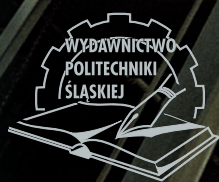


OPTYMALIZACJA PROCESU SPALANIA I WALORYZACJA UBOCZNYCH PRODUKTÓW SPALANIA DLA WYPEŁNIENIA ZAŁOŻEŃ GOSPODARKI O OBIEGU ZAMKNIĘTYM

Praca zbiorowa pod redakcją
Sylwestra KALISZA



GLIWICE 2023

MONOGRAFIA



**OPTYMALIZACJA PROCESU SPALANIA
I WALORYZACJA UBOCZNYCH PRODUKTÓW SPALANIA
DLA WYPEŁNIENIA ZAŁOŻEŃ
GOSPODARKI O OBIEGU ZAMKNIĘTYM**

**Praca zbiorowa pod redakcją
Sylwestra KALISZA**

**WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
GLIWICE 2023
UIW 48600**

Opiniodawcy

Prof. dr hab. inż. Robert SEKRET
Prof. dr hab. inż. Jarosław ZUWAŁA

Kolegium redakcyjne

REDAKTOR NACZELNY – Dr hab. inż. Barbara KULESZ, prof. PŚ
REDAKTOR DZIAŁU – Prof. dr hab. inż. Włodzimierz WRÓBLEWSKI
SEKRETARZ REDAKCJI – Mgr Monika MOSZCZYŃSKA-GŁOWACKA

**Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej**

*Publikacja wspierana ze środków rektorskiego grantu profesorskiego Politechniki Śląskiej
nr 08/050/RGP21/0256*

Redakcja językowa

Mgr Justyna SZMYT

Redakcja techniczna

Ewa TENEROWICZ

Projekt okładki

Mgr inż. arch. Agnieszka MĘDREK

Zdjęcie na okładce

Jakub RYBICKI
www.jakubrybicki.pl

ISBN 978-83-7880-913-5

© Copyright by
Wydawnictwo Politechniki Śląskiej
Gliwice 2023

Publikację dedykujemy pamięci dra inż. Kazimierza Mroczka – czołowego eksperta w dziedzinie przygotowania materiałów przez proszkowanie, oddanego współpracownika, a jednocześnie skromnego i czynnego Kolegę, niezawodnego w przemysłowych pracach pomiarowych, badaniach laboratoryjnych, a przede wszystkim w codziennych relacjach zawodowych i towarzyskich.

SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE	11
2. GOSPODARKA OBIEGU ZAMKNIĘTEGO W ODNIESIENIU DO PROCESÓW SPALANIA PALIW NISKIEJ JAKOŚCI.....	13
2.1. Charakterystyka biomasy, paliw niskojakościowych i odpadowych	13
2.1.1. Dostępność i poziom wykorzystania paliw niskojakościowych	17
2.2. Technologie spalania paliw niskiej jakości	19
2.2.1. Problemy eksploatacyjne podczas spalania paliw stałych niskiej jakości.	20
2.2.2. Wpływ rodzaju paliwa i temperatury na szybkość korozji chlorowej.....	21
2.2.3. Wpływ współspalania biopaliw na korozję niskotemperaturową	25
2.2.4. Wpływ współspalania biomasy na zanieczyszczanie powierzchni wymiany ciepła w kotłach	38
2.3. Charakterystyka Ubocznych Produktów Spalania (UPS).....	54
2.3.1. Systematyka UPS-ów	55
2.3.2. Charakterystyki UPS w kontekście ich wykorzystania	58
2.3.3. Badania w projekcie UPS-Plus.....	60
2.4. Zasady Gospodarki Obiegu Zamkniętego (GOZ) w aspekcie zagospodarowania Ubocznych Produktów Spalania (UPS).....	60
2.4.1. Prawne uwarunkowania spalania paliw niskiej jakości.....	60
2.4.2. Prawne uwarunkowania wykorzystania ubocznych produktów spalania..	61
2.4.3. Standardowe zastosowania UPS.....	62
Bibliografia	68
3. FUNKCJONALIZACJA PROCESOWA UPS	76
3.1. Zastosowanie dodatków paliwowych	76
3.1.1. Charakterystyka dodatków	76
3.1.2. Wpływ dodatków na formowanie paliw.....	77
3.1.3. Wpływ dodatków na proces spalania	79
3.1.4. Wpływ dodatków paliwowych na charakterystykę wynikową UPS	81
3.2. Zastosowanie dodatków procesowych	83
3.2.1. Zastosowanie mieszanki mocznika i haloizytu w suchej metodzie SNCR	83
3.2.2. Zastosowanie węgla sodu w suchej metodzie odsiarczania spalin.....	88
3.3. Kontrola procesów korozji wysokotemperaturowej	95
3.3.1. Wpływ dodatków na szybkość korozji.....	95

3.3.2.	Wpływ dodatków na zachowanie środowiska reakcyjnego KCl.....	100
3.4.	Optymalizacja procesowa przy wykorzystaniu sieci neuronowych	104
3.4.1.	Wprowadzenie	104
3.4.2.	Podstawy matematyczne działania sztucznych sieci neuronowych (SSN)	106
3.4.3.	Predykcja wartości charakterystycznych temperatur przemian fazowych popiołu ze spalania biomasy na podstawie jej składu chemicznego z zastosowaniem SSN.....	112
3.4.4.	Sieciowy model predykcyjny oczyszczalni ścieków zintegrowanej z biogazownią – wielokryterialna optymalizacja procesu wytwarzania i jakości osadu pofermentacyjnego jako paliwa energetycznego w kierunku celowego wykorzystania popiołu jako UPS	125
3.4.5.	Podsumowanie.....	134
	Bibliografia	134
4.	WALORYZACJA POPROCESOWA UPS.....	149
4.1.	Kontrola mialkości UPS	149
4.1.1.	Właściwości popiołów przy współspalaniu biomasy	151
4.1.2.	Badania składu chemicznego popiołu lotnego	153
4.1.3.	Badania mialkości popiołu lotnego	154
4.1.4.	Badania udziału zawartości części palnych w popiele lotnym.....	157
4.1.5.	Badania rozkładu ziarnowego popiołu lotnego	161
4.2.	Kontrola zawartości związków amonowych w UPS oraz ulotu amoniaku	168
4.3.	Retencja metali ciężkich w UPS.....	172
4.3.1.	Retencja i immobilizacja metali ciężkich w popiele dennym ze spalania paliwa alternatywnego RDF	172
4.3.2.	Retencja i immobilizacja metali ciężkich podczas termicznej konwersji pozostałości po strzępieniu samochodów ASR.....	177
4.4.	Wykorzystanie funkcjonalizowanych UPS w charakterze sorbentu CO ₂	182
4.4.1.	Wpływ dodatków paliwowych na proces adsorpcji CO ₂	183
4.4.2.	Wpływ zawartości części palnych oraz rozkładu ziarnowego na właściwości adsorpcyjne UPS	187
4.5.	Wykorzystanie sfunkcjonalizowanych UPS jako sorbentów związków nawozowych w rolnictwie	192
4.5.1.	Wprowadzenie	192
4.5.2.	Materiały i metody doświadczalne	195
4.5.3.	Wyniki i analiza.....	201
4.5.4.	Podsumowanie.....	204
4.6.	Szkła spienione z dodatkami UPS	209
4.6.1.	Wprowadzenie	209

4.6.2.	Materiały i metodyka.....	214
4.6.3.	Omówienie wyników badań.....	219
4.6.4.	Podsumowanie.....	226
4.7.	Kompozyty na bazie EPDM zawierające UPS wytwarzane zgodnie z zasadami Circular Economy.....	228
4.7.1.	Wprowadzenie.....	228
4.7.2.	Idea substytucji wybranych komponentów kompozytów zgodnie z zasadami Circular Economy.....	229
4.7.3.	Materiały i zastosowane metody badawcze.....	230
4.7.4.	Wyniki badań i ich omówienie.....	244
4.7.5.	Podsumowanie i wnioski.....	249
4.8.	Kompozyty polietylenowe ze sfunkcjonalizowanymi napełniaczami na bazie ubocznych produktów spalania wytwarzane zgodnie z zasadami GOZ.....	251
4.8.1.	Wprowadzenie.....	251
4.8.2.	Koncepcja wykorzystania ubocznych produktów spalania w przetwórstwie polimerów zgodnie z zasadami GOZ.....	252
4.8.3.	Komponenty kompozytów.....	255
4.8.4.	Wytworzenie materiałów kompozytowych na osnowie polimerowej w skali laboratoryjnej oraz omówienie wyników badań.....	259
4.8.5.	Wytwarzanie materiałów kompozytowych w skali przemysłowej, potwierdzenie koncepcji proof of concept oraz omówienie wyników badań.....	265
4.8.6.	Podsumowanie.....	274
	Bibliografia.....	276
5.	CORE COMBUSTION FACILITY – NARZĘDZIE OPTYMALIZACJI WŁASNOŚCI UPS.....	290
5.1.	Instalacje przygotowania paliw.....	290
5.1.1.	Instalacja przemiałowa pionowego młyna miazdzącego w skali półtechnicznej.....	290
5.1.2.	Metoda badań.....	292
5.1.3.	Zastosowanie instalacji badawczej pionowego młyna miazdzącego.....	294
5.2.	Komora pyłowa 30 kWt.....	295
5.3.	Komora rusztowa 0,5 MWt.....	299
	Bibliografia.....	304
	Streszczenie.....	311

CONTENTS

1. INTRODUCTION.....	11
2. CIRCULAR ECONOMY FOR LOW-QUALITY FUEL COMBUSTION PROCESSES	13
2.1. Characteristics of biomass, low-quality and waste fuels.....	13
2.1.1. Availability and use of low-quality fuels	17
2.2. Low quality fuel combustion technologies.....	19
2.2.1. Operational problems during the combustion of low-quality solid fuels ..	20
2.2.2. Influence of fuel type and temperature on chlorine corrosion rate.....	21
2.2.3. Influence of co-combustion of biofuels on low-temperature corrosion	25
2.2.4. Impact of biomass co-combustion on fouling of heat exchange surfaces in boilers	38
2.3. Characteristics of combustion by-products	54
2.3.1. Combustion by-products taxonomy	55
2.3.2. Combustion by-products characteristics in the context of their use.....	58
2.3.3. Research in the UPS-Plus project.....	60
2.4. Principles of Circular Economy (CE) in the aspect of management of combustion by-products	60
2.4.1. Legal conditions for the combustion of low-quality fuels.....	60
2.4.2. Legal conditions for the use of combustion by-products	61
2.4.3. Combustion by-products standard applications.....	62
Bibliography.....	68
3. PROCESS FUNCTIONALIZATION OF COMBUSTION BY-PRODUCTS.....	76
3.1. Application of fuel additives	76
3.1.1. Characteristics of additives.....	76
3.1.2. Influence of additives on fuel formation	77
3.1.3. Influence of additives on combustion process.....	79
3.1.4. Influence of fuel additives on output characteristics of the combustion by- products	81
3.2. Application of process additives.....	83
3.2.1. Application of a mixture of urea and halloysite in the dry SNCR method	83

3.2.2.	Application of sodium carbonate in dry method of flue gas desulfurization	88
3.3.	Control of high-temperature corrosion processes.....	95
3.3.1.	Influence of additives on corrosion rate	95
3.3.2.	Influence of additives on behavior of KCl reactive environment	100
3.4.	Process optimization using neural networks.....	104
3.4.1.	Introduction	104
3.4.2.	Mathematical foundations of the operation of artificial neural networks (ANN).....	106
3.4.3.	Prediction of characteristic values of phase transition temperatures of ash from biomass combustion based on its chemical composition using ANN	112
3.4.4.	Network predictive model of a sewage treatment plant integrated with a biogas plant - multi-criteria optimization of the production process and the quality of post-fermentation sludge as an energy fuel towards the purposeful use of ash as combustion by-products	125
3.4.5.	Summary.....	134
	Bibliography.....	134
4.	POST-PROCESS VALORIZATION OF COMBUSTION BY-PRODUCTS	149
4.1.	Fineness control of combustion by-products.....	149
4.1.1.	Properties of ashes during biomass co-combustion.....	151
4.1.2.	Testing chemical composition of fly ash.....	153
4.1.3.	Fly ash fineness tests	154
4.1.4.	Research on the content of unburnt carbon in fly ash	157
4.1.5.	Investigations of particle size distribution of fly ash.....	161
4.2.	Control of ammonia slip in combustion by-products	168
4.3.	Heavy metal retention in combustion by-products.....	172
4.3.1.	Retention and immobilization of heavy metals in bottom ash from combustion of RDF Refuse Derived Fuel	172
4.3.2.	Retention and immobilization of heavy metals during thermal conversion of ASR Automotive Shredder Residue	177
4.4.	Application of functionalized combustion by-products as a CO ₂ sorbent.....	182
4.4.1.	Influence of fuel additives on CO ₂ adsorption process	183
4.4.2.	Influence of unburnt carbon content and particle size distribution on combustion by-products adsorption properties.....	187
4.5.	Application of functionalized combustion by-products as sorbents of fertilizer compounds in agriculture	192
4.5.1.	Introduction	192
4.5.2.	Materials and experimental methods.....	195

