Reaction kinetics of toxic metals, The Fifth International Congress on Toxic Combustion Byproducts, Management of Risk from Combustion Sources, Program and Abstracts, University of Dayton, Dayton, OH, June 25–27, 1997, p. 86.
158. LUTZ H.: Detoxification of filter ashes from waste incinerators. Dissertation No. 14653. ETH Zürich, Switzerland, 2002
159. VASSILEV S. V., BRAEKMAN-DANHEUX C., LAURENT P., THIEMANN T., FONTANA A.: Behaviour, capture and inertization of some trace elements during combustion of refuse-derived char from municipal solid waste. *Fuel*, 1999, vol. 78, p. 1131-1145
160. YANG Y., XIAO Y., WILSON N., VONCKEN J. H. L.: Thermal behaviour of ESP ash from municipal solid waste incinerators. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 166, p. 567-575
161. ZHANG Y., CHEN Y., MENG A., LI Q., CHENG H.: Experimental and thermodynamic investigation on transfer of cadmium influenced by sulfur and chlorine during municipal solid waste (MSW) incineration. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, vol. 153, p. 309-319.
162. MAKOWSKA D., ŚWIĄTEK K., WIEROŃSKA F., STRUGAŁA A.: Wymywanie arsenu z odpadów powęglowych: ocena metod badawczych. *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN*, 2018.
163. GAWDZIK J., LATOSIŃSKA J.: Ocena immobilizacji metali ciężkich z popiołów ze spalania osadów ściekowych. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2014, 17.
164. MIZERNA K., KRÓL A.: Wpływ wybranych czynników na wymywalność metali ciężkich z odpadu hutniczego. *Inżynieria Ekologiczna*, 2015.
165. ZANG F., WANG S., NAN Z., ZHAO C., SUN H., HUANG W., BAO L.: Leachability of heavy metals in loess-amended dredged sediment from Northwest of China. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2019, 183: 109561
166. KRÓL A., MIZERNA K., BOŻYM M.: An assessment of pH-dependent release and mobility of heavy metals from metallurgical slag. *Journal of hazardous materials*, 2020, 384: 121502.

167. KRÓL A., MIZERNA K.: Directions of development of research methods in the assessment of leaching of heavy metals from mineral waste. In: E3S Web of Conferences. EDP Sciences, 2016. p. 00050.
168. LI W., MA Z., HUANG Q., JIANG, X.: Distribution and leaching characteristics of heavy metals in a hazardous waste incinerator. Fuel, 2018, 233: 427-441
169. ZHANG H., HE P. J., SHAO L. M., LI X. J.: Leaching behavior of heavy metals from municipal solid waste incineration bottom ash and its geochemical modeling. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2008, 10.1: 7-13
170. SHI H.-S., KAN L.-L.: Leaching behavior of heavy metals from municipal solid wastes incineration (MSWI) fly ash used in concrete. Journal of hazardous materials, 2009, 164.2-3: 750-754
171. GWENZI W., GORA D., CHAUKURA N., TAURO T.: Potential for leaching of heavy metals in open-burning bottom ash and soil from a non-engineered solid waste landfill. Chemosphere, 2016, 147: 144-154.
172. YUE Y., LIU Z., LIU Z., ZHANG J., LU M., ZHOU J., QIAN, G.: Rapid evaluation of leaching potential of heavy metals from municipal solid waste incineration fly ash. Journal of environmental management, 2019, 238: 144-152
173. ASTM D 3987 - Standard Test Method for Shake Extraction of Solid Waste with Water
174. ASTM D 6234- Standard Method for Shake Extraction of Mining Waste by the SPLP
175. SPLP - Synthetic Precipitation Leaching Procedure
176. TCLP - Toxicity Characteristic Leaching Procedure
177. DRET - Dredge Elutriate Test
178. SET - Standard Elutriate Test
179. NEN 7341 - Availability Test
180. EN 12457/1-4 - Compliance Test for Granular Waste Materials and Sludges
181. ASTM D 4793 - Standard Test Method for Sequential Batch Extraction of Waste with Water
182. ASTM D 5744 - Standard Test Method for Accelerated Weathering of Solid Material Using a Modified Humidity Cell
183. SBLT - Sequential Batch Leachate Test
184. NEN 7345 - Tank Leach Test
185. ASTM D 4874 - Standard Test Method for Leaching Solid Waste in a Column Apparatus
186. PCLT - Pancake Column Leachate Testing
187. NEN 7343 - Column Test
188. prEN 14405 - Upflow percolation test
189. Dz.U. 2015 poz. 1277 - Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach
190. DECYZJA RADY z dnia 19 grudnia 2002 r. ustanawiająca kryteria i procedury przyjęcia odpadów na składowiska, na podstawie art. 16 i załącznika II do dyrektywy 1999/31/WE (2003/33/WE)
191. PN-EN ISO 18134-3:2015-11 - Biopaliwa stałe -- Oznaczenie zawartości wilgoci -- Metoda suszarkowa -- Część 3: Wilgoć w próbce do analizy ogólnej.