4.5.3.	Results and analysis.....	201
4.5.4.	Summary.....	204
4.6.	Foam glass with combustion by-products additives.....	209
4.6.1.	Introduction	209
4.6.2.	Materials and methodology	214
4.6.3.	Discussion of research results.....	219
4.6.4.	Summary.....	226
4.7.	EPDM-based composites containing combustion by-products manufactured in accordance with Circular Economy principles	228
4.7.1.	Introduction	228
4.7.2.	The idea of substituting selected composite components in accordance with the principles of Circular Economy.....	229
4.7.3.	Materials and research methods	230
4.7.4.	Research results and their discussion	244
4.7.5.	Summary and conclusions	249
4.8.	Polyethylene composites with functionalized fillers based on combustion by-products manufactured in accordance with the principles of Circular Economy ..	251
4.8.1.	Introduction	251
4.8.2.	The concept of using combustion by-products in polymer processing in accordance with the principles of Circular Economy	252
4.8.3.	Composite components	255
4.8.4.	Laboratory scale production of composite materials on a polymer matrix and discussion of test results	259
4.8.5.	Industrial scale production of composite materials, confirmation of the proof of concept and discussion of test results	265
4.8.6.	Summary.....	274
	Bibliography.....	276
5.	CORE COMBUSTION FACILITY – COMBUSTION BY-PRODUCTS OPTIMIZATION TOOL	290
5.1.	Fuel preparation installations.....	290
5.1.1.	Grinding installation of a vertical crushing mill on a semi-technical scale	290
5.1.2.	Research method.....	292
5.1.3.	Applications of the research installation of the vertical crushing mill	294
5.2.	Pulverized Fuel – Fired Vertical Combustion Chamber (30 kWt)	295
5.3.	Grate Combustion Chamber (0.5 MWt)	299
	Bibliography.....	304
	Abstract.....	313

1. WPROWADZENIE

Sylwester Kalisz

Współcześnie, w obliczu kurczących się zasobów naturalnych, utrudnionego do nich dostępu lub braku społecznej zgody na ich gospodarcze wykorzystanie, szczególnego znaczenia nabiera idea ponownego, efektywnego wykorzystania materiałów w kolejnym cyklu życia. Ponieważ nie jest możliwe pełne, ponowne zagospodarowanie zużytych materiałów i wykonanych z nich produktów, to założenia tzw. Gospodarki o Obiegu Zamkniętym (GOZ) w praktyce oznaczają wykorzystanie materiałów i produktów tak długo, jak to możliwe, aby wydłużyć ich cykl życia i ograniczyć ilość wytwarzanych odpadów do możliwego do osiągnięcia minimum.

Realizacja GOZ-u oznacza wykorzystanie szerokiego pakietu przedsięwzięć związanych z logistyką pozyskiwania materiałów, wytwarzaniem produktów, ich użytkowaniem, a następnie utylizacją. Nie ma przy tym jednego, uniwersalnego rozwiązania organizacyjno-technologicznego GOZ. Mówi się raczej o wykorzystaniu do tego celu dostępnych, istniejących technologii w myśl zasady 3R (z ang. Reduce – unikaj zbędnego wytwarzania, Reuse – użyj powtórnie, Recycle – odzyskaj), a tam, gdzie nie jest to możliwe, niezbędne staje się podjęcie badań i w ślad za nimi opracowanie nowych technologii.

W tym kontekście szczególne wyzwanie stanowią materiały zdegradowane, mocno przetworzone, będące odpadem końcowym procesów technologicznych o dużej intensywności energetycznej, w szczególności Uboczne Produkty Spalania (UPS). O ile tradycyjne UPS, np. popioły lotne odpowiedniej jakości pochodzące ze spalania węgla kamiennego, skutecznie zagospodarowuje się w budownictwie, o tyle UPS-y pochodzące ze spalania paliw alternatywnych zwykle pozostają niezagospodarowanym odpadem. W świetle odchodzenia od spalania paliw kopalnych na rzecz paliw odnawialnych (biomasa) lub odpadowych (np. RDF) należy przygotować się na gospodarcze wykorzystanie tego strumienia UPS, traktowanego tym razem jako „surowiec” do wytworzenia produktów w kolejnym cyklu życia. Zagadnienie to stanowiło przedmiot badań prowadzonych w latach 2018-2022 w projekcie o tytule tożsamym z tytułem niniejszej monografii (akronim UPS-Plus), na które w drodze konkursu uzyskano finansowanie w programie Team-Tech Core Facility Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej.

Rozwiązanie powyższego problemu wymagało podjęcia interdyscyplinarnych badań z pogranicza kilku dziedzin – energetyki i paliw, inżynierii materiałowej, a także inżynierii chemicznej i przełożyło się na potrzebę zbudowania odpowiedniego zespołu badawczego,

reprezentującego powyższe dziedziny, wspartego odpowiednią infrastrukturą: analityczną, pomiarową i laboratoryjną. Na podstawie uzyskanych wyników zespół może prowadzić usługowe prace badawcze w obszarze kierunkowego zagospodarowania UPS – usługa Core Combustion Facility (www.ccf.polsl.pl).

Układ niniejszej monografii odzwierciedla wypracowane w projekcie podejście naukowe do rozwiązania problemu zagospodarowania UPS-ów w ramach GOZ-u. I tak, w rozdziale 2. omówiono podstawowe zagadnienia dotyczące cech paliw, procesów uzyskiwania UPS oraz przedstawiono GOZ na tle uwarunkowań tematyki projektu. Następnie w rozdziale 3., ze względu na potrzebę ukierunkowania cech UPS-ów już podczas spalania paliw alternatywnych, przedstawiono wyniki badań polegających na modyfikacji lub optymalizacji procesu spalania ze względu na uzyskanie pożądaných cech UPS niezbędnych do ponownego ich wykorzystania tzw. funkcjonalizacja procesowa UPS. W końcu w rozdziale 4. omówiono badania, przeprowadzone na pozostałościach po spalaniu, w tym zastosowanie UPS w charakterze sorbentów, składników szkieł spienionych, polimerów – tzw. waloryzacja poprocesowa.

Wyniki uzyskane w skali laboratoryjnej uzupełniono o testy technologii opracowanych w skali przemysłowej w formule proof-of-concept i we współpracy z Przedsiębiorstwem Energetyki Ciepłej Sp. z o.o. w Pieszku, TOTAL-CHEM Sp. z o. o. z Żor, UNIRUBBER Sp. z o.o. z siedzibą w Zielonce koło Węglińca.

Podziękowania

Badania przedstawione w niniejszej monografii zrealizowano w ramach projektu Optymalizacja procesu spalania i waloryzacja ubocznych produktów spalania dla wypełnienia założeń Gospodarki o Obiegu Zamkniętym, UPS-Plus (www.ccf.polsl.pl), finansowanego w programie TEAM-TECH Core Facility Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej (POIR.04.04.00-00-31B4/17-00). Monografia stanowi syntezę wybranych wyników, z których część pierwotnie opublikowano w przytoczonych pozycjach literaturowych.

2. GOSPODARKA OBIEGU ZAMKNIĘTEGO W ODNIESIENIU DO PROCESÓW SPALANIA PALIW NISKIEJ JAKOŚCI

2.1. Charakterystyka biomasy, paliw niskojakościowych i odpadowych

Joanna Wnorowska, Jakub Sobieraj, Izabella Maj, Szymon Ciukaj, Sylwester Kalisz

Wśród stałych paliw niskojakościowych można wyróżnić między innymi biomasę rolną, paliwa alternatywne (RDF, ang. Refuse Derived Fuel) oraz osady ściekowe. Wyżej wymienione produkty różnią się od siebie zawartością części lotnych, popiołu i wilgoci, a także składem chemicznym, sposobem podawania do kotła oraz prowadzeniem procesu termicznej konwersji. Mimo wielu pozytywnych aspektów dla środowiska (np. przystosowanie do idei Gospodarki o Obiegu Zamkniętym – GOZ czy stosowanie Odnawialnych Źródeł Energii – OZE) jednymi z niekorzystnych efektów spalania lub współspalania paliw niskojakościowych mogą być procesy korozji wysokotemperaturowej czy powstawanie zanieczyszczeń na powierzchniach ogrzewalnych kotłów. Powstawanie tych zjawisk bezpośrednio jest związane ze składem tych paliw oraz parametrami popiołów powstałych podczas termicznej konwersji.

Zgodnie z obowiązującymi definicjami [1, 2, 3] biomasa to produkty i odpady pochodzące z rolnictwa lub leśnictwa, które mogą być stosowane w postaci paliw do odzysku energii (odnawialne źródło energii). Dodatkowo uznaje się, że paliwo to pochłania tyle samo CO₂ podczas fotosyntezy, ile jest produkowane w czasie jego spalania (neutralność pod względem emisji CO₂). Tabela 2.1 przedstawia przykładowe zakresy parametrów dla różnych rodzajów biomasy (d – w stanie suchym, r – w postaci dostarczonej), których skład bezpośrednio zależy od kilku kluczowych aspektów, takich jak miejsce wzrastania oraz sposób uprawy. Zgodnie z przedstawioną analizą można uznać, że zawartość popiołu dla paliw pochodzenia biomasowego mieści się w zakresie 0,4-7,5%. Dodatkowo paliwa te mają dość dużą zawartość wilgoci (15-70%), co może powodować trudności w ich przygotowaniu do procesu spalania (podsuszanie lub formowanie paliwa). Ponadto zawartość poszczególnych składników chemicznych także w znacznym stopniu różni się od węgla. Przykładowo zawartość C^d wynosi 45-56% (dla węgla 76-87%), co stanowi ponad 35% różnicę. Biomasa ma także ponad 10-krotnie większą od węgla zawartość tlenu, a także mniejszą ilość siarki i azotu. Wyżej wymienione parametry wpływają na stosunkowo wysoką zawartość części lotnych oraz niską wartości opałowej (ponad 1,3 razy mniejsza niż dla węgla). Zawartość C^l^d

jest na poziomie 0,01-0,97 %. Analizując aspekt transportu biomasy należy zwrócić uwagę na gęstość nasypowa tego paliwa, która jest ponad 2-krotnie mniejsza od węgla (węgiel: 1330 kg/m³, siewka ze słomy: 100 kg/m³, drewno i pelety: 500-800 kg/m³). Zgodnie z tym można uznać transportowanie tego paliwa za mało opłacalne [4, 5]. Biomasa charakteryzuje się także włóknistą strukturą (duża zawartość ligniny oraz celulozy), co może powodować trudności podczas procesu przygotowania paliwa jakim jest mielenie [6, 7].

Tabela 2.1

Podstawowe parametry węgla i różnych rodzajów biomasy (d – w stanie suchym, r – w stanie roboczym) [4, 8]

Parametr	Symbol	Jednostka	Węgiel	Torf	Drewno bez kory	Kora	Odpadki z drzew iglastych	Wierzba	Słoma	Trzcina kanaryjska	Odpadki oliwkowe
Popiół	A ^d	%	8,5-10,9	4-7	0,4-0,5	2-3	1-3	1,1-4,0	5	6,2-7,5	2-7
Wilgość	W ^r	%	6-10	40-55	50-60	45-65	50-60	50-60	17-25	15-20	60,70
Wartość opałowa	Q ₄	MJ/kg	26-28,3	20,9-21,3	18,5-20	18,5-23	18,5-20	18,4-19,2	17,4	17,1-17,5	17,5-19
Węgiel	C ^d	%	76-87	52-56	48-52	48-52	48-52	47-51	45-47	45,5-46,1	48-50
Wodór	H ^d	%	3,5-5	5-6,5	6,2-6,4	5,7-5,8	6-6,2	5,8-6,7	5,8-6,0	5,7-5,8	5,5-6,5
Azot	N ^d	%	0,8-1,5	1-3	0,1-0,5	0,3-0,8	0,3-0,5	0,2-0,8	0,4-0,6	0,65-1,04	0,5-1,5
Tlen	O ^d	%	2,8-11,3	30-40	38-42	24,3-40,2	40-44	40-46	40-46	44	34
Siarka	S ^d	%	0,5-3,1	<0,005-0,3	<0,05	<0,05	<0,05	0,02-0,1	0,05-0,2	0,08-0,13	0,07-0,17
Chlor	Cl ^d	%	<0,5	0,02-0,06	0,02-0,06	0,01-0,03	0,01-0,04	0,01-0,05	0,14-0,97	0,09	0,1 (w popiele)
Potas	K ^d	%	0,003	0,8-5,8	0,02-0,05	0,1-0,4	0,1-0,4	0,2-0,5	0,69-1,3	0,3-0,5	30 (w popiele)
Wapń	Ca ^d	%	1-3	0,05-0,1	0,1-1,5	0,2-0,9	0,2-0,7	0,2-0,7	0,1-0,6	9	brak danych

Szczególnym typem biomasy jest biomasa pochodzenia zwierzęcego. W literaturze można znaleźć badania różnych rodzajów tej biomasy pod kątem jej potencjału energetycznego. Badano odpady z hodowli krów, kur, indyków, kóz, świń, koni, a nawet słoni. Mimo tej różnorodności największy potencjał energetyczny znajduje się w odpadach z hodowli drobiu i bydła. Polska jest wiodącym producentem drobiu w Europie, z populacją ponad 178 mln sztuk [9]. Znajduje to odzwierciedlenie w dużej ilości wytwarzanych odchodów, których dzienna produkcja na jednego ptaka zależy od jego wieku i waha się od 65 do 160 g [10]. Produkcja drobiu generuje duże ilości zużytej ściółki, na którą składają się nie tylko odchody, ale także podłoże, niezjedzona karma i pierze. Podobny potencjał znajduje się w odpadach z hodowli bydła, którego pogłowie w Polsce ocenia się na ponad 6 mln sztuk [9], a dorosła krowa produkuje od 10 do 26 ton odpadów rocznie [11]. Mimo tak znacznego potencjału ilościowego, energetyczne wykorzystanie tego rodzaju odpadów jest wciąż na bardzo niskim poziomie.

W polskiej literaturze brak jest jednolitego nazewnictwa tego typu biomasy. Z tego powodu często stosowane są nazwy angielskie: chicken litter/poultry litter oraz cow dung/cow manure. Ich parametry paliwowe prezentuje tab. 2.2. Zawartość popiołu w zbadanych próbkach wynosi 9,3-30,1%. Zawartość wilgoci waha się znacząco od 8,4% do 38,8% i w głównej mierze zależy od rodzaju i ilości użytej ściółki. Szczególną uwagę należy zwrócić na zawartość chloru, która może osiągać 1,0%. Z tego powodu biomasa pochodzenia zwierzęcego jest uważana za paliwo „trudne”, a jej wykorzystanie energetyczne może się wiązać z problemami w komorze spalania.

Tabela 2.2

Podstawowe parametry dla biomasy pochodzenia zwierzęcego
(d – w stanie suchym, r – w stanie roboczym) [12, 13]

Parametr	Symbol	Jednostka	Chicken litter	Cow dung/ cow manure
Popiół	A ^d	%	9,3-30,1	13,9-22,1
Wilgoć	W ^r	%	11,1-38,8	8,4-15,5
Wartość opałowa	Q ^d _i	MJ/kg	8,4-14,0	14,0-14,7
Węgiel	C ^d	%	31,2-41,9	39-45,3
Wodór	H ^d	%	3,9-5,5	4,9-5,5
Azot	N ^d	%	2,9-4,9	1,6-2,8
Tlen	O ^d	%	32,8	17,8
Siarka	S ^d	%	0,3-1,0	0,3-0,5
Chlor	Cl ^d	%	0,1-1,0	0,1-1,0

Stałe paliwa wtórne, inaczej zwane także paliwami alternatywnymi (RDF, ang. Refuse Derived Fuel), charakteryzują się niejednorodnym składem oraz niestabilnością właściwości fizykochemicznych. Powoduje to powstawanie trudnień związanych z termiczną konwersją z wykorzystaniem instalacji nieprzygotowanych do spalania lub współspalania odpadów. Powszechnie obowiązująca definicja uznaje za RDF paliwo pochodzące z odzysku opadów oraz mające dużą wartość opałową (18 MJ/kg). Dodatkowo odpady te podlegają klasyfikacji ze względu na liczne właściwości, takie jak wartość opałowa, zawartość chloru czy zawartość rtęci (tab. 2.3). Wraz ze wzrostem zawartości chloru i rtęci oraz obniżeniem wartości opałowej zaobserwowano zmniejszenie klasy tego paliwa [14, 15, 16, 17, 18, 19].

Tabela 2.3

Klasyfikacja paliw alternatywnych [14, 15]

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	≤ 0,2	≤ 0,6	≤ 1,0	≤ 1,5	≤ 3
Zawartość rtęci	mediana	mg/MJ, w stanie roboczym	≤ 0,02	≤ 0,03	≤ 0,08	≤ 0,15	≤ 0,50
	80. percentyl	mg/MJ, w stanie roboczym	≤ 0,04	≤ 0,06	≤ 0,16	≤ 0,30	≤ 1,00

Przykładowe parametry RDF zamieszczono w tab. 2.4. Paliwo to charakteryzuje się stosunkowo dużą zawartością popiołu 19,96%, co jest spowodowane składem badanej próbki (50,1% plastik, 28,6% tekstylia, 3,6% drewno odpadowe, 14,8% papier oraz 2,9% popiół, piasek i inne). Wilgoć analizowanego RDF wynosi 2,5%. Zawartość węgla jest na podobnym poziomie do biomasy (45-56%). Chlor stanowi mniej niż 1%. Sód i potas to 0,51%. Analizując zawartość metali ciężkich, przedstawiony RDF charakteryzuje się największą zawartością cynku (8352 mg/kg). Ponadto zawiera także znaczne ilości chromu, ołowiu,

miedzi, manganu, niklu oraz kobaltu (102-806 mg/kg). Ilość pozostałych metali ciężkich nie przekracza 12 mg/kg.

Tabela 2.4
Podstawowe parametry dla paliwa alternatywnego RDF
(r – w stanie roboczym) [20]

Parametr	Symbol	Jednostka	Paliwo alternatywne (RDF)
Popiół	A ^r	%	19,96
Wilgoć	W ^r	%	2,5
Wartość opałowa	Q ^r _i	MJ/kg	19,93
Węgiel	C ^r	%	48,56
Wodór	H ^r	%	6,44
Azot	N ^r	%	0,94
Tlen	O ^r	%	20,39
Siarka	S ^r	%	0,23
Chlor	Cl ^r	%	0,47
Potas	K ^r	%	0,19
Sód	Na ^r	%	0,32
Arsen	As ^r	mg/kg	2,11
Kadm	Cd ^r	mg/kg	1,13
Kobalt	Co ^r	mg/kg	102
Chrom	Cr ^r	mg/kg	806
Miedź	Cu ^r	mg/kg	348
Rtęć	Hg ^r	mg/kg	0,99
Mangan	Mn ^r	mg/kg	288
Nikiel	Ni ^r	mg/kg	224
Ołów	Pb ^r	mg/kg	713
Antymon	Sb ^r	mg/kg	11,2
Wanad	V ^r	mg/kg	9,81
Cynk	Zn ^r	mg/kg	8352

Osady ściekowe w stanie surowym mają postać półpłynnej masy o zawartości wilgoci około 80% i zawartości popiołu około 7%. Przed procesem spalania lub współspalania zawartość wilgoci musi zostać zredukowana przez odwodnienie i suszenie. Procesy odwodnienia i suszenia osadów ściekowych są istotne dla optymalizacji ich późniejszych charakterystyk jako surowca – paliwa w procesach energetycznych. Jakość paliwa ma decydujący wpływ na przebieg procesów spalania energetycznego, w tym pośrednio na formowanie się stałych produktów ubocznych takich procesów. Tym samym charakterystyka ubocznych produktów spalania, bezpośrednio determinująca zakres ich przyszłych zastosowań, jest pochodną wielu procesów cząstkowych związanych z przygotowaniem, komponowaniem jakościowym i ilościowym paliwa, jak też jego późniejszą transformacją wysokotemperaturową. Identyfikacja wpływu różnych kombinacji wartości parametrów procesów pośrednich (m.in. odwodnienie, fermentacja anaerobowa, współspalanie z dodatkami) umożliwia określenie optymalnych ścieżek stopniowej konwersji dla precyzyjnie określonego zastosowania docelowego i umożliwia otrzymanie ubocznych produktów spalania, stanowiących od razu poszukiwany substytut dla zastosowań przemysłowych, domykając tym samym cykl obiegu surowca zgodnie z zasadami GOZ.

Przykładowe parametry osadu ściekowego po wstępnym przygotowaniu do badań pod kątem energetycznego wykorzystania prezentuje tab. 2.5. Osad został wstępnie wysuszony w temperaturze otoczenia, a następnie umieszczony na 12 godzin w suszarce elektrycznej w temperaturze 115°C, w celu sterylizacji i usunięcia pozostałej wilgoci. Tak przygotowany osad charakteryzuje się zawartością wilgoci poniżej 2% oraz stosunkowo wysoką zawartością popiołu (ponad 58%). Zawartość chloru jest stosunkowo niewielka i wynosi 0,09%.

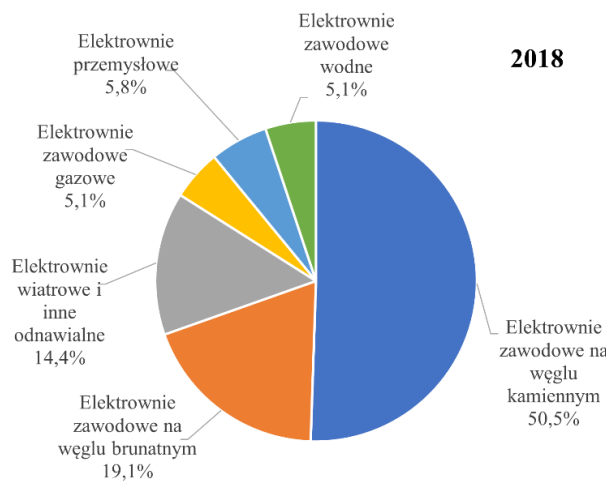
Tabela 2.5

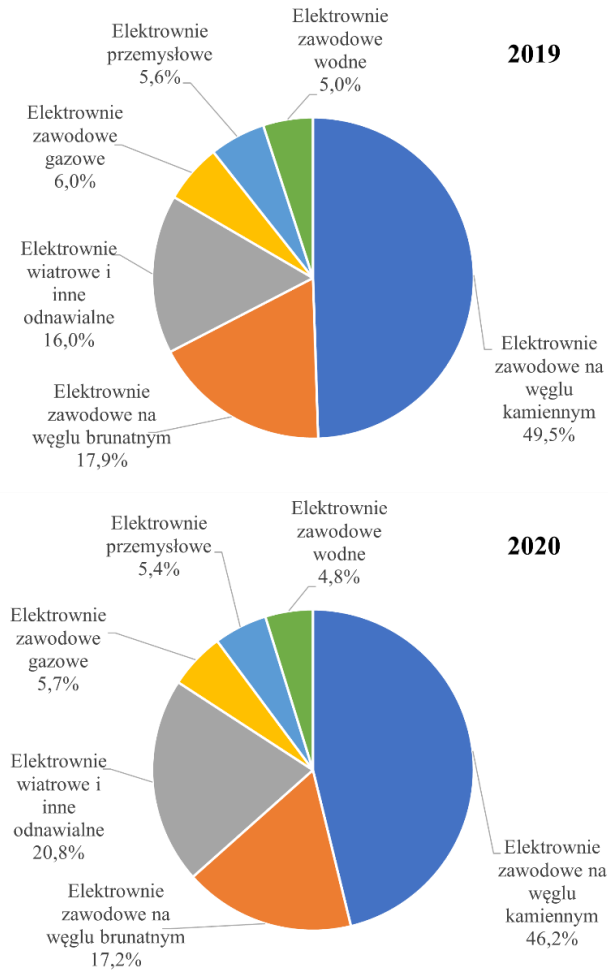
Podstawowe parametry dla osadu ściekowego
(d – w stanie suchym, r – w stanie roboczym)

Parametr	Symbol	Jednostka	Osad ściekowy
Popiół	A ^d	%	58,3
Wilgoć	W ^r	%	1,8
Wartość opałowa	Q ^d _i	MJ/kg	12,54
Węgiel	C ^d	%	31,77
Wodór	H ^d	%	4,05
Azot	N ^d	%	3,71
Tlen	O ^d	%	
Siarka	S ^d	%	1,34
Chlor	Cl ^d	%	0,09

2.1.1. Dostępność i poziom wykorzystania paliw niskojakościowych

W Polsce na przełomie lat 2018-2020 przeważały elektrownie zawodowe opalane węglem kamiennym (> 46%), jednakże tendencja wykorzystania tego paliwa jest spadkowa. Drugie i trzecie miejsca w rankingu mocy zainstalowanej stanowią elektrownie zawodowe opalane węglem brunatnym (>17%) oraz elektrownie wiatrowe i inne odnawialne (14,4-20,8%) (rys. 2.1).

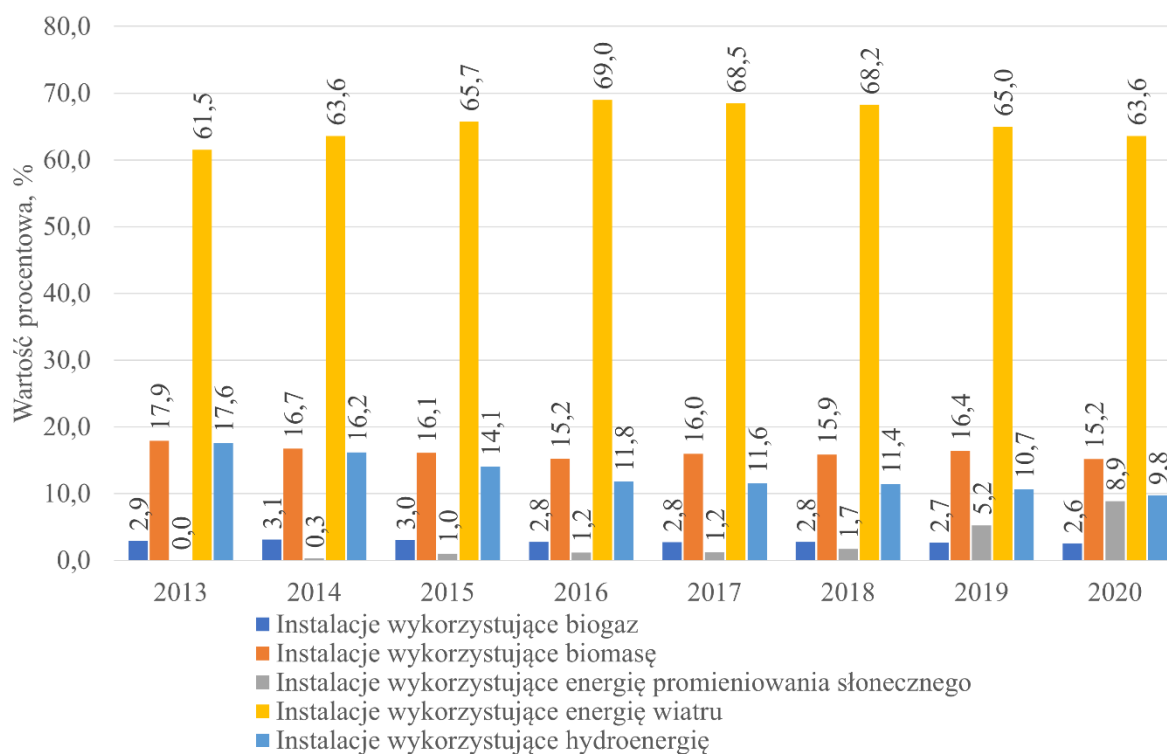




Rys. 2.1. Moc zainstalowana w Polsce – podział na poszczególne rodzaje elektrowni (opracowanie własne na podstawie [21])

Fig. 2.1. Installed capacity in Poland – division into individual types of power plants (own elaboration based on [21])

Odnawialne źródła energii (OZE) w Polsce to głównie instalacje wykorzystujące energię wiatru (w 2020 r. stanowiły 63,6% mocy zainstalowanej z OZE). Na drugim miejscu lokuje się biomasa, której udział kształtuje się na poziomie 15,2-17,9% energii z OZE. Stosunkowo duży jest także udział instalacji wykorzystujących hydroenergię (9,8-17,6%), jednakże systematycznie maleje w latach 2013-2020 (rys. 2.2).