192. PN-EN ISO 18122:2016-01 - Biopaliwa stałe -- Oznaczenie zawartości popiołu.
193. PN EN ISO 16948: 2015 - Solid biofuels – Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen.
194. PN-EN ISO 16994:2016-10 - Biopaliwa stałe -- Oznaczenie całkowitej zawartości siarki i chloru.
195. PN-EN 14918:2010 - Biopaliwa stałe -- Oznaczenie wartości opałowej.
196. Katalog producenta - <http://pavolt.pl/peleciarka-11-kw-2-rolkowa-p-164.html> (dostęp online 19.01.2021 r.).

197. PN-EN ISO 17831-1:2015: Solid biofuels - Determination of mechanical durability of pellets and briquettes - Part 1: Pellets.
198. PN-ISO 1171:2002 - Paliwa stałe -- Oznaczanie popiołu
199. PN-80/G-04511 Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości wilgoci
200. PN-G-04516:1998 - Paliwa stałe -- Oznaczanie zawartości części lotnych metodą wagową
201. PN-EN ISO 18123:2016-01 - Biopaliwa stałe -- Oznaczanie zawartości części lotnych
202. PN-G-04571:1998 - Paliwa stałe -- Oznaczanie zawartości węgla, wodoru i azotu automatycznymi analizatorami -- Metoda makro
203. PN-G-04584:2001 - Paliwa stałe -- Oznaczanie zawartości siarki całkowitej i popiołowej automatycznymi analizatorami
204. DIN 51727:2011-11 - Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Chlorgehaltes
205. PN-ISO 1928:2020-05 - Paliwa stałe -- Oznaczanie ciepła spalania metodą spalania w bombie kalorymetrycznej i obliczanie wartości opałowej
206. Instrukcja obsługi analizatora TG/DSC SETARAM LABSYSTEM
207. Instrukcja obsługi pieca Czylok FCF 22HM
208. PN-EN 15414-3:2011- Stałe paliwa wtórne -- Oznaczanie zawartości wilgoci metodą suszarkową -- Część 3: Wilgoć w ogólnej próbkę analitycznej
209. PN-EN 15403:2011 - Stałe paliwa wtórne -- Oznaczanie zawartości popiołu
210. PN-EN 15402:2011 - Stałe paliwa wtórne -- Oznaczanie zawartości części lotnych
211. PN-EN 15407:2011 - Stałe paliwa wtórne -- Metody oznaczania zawartości węgla (C), wodoru (H) i azotu (N)
212. PN-EN 15408:2011 - Stałe paliwa wtórne -- Metody oznaczania zawartości siarki (S), chloru (Cl), fluoru (F) i bromu (Br)
213. PN-EN 15400:2011 - Stałe paliwa wtórne -- Oznaczanie wartości opałowej
214. Jagodzińska K., Mroczek K., Nowińska K., Gołombek K., Kalisz S.: The impact of additives on the retention of heavy metals in the bottom ash during RDF incineration. *Energy*, 2019, 183, 854-868
215. PN - EN 14385:2004 - Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Oznaczanie ogólnej emisji As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl i V
216. PN-EN 13211:2006 - Jakość powietrza -- Emisja ze źródeł stacjonarnych -- Manualna metoda oznaczania stężenia rtęci ogólnej
217. PN-EN ISO 11885:2009 - Jakość wody -- Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)
218. PN-EN ISO 12846:2012 - Jakość wody -- Oznaczanie rtęci -- Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS) ze wzbogacaniem lub bez wzbogacania
219. PN-EN 15411:2011 - Stałe paliwa wtórne -- Metody oznaczania pierwiastków śladowych (As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V i Zn)
220. EPA Method 7473:2007 - Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry
221. MACHINES A.: Biopellet. DIN plus pellets or EN plus pellets.
222. Certification DIN plus for wood pellets, (2010).
223. DORGE S., JEGUIRIM M., TROUVÉ G.: Thermal degradation of Miscanthus pellets: kinetics and aerosols characterization. *Waste and Biomass Valorization*, 2011, 2(2), 149-155.