Rys. 2.2. Moc zainstalowana w Polsce – podział ze względu na rodzaj instalacji OZE (opracowanie własne na podstawie [22])

Fig. 2.2. Installed capacity in Poland – breakdown by type of RES installation (own elaboration based on [22])

2.2. Technologie spalania paliw niskiej jakości

Szymon Ciukaj, Marek Pronobis, Przemysław Garbacz, Robert Wejkowski, Izabella Maj, Klaudiusz Gołombek, Sylwester Kalisz

Ze względu na szybki wzrost gospodarczy kraju konieczne jest zabezpieczenie wydajnego systemu energetycznego, który zapewni dostawy prądu ich odbiorcom. Jednak wytwarzanie energii musi zachodzić z wykorzystaniem bezpiecznych dla środowiska technologii produkcji energii oraz przy coraz bardziej ograniczonym wykorzystaniu paliw kopalnych. Ograniczenia te związane są głównie z limitowaniem emisji CO₂ do atmosfery oraz ze zobowiązaniami związanymi ze zwiększeniem zakresu wykorzystania odnawialnych źródeł energii w wytwarzaniu energii elektrycznej. W warunkach polskich tym odnawialnym nośnikiem energii jest przede wszystkim biomasa, zwłaszcza odpadowa (pozostałości z produkcji rolniczej i przemysłowej), dlatego jest ona obecnie wykorzystywana w polskich elektrowniach do częściowego zastępowania węgla. Energetyczne spalanie biomasy związane jest jednak z wieloma niedogodnościami i trudnościami.

Istniejące jednostki energetyczne to technologiczne układy wytwarzania energii elektrycznej, zaprojektowane do spalania węgla. Wykorzystanie biomasy do współspalania

z węglem na szeroką skalę w kotłach projektowanych do spalania węgla powoduje wiele wyzwań technologicznych, w tym nieuniknione pogorszenie sprawności kotła, co powoduje, że dla zastąpienia określonego udziału cieplnego węgla biomasą, trzeba jej spalić więcej (o ok. 2-10%) niż wynikałoby to z samego udziału cieplnego.

W zaistniałej sytuacji konieczne jest opracowanie zakresu prac modernizacyjnych, które umożliwią dobór najkorzystniejszego sposobu wykorzystania biomasy w kotłach energetycznych. Dodatkowym wyzwaniem będzie także zróżnicowanie technologiczne jednostek wytwórczych, w których występują technologie kotłowe do spalania pyłu węglowego, technologie fluidalne oraz rusztowe. Duże zróżnicowanie parametrów paliwowych biomasy, np. wartość opałowa, może się zmieniać w zakresie 5–18 MJ/kg i jest dodatkowym elementem wpływającym na określenie dopuszczalnych udziałów cieplnych różnych rodzajów biomasy, przy których jest jeszcze możliwe jej współspalanie z węglem.

2.2.1. Problemy eksploatacyjne podczas spalania paliw stałych niskiej jakości

Bez względu na rodzaj technologii kotłowej, wykorzystanie do spalania paliwa o charakterystyce znacząco odbiegającej od zakresu projektowego istniejącego kotła powoduje wiele niekorzystnych zjawisk eksploatacyjnych, które nie tylko utrudniają eksploatację kotła, ale w skrajnych przypadkach mogą spalanie pewnych paliw uczynić nieopłacalnym. W zależności od rodzaju stosowanego biopaliwa, jego wpływ na proces spalania będzie różny dla różnych form biomasy. Główne problemy eksploatacyjne, bez względu na technologię kotłową w przypadku współspalania biomasy, to skłonność powstającego biomasowego popiołu lotnego do tworzenia osadów na powierzchniach ogrzewanych kotła oraz korozja powierzchni ogrzewanych, zarówno ta wysokotemperaturowa, związana ze zmianą składu chemicznego paliwa, jak i korozja niskotemperaturowa, związana z większą wilgotnością biomasy, a więc na dwa zjawiska istotnie wpływające na sprawność kotła.

Korozja wysokotemperaturowa jest zjawiskiem szczególnie występującym w kotłach energetycznych o wysokich parametrach produkowanej pary >90 bar(g); $>500^{\circ}\text{C}$ i uzależniona jest od zawartości korozyjnych związków chloru (Cl) w spalanej biomasie. Badania oraz wnioski określające wpływ związku chloru na korozję materiałów kotłowych zostały przedstawione w pkt. 2.2.2.

Elementy kotła narażone na kontakt ze spalinami o temperaturze niższej od temperatury punktu rosy t_r (albo gdy temperatura powierzchni omywanej jest niższa od t_r) są zagrożone niskotemperaturową korozją kwasową. Zagrożenie to dotyczy przede wszystkim podgrzewaczy powietrza, elektrofiltrów, a także kanałów spalin i kominów. Szybkość korozji zależy od strumienia wykroplonych ze spalin gazów kwaśnych, który jest z kolei zależny od zawartości pary wodnej w spalinach, różnicy temperatur między spalinami a powierzchnią

wykrapiania oraz od koncentracji par gazów kwaśnych (H_2SO_4 , HCl) w spalinach. Badania opisujące procesy korozyjne związane z przekroczeniem kwasowego punktu rosy w warunkach eksploatacyjnych kotłów przedstawiono w pkt. 2.2.3.

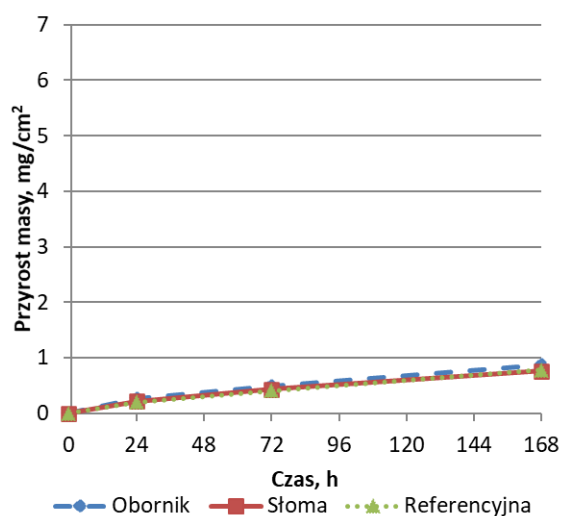
Większość rodzajów biomasy, w tym przede wszystkim szeroko wykorzystywane drewno leśne, biomasa z upraw agrarnych i odpady biodegradowalne, charakteryzuje się bardzo niskim udziałem zawartości mineralnej (1-8%) w porównaniu z węglem kamiennym (15-24%), co podczas ich spalania lub współspalania w kotłach daje spaliny o mniejszym udziale popiołu lotnego. Znaczącej zmianie ulega natomiast skład pierwiastkowy takiego popiołu lotnego, w którym dominują związki o silnych właściwościach osadotwórczych obniżających temperatury topliwości popiołu. Dodatkowym parametrem zwiększającym podatność popiołu biomasowego do tworzenia osadówi zanieczyszczenia powierzchni ogrzewanych w kotle jest jego granulacja. Popiół powstający ze spalania biomasy jest drobnoziarnisty o granulacji $<100 \mu m$ i dużych właściwościach adhezyjnych. W pkt. 2.2.4 przedstawione zostały wyniki dokumentujące badania obiektowe, obrazujące problemy związane z zanieczyszczeniem powierzchni ogrzewanych w kotle, w warunkach współspalania biomasy.

2.2.2. Wpływ rodzaju paliwa i temperatury na szybkość korozji chlorowej

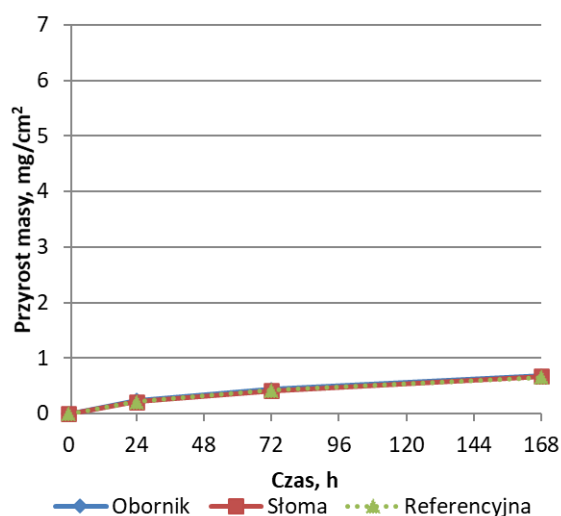
Celem badań prezentowanych w tym podrozdziale jest określenie kinetyki i produktów korozji dla dwóch rodzajów biomasy: słomy zbóż mieszanych oraz obornika krowiego. Badania przeprowadzono na próbkach stali kotłowych 16Mo3 i 10CrMo9-10, z których wytwarza się powierzchnie wymiany ciepła w komorach spalania. Przeprowadzone testy korozyjne polegały na pomiarze przyrostu masy stalowych próbek pokrytych popiołem oraz na szczegółowej analizie produktów korozji metodą SEM-EDS.

Badane stale pocięto na kwadratowe kupony o wymiarach 20x20 mm, polerowano papierem SiC o uziarnieniu 240-1200 i oczyszczono w kąpeli ultradźwiękowej w acetonie, w celu uzyskania czystej powierzchni. Po wstępnym utlenieniu w temperaturze 200°C próbki umieszczano w ceramicznych tyglach, a ich górną powierzchnię pokryto popiołami z badanych paliw. Dolna powierzchnia nie została pokryta i nie uwzględniono jej w obliczeniach. Próbki umieszczono w piecu muflowym na 168 godzin. Testy odbywały się w trzech wartościach temperatury: 460, 510 i 560°C. Podczas badań przyjęto, że przebieg korozji w początkowej fazie jest liniowy, a następnie paraboliczny, dlatego masę próbek mierzono po 24, 72 i 168 godzinach eksperymentu. Przyrost masy każdej próbki określono w mg/cm^2 , a szybkość korozji przedstawiono jako funkcję czasu ekspozycji. Po 168 h ekspozycji próbki stali z osadami wyjęto z pieca, zainkludowano w żywicy epoksydowej i wykonano zglądy metalograficzne. Zglądy poddano analizie SEM-EDS w celu określenia składu pierwiastkowego i struktury produktów korozji.

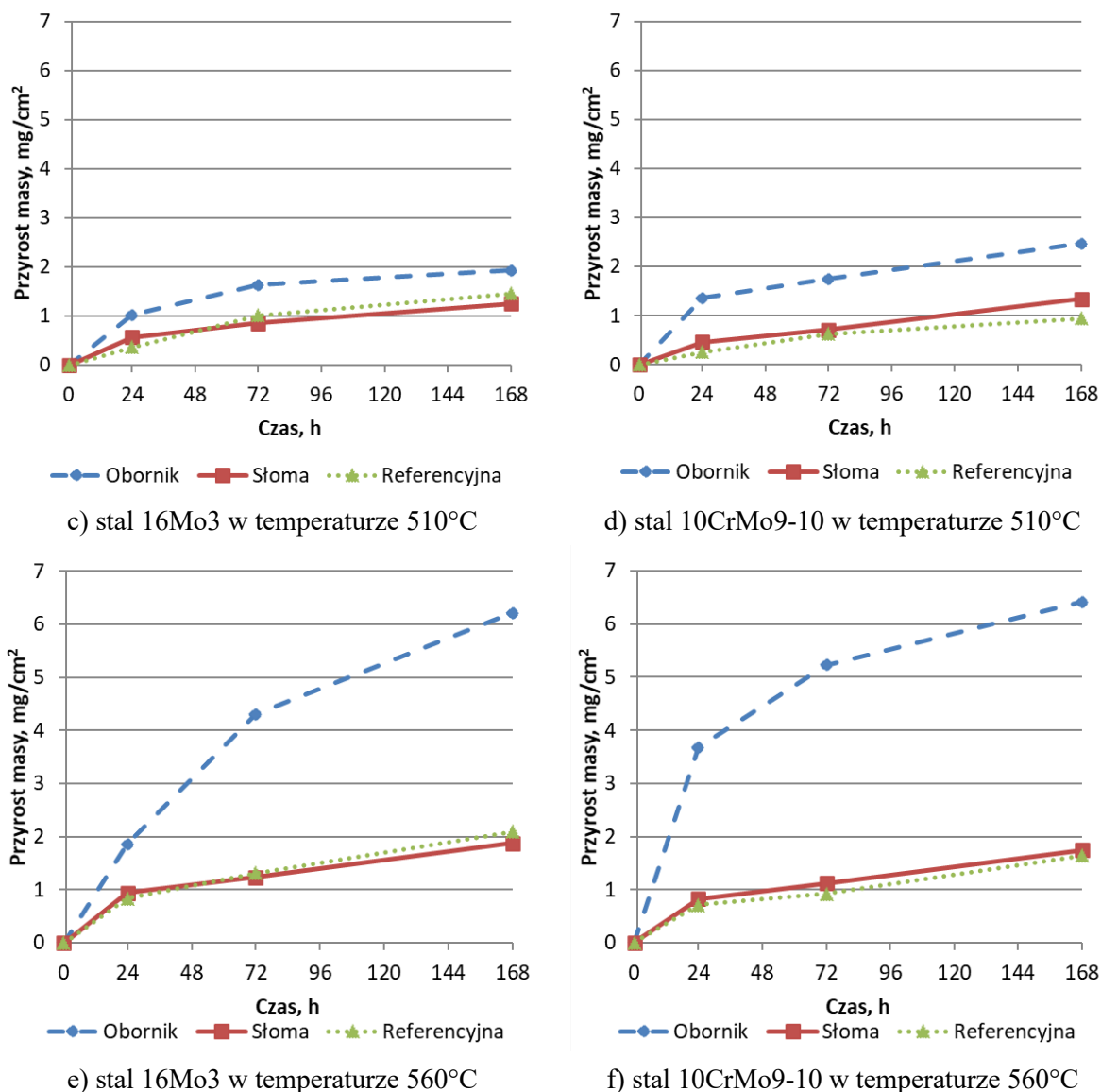
Krzywe obrazujące tempo korozji badanych próbek przedstawiono na rys. 2.3. W temperaturze 460°C szybkość korozji jest niewielka i niemal niezależna od rodzaju popiołu. Różnice dla popiołu z obornika, ze słomy i próbki referencyjnej są nieznaczne (rys. 2.3a, b). W każdym przypadku zarejestrowany przyrost masy po 168 h jest niższy niż 1 mg/cm², zarówno dla stali 16Mo3, jak i 10CrMo9-10. W temperaturze 510°C zaobserwowano oddziaływanie korozyjne popiołu z obornika. Przyrost masy próbek pokrytych tym popiołem jest zauważalnie wyższy niż w przypadku słomy i próbek referencyjnych, i wynosi około 2 mg/cm² w przypadku 16Mo3 oraz powyżej 2 mg/cm² w przypadku 10CrMo9-10 (rys. 2.3c, d). W temperaturze 560°C przyrost masy próbki pokrytej popiołem z obornika wzrósł ponad trzykrotnie i przekroczył 6 mg/cm² dla obu gatunków stali (rys. 2.3e, f). Nie zaobserwowano natomiast istotnej aktywności korozyjnej popiołu ze słomy. Popiół z obornika charakteryzuje się wysoką zawartością chloru i umiarkowaną zawartością siarki, co sprzyja tworzeniu niskotopliwych mieszanin eutektycznych i procesowi dyfuzji na granicy stal-popiół. Jednak popiół ze słomy charakteryzuje się niższymi wartościami temperatur charakterystycznych topliwości popiołu, co zwykle oznacza skłonność do tworzenia niskotopliwych związków. Można zatem wnioskować, że dla badanych paliw wysoka zawartość chloru jest czynnikiem kluczowym i w największym stopniu wpływa na szybkość korozji.



a) stal 16Mo3 w temperaturze 460°C



b) stal 10CrMo9-10 w temperaturze 460°C



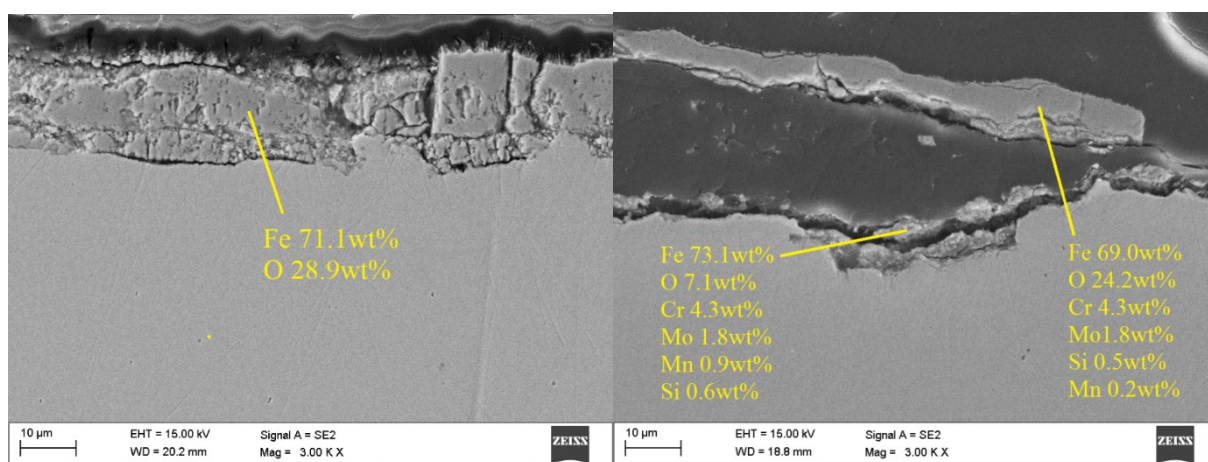
Rys. 2.3. Krzywe grawimetryczne testów korozyjnych [12]
 Fig. 2.3. Gravimetric curves of corrosion tests [12]

Na rys. 2.4 pokazano zdjęcia SEM badanych próbek stali po 168 godzinach ekspozycji w temperaturze 560°C. Zdjęcia próbek po ekspozycji w temperaturach 460 i 510°C nie są prezentowane, ponieważ nie zaobserwowano znaczącej interakcji między stalą a popiołami.

W przypadku próbek referencyjnych obu gatunków stali głównym składnikiem warstwy tlenkowej są tlenki żelaza (rys. 2.4a, b). Na próbkach pokrytych popiołem ze słomy również nie zaobserwowano składników innych niż tlenki żelaza (rys. 2.4c, d). Oznacza to, że nie doszło do interakcji pomiędzy stalą a warstwą popiołu. Niewielka obecność węgla pochodzi z żywicy epoksydowej, użytej w procesie przygotowania próbek.

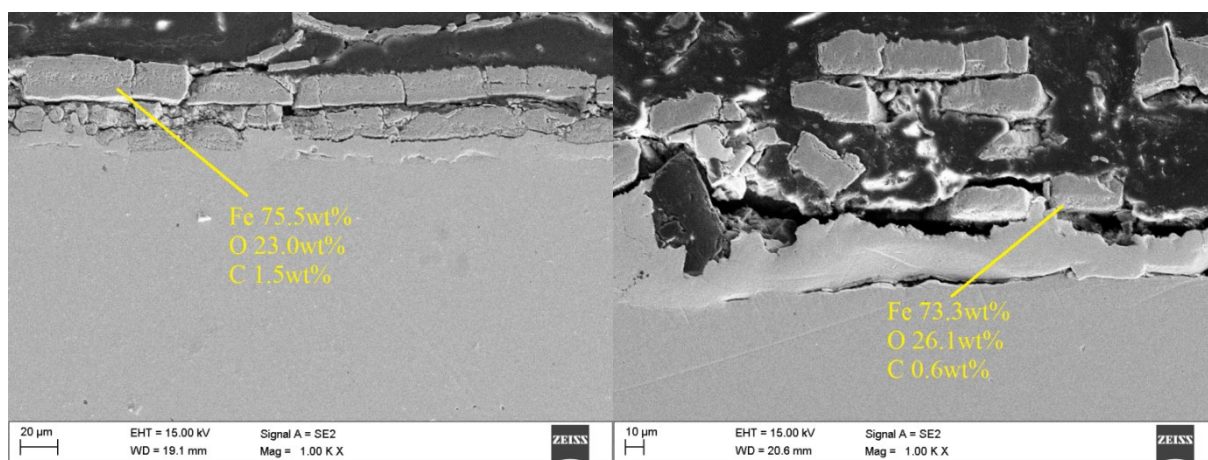
W przypadku popiołu z obornika warstwa tlenkowa na stali 10CrMo9-10 jest wielowarstwowa i bardziej porowata. Pokazuje to silny potencjał korozyjny tego popiołu i jest spójna z wynikami testów grawimetrycznych. W przypadku 16Mo3 szybkość korozji była zauważalnie wolniejsza niż w przypadku 10CrMo9-10, co ma związek z różną

zawartością chromu w badanych stalach. W warstwie tlenkowej na 16Mo3 stwierdzono niewielką ilość chlorków (1,3%), jednak głównymi składnikami były tlenki żelaza. Nie wykryto miejsc o szczególnie wysokiej zawartości chloru lub potasu, można więc przepuszczać, że w tym przypadku wystąpiło oddziaływanie korozyjne fazy stałej z fazą stałą. W przypadku 10CrMo9-10, w warstwie tlenkowej obecny jest chlor i niewielka ilość potasu. W niektórych miejscach, w szczelinach i pęknięciach warstwy, obecne są cząstki o bardzo wysokiej zawartości chloru (powiększenie widoczne na rys. 2.4g). Prawdopodobnie doszło do powstania niskotopliwych związków chloru z żelazem, np. FeCl_2 , ponieważ chlorki żelaza powstają w warunkach alkalicznych w wysokiej temperaturze [23, 24]. Możliwa jest sytuacja, że mieszanina $\text{FeCl}_2\text{-NaCl-NiCl}_2$ występuje w formie płynnej już w temperaturze poniżej 400°C [25]. Biorąc pod uwagę niejednorodność popiołu oraz obecność cząstek o różnym składzie (nieregularna koncentracja chlorków i innych pierwiastków), takie warunki mogły wystąpić lokalnie i prowadzić do powstania niskotopliwych związków. Ponadto mogły powstać chlorki chromu CrCl_2 i CrCl_3 , ponieważ chrom jest obecny w warstwie tlenkowej w pobliżu powierzchni metalu [26, 27].



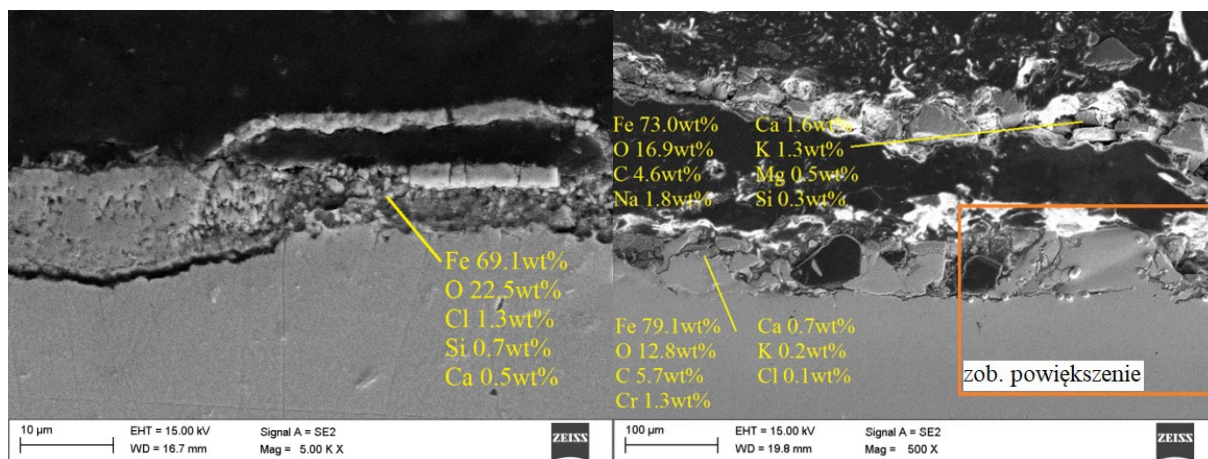
a) próbka referencyjna 16Mo3

b) próbka referencyjna 10CrMo9-10



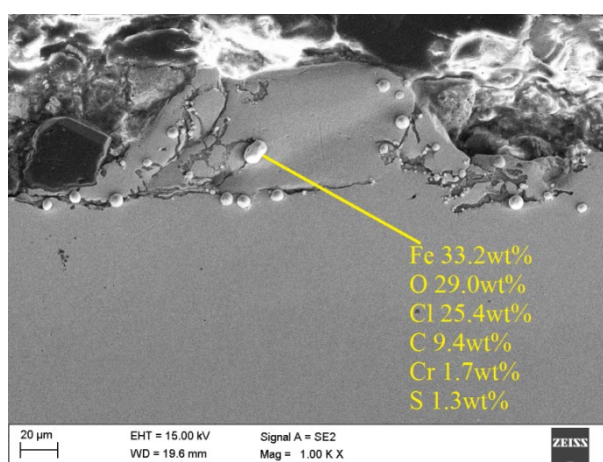
c) próbka 16Mo3 pod popiołem ze słomy

d) próbka 10CrMo9-10 pod popiołem ze słomy



e) próbka 16Mo3 pod popiołem z obornika

f) próbka 10CrMo9-10 pod popiołem z obornika



g) powiększenie wybranego obszaru próbki 10CrMo9-10 pod popiołem z obornika

Rys. 2.4. Zdjęcia SEM próbek stali po 168 godzinach ekspozycji w temperaturze 560°C. Kolor czarny=żywica epoksydowa, szary=stal/warstwa tlenkowa, biały=srebrny film użyty podczas przygotowania próbek [12]

Fig. 2.4. SEM photos of steel samples after 168 hours of exposure at 560°C. Black=epoxy resin, gray=steel/oxide layer, white=silver film used for sample preparation [12]

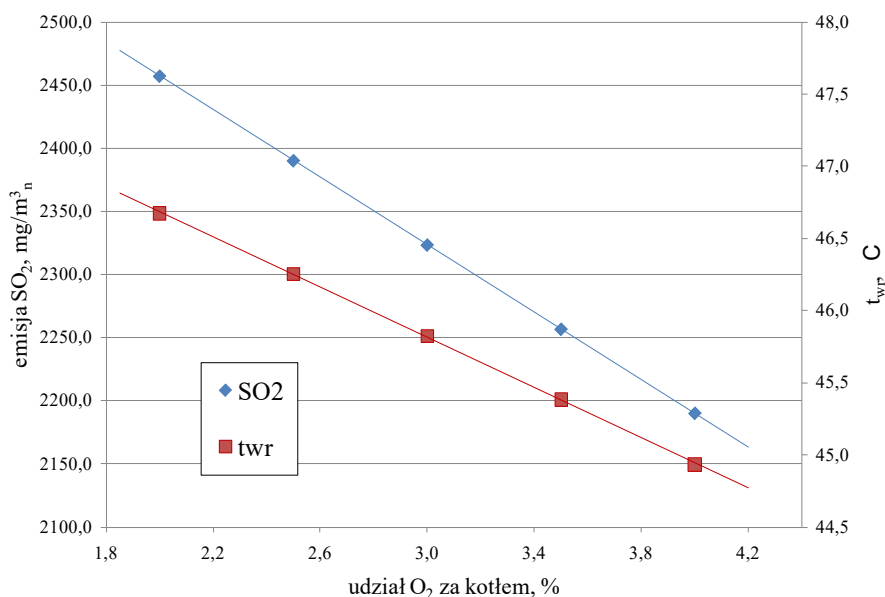
2.2.3. Wpływ współspalania biopaliw na korozję niskotemperaturową

Kocioł jest urządzeniem, w którym energia chemiczna paliwa jest zamieniana w ciepło. W komorze spalania zachodzą reakcje utleniania pierwiastków palnych (węgla, wodoru i siarki), w wyniku czego wydziela się ciepło. Nośnikiem tego ciepła są gazy spalinowe, które płynąc przez kocioł, omywają kolejne powierzchnie wymiany ciepła, oddając swoją energię, przez co ich temperatura maleje. Produktami spalania są ciepło i spaliny zawierające w swym składzie m.in. SO_2 i SO_3 , jako efekt utleniania siarki zawartej w paliwie S^r , oraz parę wodną. Para wodna zaczyna się wykraplać ze spalin, kiedy uzyska parametry nasycenia, czyli w momencie, kiedy osiągnie temperaturę wodnego punktu rosy t_{wr} . Zawarty w spalinach SO_3 powoduje podwyższenie temperatury wodnego punktu rosy o Δt_r . Zatem temperatura kwasowego punktu rosy, odpowiadająca kondensacji H_2SO_4 ze spalin, wynosi:

$$t_r = t_{wr} + \Delta t_r \quad (2.1)$$

Elementy układu narażone na działanie spalin o temperaturze niższej od t_r (albo gdy temperatura powierzchni jest niższa od t_r) są zagrożone korozją niskotemperaturową. Dotyczy to głównie obrotowych podgrzewaczy powietrza (ROPP), a także elektrofiltrów (EF) i kanałów spalin wraz z kominem. Intensywność korozji jest zależna od strumienia wykroplonego kwasu, który jest funkcją różnicy temperatur między spalinami a powierzchnią osiadania oraz stężenia H_2SO_4 . Dodatkowym, niekiedy istotniejszym od korozji istotnym, zagrożeniem jest osadzanie się na wykroplonej cieczy cząstek popiołu lotnego, tworzących trudno usuwalne osady.

Krople cieczy kwasu siarkowego mają duże napięcie powierzchniowe, co utrudnia ich ponowne odparowanie [28] i dlatego nawet w przypadku niedużej zawartości H_2SO_4 w spalinach, na powierzchni kondensacji osadza się kwas o znacznie większej koncentracji. Ogólnie biorąc, temperatura kwasowego punktu rosy jest uzależniona od zawartości siarki w paliwie S' , udziału SO_3 w spalinach (i koncentracji H_2SO_4) oraz stosunku nadmiaru powietrza w kotle λ (udziału O_2 w spalinach). Intensywność korozji zależy również od temperatury ścianek elementów metalowych, z którymi mają styczność zasiarczone spaliny. Zwiększanie wymienionych parametrów będzie również zwiększać zagrożenie korozją niskotemperaturową. Jedynie zwiększony udział O_2 w spalinach, przyczynia się do obniżenia zagrożenia korozją – rys. 2.5; obniżenie temperatury metalu przyspiesza zjawiska korozyjne. W krajowych elektrowniach wyraźne zmiany charakterystyki paliwa obserwuje się nawet w kilkugodzinnych okresach i wynikają one przede wszystkim z różnorodności dostaw węgla, a także współspalanych biomas. Skład pierwiastkowy paliwa jest parametrem, na który jest niewielki wpływ. Podobnie jest w przypadku λ , które jest jak najniższe z uwagi na konieczność dotrzymania emisji NO_x i ma decydujący wpływ na warunki spalania w komorze paleniskowej. Wynika stąd, że dla oceny t_r podstawowe znaczenie ma określenie t_{wr} , a spalanie paliw o dużej wilgotności może istotnie podwyższyć t_r . Opisywany problem nabiera szczególnego znaczenia w aspekcie powszechnego współspalania w energetyce różnego rodzaju biomas, często o bardzo dużej zawartości wilgoci.



Rys. 2.5. Wpływ udziału O₂ w spalinach za kotłem na stężenie SO₂ i poziom temperatury wodnego punktu rosy spalin przy spalaniu węgla o zawartości $S^r = 0,7\%$

Fig. 2.5. Influence of O₂ content in flue gases downstream of the boiler on concentration of SO₂ and the level of water dew point temperature when burning coal with a content of $S^r = 0.7\%$

2.2.3.1. Wpływ wilgotności paliwa na punkt rosy spalin wylotowych

Do rozważań dotyczących wodnego punktu rosy przyjęto dwa węgle o silnie różniące się wilgotności i wartości opałowej oraz 5 silnie zróżnicowanych biomas o znanych właściwościach – tab. 2.6.

Tabela 2.6

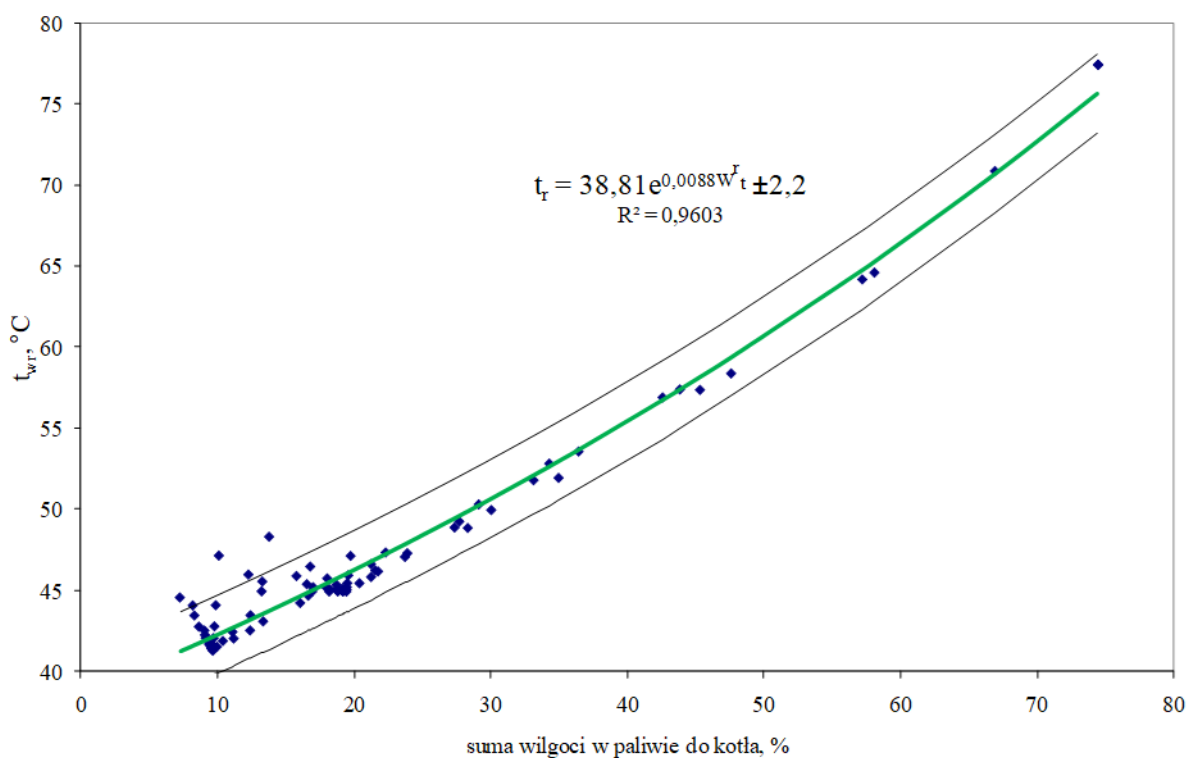
Charakterystyki węgla i paliw dodatkowych

Parametr	Wymiar	Węgiel		Paliwa dodatkowe				
		A	B	Biomasa z drzew iglastych [29]	Drewno odpadowe [30]	Osad ściekowy suszony (OSS) [30]	Drewno wierzby [31]	Osad ściekowy mokry (OSM) [30]
Wartość opałowa, Q_i^r	kJ/kg	17878	21034	6295	14460	10900	17390	1000
Zawartość popiołu, A^r	%	20,2	22,6	10,78	0,80	38,52	2,17	9,20
Zawartość wilgoci, W_t^r	%	19,4	9,7	52,42	20,00	10,34	7,21	77,50
Zawartość siarki, S^r	%	0,70	0,66	0,11	0,10	1,83	0,12	0,29

Dla oceny wpływu współspalania paliw (zestawionych w tab. 2.6) na poziom wodnego punktu rosy spalin wykonano obliczenia, których rezultaty zamieszczono w [32]. Z podanych zestawień wynika, że zmiana gatunku spalanej węgla może powodować zmiany t_{wr} rzędu 4 K. Dodatek biomasy praktycznie zawsze powoduje podwyższenie punktu rosy

spalin kotłowych. Na ogół, przy spotykanych w praktyce udziałach biomasy w kotle energetycznym, podwyższenie to nie przekracza 8 K. Jedynie podczas współspalania mokrych osadów ściekowych temperatura rosy osiąga wartości znacznie przewyższające t_{wr} dla spalania samego węgla. Są jednak również biomasy (np. suche drewno), które praktycznie nie podnoszą t_{wr} , a jednocześnie, z uwagi na małą zawartość siarki, będą się charakteryzowały niewielką różnicą między kwasowym a wodnym punktem rosy, który w tej sytuacji może być niższy niż przy spalaniu węgla.

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń wyznaczono zależność wykładniczą $t_{wr} = f(W^r_t)$ – rys. 2.6. Z wykresu wynika, że mimo bardzo znacznego zróżnicowania charakterystyk węgla i paliw dodatkowych wartości punktu rosy spalin dla współspalania można opisać za pomocą podanej funkcji ze stosunkowo dużą dokładnością.



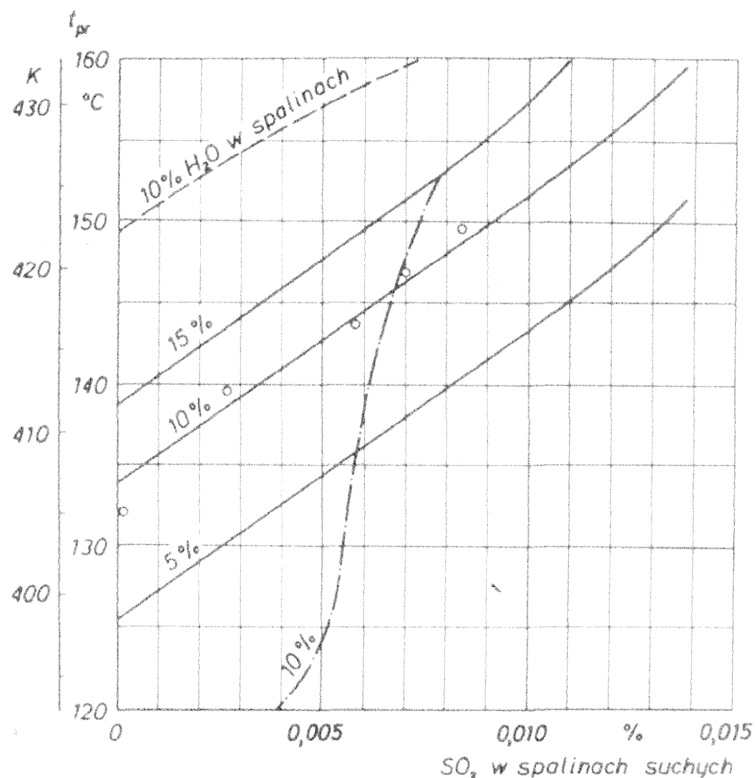
Rys. 2.6. Zależność wodnego punktu rosy spalin od wilgotności mieszaniny paliw podczas współspalania węgla i biomasy

Fig. 2.6. Dependence of fuel mixture humidity on water dew point of flue gas during coal and biomass co-combustion

Jak widać t_{wr} leży poniżej temperatury spalin wylotowych i temperatury ścianek usytuowanych w końcowych kanałach spalinowych kotłów pyłowych. Względna intensywność korozji będzie maleć w miarę zwiększania udziału O_2 w spalinach za kotłem.

2.2.3.2. Pomiary kwasowego punktu rosy spalin

Powszechnie stosowane metody szacowania temperatury punktu rosy spalin to metody obliczeniowe, które polegają na próbach określenia udziału SO_2 i SO_3 w spalinach, np. wykorzystując równanie Abela [33].



Rys. 2.7. Zależność $t_r = f(\text{SO}_3)$ przy różnych zawartościach H_2O w spalinach wg badań [34]

Fig. 2.7. Relationship $t_r = f(\text{SO}_3)$ at different H_2O contents in flue gases according to [34]

Metodą najczęściej stosowaną w praktyce jest oznaczanie zawartości SO_3 w spalinach lub bezpośredni pomiar t_r na podstawie pomiaru przewodności elektrycznej lub zmian oporności filmu cieczowego. Zasadą określenia t_r jest ujawnienie powstania filmu cieczowego na chłodzonej powierzchni czujnika umieszczonego w strumieniu spalin. Pomiar odbywa się w ten sposób, że oczyszczony czujnik, wyposażony w elektrody i termoelementy, wprowadza się w strumień gorących spalin w miejscu, w którym należy zbadać zagrożenie korozją. Po wyrównaniu temperatury czujnika z temperaturą spalin, włącza się przepływ czynnika chłodzącego w celu stopniowego obniżania temperatury jego powierzchni. Za temperaturę punktu rosy przyjmuje się moment wystąpienia przepływu prądu między elektrodami, świadczący o wystąpieniu filmu cieczowego na powierzchni czujnika.

Pomiar kwasowego punktu rosy przeprowadzany jest dla uzyskania następujących informacji:

- określenie zagrożenia korozją niskotemperaturową i powstawaniem trudno usuwalnych osadów w ROPP na skutek wykroplenia rosy w warunkach współspalania biomasy,
- ocena ewentualnej konieczności zastosowania wstępnego podgrzania powietrza przed ROPP,

- sprawdzenie możliwości podniesienia sprawności kotła przez obniżenie temperatury spalin wylotowych (15°K temperatury spalin odzyskanej na wylocie z kotła, to podniesienie sprawności o ok. 1p.%).

Pomiary kwasowego punktu rosy spalin wykonywano metodą przewodnościową za pomocą przyrządu ADM 220 firmy Land (model ADM 220). Poniżej zamieszczona została krótka charakterystyka przyrządu.

Czujnik	
Materiał:	Stal nierdzewna
Detektor:	Szkło Pyrex z platynowymi elektrodami
Temperatura gazu:	0-400°C
Długość lancy:	1,2 m
Miernik	
Układ pomiarowy:	Mikroprocesor
Wyświetlanie:	Temperatura punktu rosy, RBU, temperatura spalin, zawartość SO ₃ , sprawność i MMT
Dokładność pomiaru:	+/-2°K
Temperatura pracy:	0 do 49°C



2.2.3.3. Badanie punktu rosy w kotle pyłowym OP 650

Określenie punktu rosy spalin przeprowadzono w kanałach wylotowych spalin za ROPP kotła OP 650. Schemat umiejscowienia króćców pomiarowych w kanale spalin na zimnym końcu ROPP przedstawiony został na rys. 2.8. Wyniki pomiarów podano w tab. 2.7.

Tabela 2.7

Pomiar punktu rosy kotła OP 650 (ze współspalaniem biomasy)		
Kocioł K10 - współspalanie biomasy (5% udziału masowego)		
Temperatura kwasowego punktu rosy [°C]	Temperatura spalin w miejscu pomiaru punktu rosy [°C]	O ₂ w spalinach w miejscu pomiaru punktu rosy [%]
55	140 ÷ 144	4,72
Wodny punkt rosy t_{wr}	41,69°C	
t_r	56 °C @ 3,5% O ₂	

Uzyskane rezultaty można uznać za nietypowe, ponieważ mimo współspalania w kotle wilgotnej biomasy o udziale masowym 5% w całkowitej ilości paliwa podawanego do spalania, wartość t_r była wyższa o ok. 13 K od obliczeniowej wartości wodnego punktu rosy. Przyczyną takiego stanu rzeczy może być charakterystyka paliwa – tab. 2.8 [35], o stosunkowo dużej zawartości siarki, przy względnie niskiej wilgotności, a także skład popiołu lotnego (mała zawartość składników alkalicznych) o małej zdolności do samoodsiarczania spalin.

Tabela 2.8

Analiza techniczna i składu elementarnego paliwa (węgiel + biomasa) spalanego w kotle [35]

Oznaczenie	Symbol	Jednostka	Wartość oznaczona	Niepewność ¹
Zawartość wilgoci całkowitej	W_t^r	%	10,3	0,3
Zawartość wilgoci przemijającej	W^a	%	5,2	0,1
Zawartość popiołu	A^a	%	22,2	0,1
Zawartość popiołu	A^r	%	21,0	0,2
Zawartość siarki całkowitej	S_t^a	%	1,12	0,03
Zawartość siarki całkowitej	S_t^r	%	1,06	0,03
Zawartość siarki popiołowej	S_A^a	%	0,27	0,03
Zawartość siarki palnej	S_C^a	%	0,85	0,03
Zawartość węgla	C_t^a	%	56,8	0,4
Zawartość wodoru	H_t^a	%	3,98	0,16
Zawartość azotu	N^a	%	0,92	0,10
Zawartość tlenu	O_d^a	%	10,05	0,31
Zawartość chloru	Cl^a	%	0,218	0,012
Ciepło spalania	Q_s^a	J/g	23229	67
Wartość opałowa	Q_i^a	J/g	22233	67
Wartość opałowa	Q_i^r	J/g	20906	71
Zawartość węgla	C_t^r	%	53,02	0,5

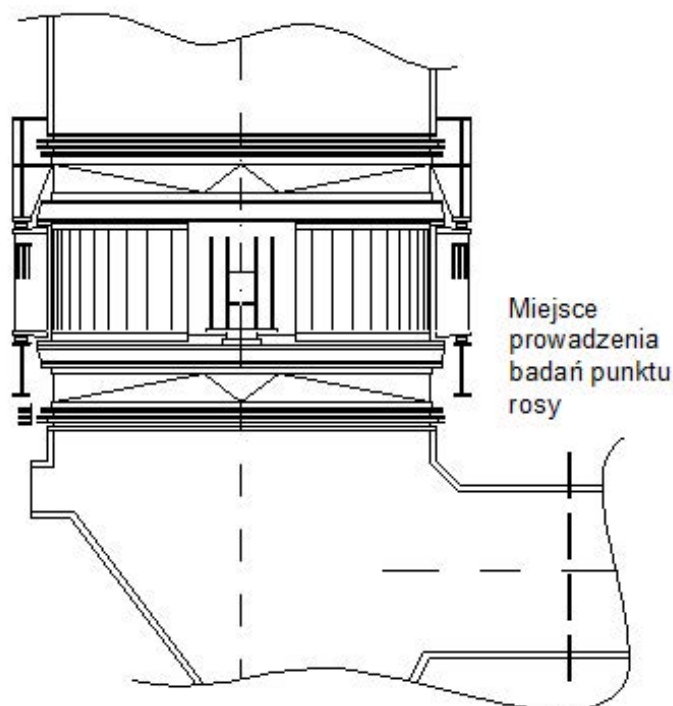
Tabela 2.9

Skład tlenkowy popiołu z paliwa (węgiel + biomasa) spalanego w kotle [35]

Oznaczenie	Symbol	Jednostka	Wartość oznaczona
Zawartość ditlenku krzemu	SiO ₂	%	50,33
Zawartość tritlenku diglinu	Al ₂ O ₃	%	27,66
Zawartość tritlenku diżelaza	Fe ₂ O ₃	%	6,47
Zawartość tlenku wapnia	CaO	%	2,67
Zawartość tlenku magnezu	MgO	%	3,13
Zawartość dekatlenku tetrafosforu	P ₄ O ₁₀	%	0,34
Zawartość ditlenku tytanu	TiO ₂	%	1,06
Zawartość tlenku sodu	Na ₂ O	%	0,61
Zawartość tlenku dipotasu	K ₂ O	%	3,18

¹ Niepewność rozszerzona pomiaru wyznaczona jest dla poziomu ufności 0,95.

Podane charakterystyki paliwa nie wykazują istotnego wpływu współspalanej biomasy na mieszankę paliw. Zarówno skład paliwa, jak i popiołu mieszczą się w zakresie typowym dla krajowych węgli energetycznych.



Rys. 2.8. Schemat umieszczenia króćców pomiarowych do pomiaru punktu rosy za ROPP

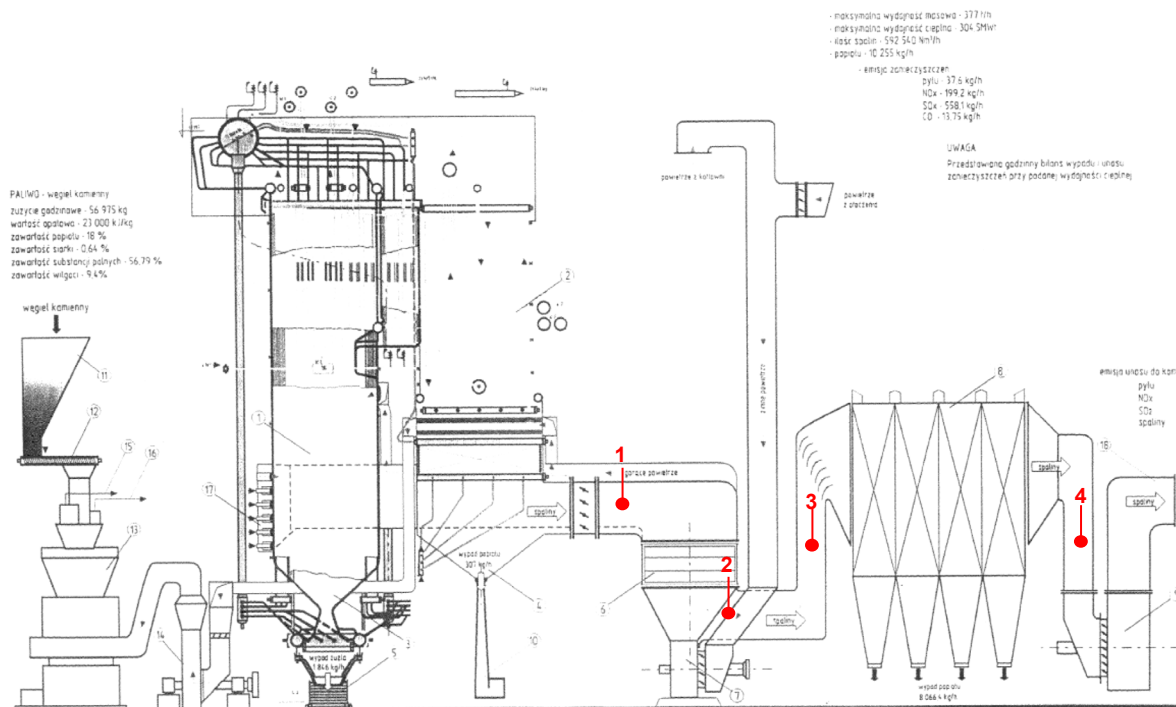
Fig. 2.8. Scheme of location of measuring ports for dew point measurement downstream of the RAH

2.2.3.4. Badanie punktu rosy w kotle OP 380

Pomiar przeprowadzono w kanale spalinowym przed obrotowym podgrzewaczem powietrza, za ROPP oraz w kanałach za instalacją podawania reagenta odsiarczającego do spalin przed i za elektrofiltrem – rys. 2.9.

Uzyskane wyniki pomiarów, przy obciążeniu kotła 125 MW, zestawiono w tab. 2.10. Pomiary 1 oraz 2 dotyczą wyników bazowych, czyli uzyskanych dla spalin zsiarczonych, przed instalacją podawania reagenta odsiarczającego.

UKŁAD TECHNOLOGICZNY KOTŁA OP-380k



Rys. 2.9. Schemat umiejscowienia króćców pomiarowych w ciągu spalinowym:

- 1 – pomiar przed ROPP (przed instalacją odsiarczania)
- 2 – pomiar za ROPP (przed instalacją odsiarczania)
- 3 – pomiar w kanale wlotowym do elektrofiltru
- 4 – pomiar w kanale wylotowym z elektrofiltru

Fig. 2.9. Location of measuring ports in the flue gas duct:

- 1 – measurement before RAH (before desulphurization installation)
- 2 – measurement after RAH (before desulphurization installation)
- 3 – measurement in the inlet duct to the electrostatic precipitator
- 4 – measurement in the outlet duct from the electrostatic precipitator

Tabela 2.10

Temperatury kwasowego punktu rosy spalin w kanałach spalin

Pomiar	Temperatura spalin [°C]	Punkt rosy spalin [°C]	O ₂ [%]	λ [-]
Pomiar 1	270 ÷ 273	66*	4,04	1,40
Pomiar 2	140 ÷ 145	43 ÷ 44	5,20	1,52
Pomiar 3	120 ÷ 127*	72 ÷ 84	5,04	1,31
Pomiar 4	141 ÷ 143	66	6,23	1,42
Wodny punkt rosy t_{wr}		39,82 °C (za ROPP)		
t_r		45,53 °C @ 3,5% O ₂		

*ze względu na wysoką temperaturę spalin, głowicę pomiarową udało się schłodzić do temperatury 66°C bez wykroplenia wilgoci (zatem punkt rosy leży poniżej tej temperatury)

Podane rezultaty (pomiary 1 i 2) dowodzą, że temperatury spalin mierzone przed i za obrotowym podgrzewaczem powietrza nie zagrażają korozją niskotemperaturową nawet podczas wyłącznej instalacji odsiarczania. Różnica między zmierzonym kwasowym

i wodnym punktem rosy wynosi $\Delta t_r = 4 \text{ K}$, co potwierdza wcześniejsze wyniki pomiarów dla innych kotłów.

Tabela 2.11
Analiza techniczna paliwa (węgiel zasiarczony) spalane w kotle

Oznaczenie	Symbol	Jednostka	Wartość oznaczona
Zawartość wilgoci całkowitej	W_t^r	%	10,8
Zawartość wilgoci przemijającej	W^a	%	4,4
Zawartość popiołu	A^a	%	20,3
Zawartość popiołu	A^r	%	18,9
Zawartość siarki całkowitej	S_t^r	%	0,74
Zawartość wodoru	H_t^r	%	3,60
Ciepło spalania	Q_s^a	kJ/kg	24926
Ciepło spalania	Q_s^r	kJ/kg	20502
Wartość opałowa	Q_i^a	kJ/kg	23976
Wartość opałowa	Q_i^r	kJ/kg	22207
Zawartość węgla	C_t^r	%	57,48

Tabela 2.12
Skład tlenkowy popiołu z paliwa (węgiel) spalane w kotle
(z nitki spalinowej odsiarczanej)

Oznaczenie	Symbol	Jednostka	Wartość oznaczona
Zawartość ditlenku krzemu	SiO_2	%	50,96
Zawartość tritlenku diglinu	Al_2O_3	%	25,98
Zawartość tritlenku diżelaza	Fe_2O_3	%	6,45
Zawartość tlenku wapnia	CaO	%	3,88
Zawartość tlenku magnezu	MgO	%	3,25
Zawartość dekatlenku tetrafosforu	P_4O_{10}	%	0,49
Zawartość ditlenku tytanu	TiO_2	%	1,19
Zawartość tlenku disodu	Na_2O	%	0,80
Zawartość tlenku dipotasu	K_2O	%	3,36

Skład tlenkowy popiołu z paliwa (węgiel) spalanego w kotle (z nitki spalinowej bez odsiarczania)

Oznaczenie	Symbol	Jednostka	Wartość oznaczona
Zawartość ditlenku krzemu	SiO ₂	%	50,72
Zawartość tritlenku diglinu	Al ₂ O ₃	%	26,03
Zawartość tritlenku diżelaza	Fe ₂ O ₃	%	6,71
Zawartość tlenku wapnia	CaO	%	3,97
Zawartość tlenku magnezu	MgO	%	3,22
Zawartość dekatlenku tetrafosforu	P ₄ O ₁₀	%	0,49
Zawartość ditlenku tytanu	TiO ₂	%	1,19
Zawartość tlenku sodu	Na ₂ O	%	0,79
Zawartość tlenku dipotasu	K ₂ O	%	3,12

Wyższe wartości punktu rosy podczas pomiarów 3 i 4 zostały prawdopodobnie spowodowane osadzeniem się higroskopijnych produktów odsiarczania (siarczan amonu – (NH₄)₂SO₄) na czujniku sondy. Obliczeniowo można stwierdzić, że dawkowanie środka odsiarczającego w ilości 600 l/h w minimalnym stopniu zwiększa zawartość pary wodnej w spalinach za instalacją odsiarczania (o ok. 2,24 p.%), co praktycznie nie powinno zmieniać punktu rosy. Ze względu na silnie higroskopijne właściwości powstających produktów procesu odsiarczania, znacznie wzrasta przewodność krystalizującego siarczanu amonu osadzającego się na powierzchni elementu pomiarowego, a zmierzone wartości przewodności mogą w tej sytuacji nie odpowiadać temperaturze punktu rosy spalin. Zatem wartość temperatury zmierzona w trakcie pomiarów 3 i 4 (84°C oraz 66°C) odpowiada przewodności krystalizujących produktów odsiarczania, a nie kwasowemu punktowi rosy spalin. Ze względów bezpieczeństwa należy ją przyjąć do wyznaczenia dolnej granicznej temperatury spalin wylotowych kotła, w celu zapewnienia odparowania uwodnionych produktów odsiarczania. Z doświadczenia wynika, że za instalacjami odsiarczania temperatura kwasowego punktu rosy znacząco zbliża się (lub osiąga) temperaturę wodnego punktu rosy charakterystyczną dla spalnego paliwa, która w tym przypadku powinna wynosić ok. 39°C.

2.2.3.5. Badanie punktu rosy w kotle OP 650

Określenie punktu rosy spalin przeprowadzono w kanale wylotowym spalin z obrotowego podgrzewacza powietrza kotła OP 650. Schemat umiejscowienia króćców pomiarowych w kanale spalin na zimnym końcu ROPP przedstawiony został na rys. 2.8. Wyniki pomiarów podano w tab. 2.14 [35].

Tabela 2.14

Pomiar punktu rosy kotła (ze współpalaniem biomasy)

Kocioł OP 650 – współpalanie biomasy (25% udziału masowego)		
Temperatura kwasowego punktu rosy [°C]	Temperatura spalin w miejscu pomiaru punktu rosy [°C]	O ₂ w spalinach w miejscu pomiaru punktu rosy [%]
48	136	7,20
Wodny punkt rosy t_{wr}	41,19°C	
t_r	52°C @ 3,5% O ₂	

Charakterystyki obu współpalanych paliw podano w tab. 2.15 i tab. 2.16.

Tabela 2.15

Analiza techniczna paliwa (węgiel) spalane w kotle

Oznaczenie	Symbol	Jednostka	Wartość oznaczona
Zawartość wilgoci całkowitej	W_t^r	%	13,0
Zawartość wilgoci analitycznej	W^a	%	9,0
Zawartość popiołu	A^a	%	23,8
Zawartość popiołu	A^r	%	21,7
Zawartość siarki całkowitej	S_t^r	%	0,98
Wartość opałowa	Q_i^r	kJ/kg	19481
Zawartość węgla	C_t^r	%	52,1

Tabela 2.16

Analiza techniczna paliwa dodatkowego (zrębki +AGRO) spalane w kotle

Oznaczenie	Symbol	Jednostka	Wartość oznaczona
Zawartość wilgoci całkowitej	W_t^r	%	34,5
Zawartość wilgoci analitycznej	W^a	%	7,5
Zawartość popiołu	A^a	%	2,6
Zawartość popiołu	A^r	%	1,18
Zawartość siarki całkowitej	S_t^r	%	0,03
Wartość opałowa	Q_i^r	kJ/kg	11 144

Ze względu na różne parametry spalin za obrotowymi podgrzewaczami powietrza dokonano przeliczenia temperatury kwasowego punktu rosy do warunków pracy kotła na typowy udział tlenu w spalinach O₂ = 3,5%.

2.2.3.6. Badanie kwasowego punktu rosy przy spalaniu samej biomasy

Określenie kwasowego punktu rosy spalin przeprowadzono w kanale wylotowym spalin za kotłem grzewczym z rusztem stałym, przystosowanym do spalania biomasy. Wyniki pomiarów podano w tab. 2.17. Zbadano następujące rodzaje biopaliw:

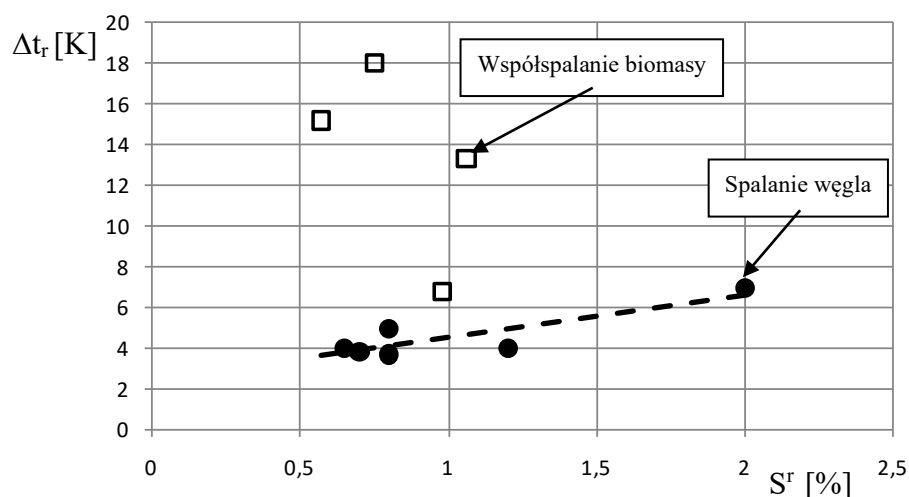
- zrębki wierzby energetycznej,
- trociny sosnowe,
- pelety z trocin sosnowych,
- słomę pszeniczną,
- ziarno owsa.

Tabela 2.17

Pomiar punktu rosy kotła (spalanie biomasy)			
Biomasa	t_r [°C]	t_{sw} [°C]	O ₂ w spalinach w miejscu pomiaru punktu rosy [%]
Zrębki wierzby energetycznej	41	170	17,32
Trociny sosnowe	42	190	13,00
Pelety z trocin sosnowych	31	209	14,09
Słoma pszeniczna	39	141	14,74
Ziarno owsa	39	200	14,61

2.2.3.7. Różnica między kwasowym a wodnym punktem rosy

Liczne badania dowodzą, jak pokazano na rys. 2.10, istnienia wyraźnej różnicy między kwasowym i wodnym punktem rosy w funkcji zawartości siarki w węglu [36].



Rys. 2.10. Różnica między kwasowym a wodnym punktem rosy spalin [36]

Fig. 2.10. Difference between acid and water dew point of flue gas [36]

Dane [36] wskazują, iż w trakcie spalania samego węgla różnica między t_r a t_{wr} nie była tak znaczna jak w przypadku współspalania biomasy, kiedy obserwowano znaczną nadwyżkę Δt_r . Z analizy błędów wynika, że dokładność tych danych wynosi $\pm 2-3$ K, a więc

zaobserwowane rozrzuty nie są rezultatem błędów pomiarowych. Podczas spalania węgla zauważono dość wyraźny wpływ zawartości siarki w paliwie na Δt_r , co pozwoliło na wykreślenie linii trendu na rys. 2.10. Zależność taka dla współspalania nie wystąpiła, co wskazuje na większy wpływ innych czynników, np. wyższej zawartości tlenu w biomase oraz niższej temperatury w obszarze spalania na skutek większej wilgotności paliwa, co może zwiększać udział SO_3 w stosunku do SO_2 .

Przeprowadzone analizy składu chemicznego popiołu lotnego wykazały również, że we wszystkich przypadkach zawierał on substancje o charakterze alkalicznym w ilościach wystarczających do usunięcia większości zawartego w spalinach kwasu siarkowego. Występujące w popiele siarczany (w ilości 0,5-2,2%) mogą być produktem reakcji zobojętniania kwasu siarkowego znajdującego się w spalinach. Jest to o tyle prawdopodobne, że nawet stosunek pozostałego w popiele lotnym wolnego CaO do H_2SO_4 był rzędowo większy od stechiometrycznego.

Pomiary prowadzone przed ROPP w niektórych przypadkach wykazały, że wartość t_r w tym miejscu może być wyraźnie wyższa niż za podgrzewaczem, co dowodzi, że warunki panujące w ROPP sprzyjają samoodsiarczeniu spalin. Często jednak już na dopływie do ROPP kwasowy punkt rosy był niewiele wyższy od wodnego.

Zaobserwowane zjawisko dowodzi, że we współczesnych kotłach pyłowych wyposażonych w paleniska niskoemisyjne znacznie maleje zagrożenie korozyjne elementów ciągu spalinowego. W konsekwencji, stwierdzony niski poziom kwasowego punktu rosy spalin w tych kotłach pozwala na przyjmowanie znacznie niższych niż dotąd uważano temperatur spalin wylotowych.

2.2.4. Wpływ współspalania biomasy na zanieczyszczanie powierzchni wymiany ciepła w kotłach

Sprawność kotła w dużej mierze zależy od efektywności wymiany ciepła na jego powierzchniach ogrzewanych. Określenie efektywności cieplnej konwekcyjnych powierzchni wymiany ciepła w kotle odbywa się na podstawie porównania ilości ciepła przejmowanego w kotle z ilością ciepła, jaka jest możliwa do przejęcia przez te powierzchnie w standaryzowanych warunkach, znacznie odbiegających od występujących w rzeczywistych kotłach. Znany, podstawowy wzór do obliczania współczynnika przenikania ciepła k ma postać:

$$k = \Psi k_t, \quad (2.2)$$

gdzie: Ψ – stopień efektywności cieplnej,

k_t – współczynnik przenikania ciepła dla stanu idealnego, $\text{W}/(\text{m}^2\text{K})$.

Stopień efektywności cieplnej uwzględnia wpływ rozmaitych czynników pogarszających intensywność przenikania ciepła w stosunku do stanu idealnego. Najważniejszymi zjawiskami wpływającymi na wielkość Ψ są:

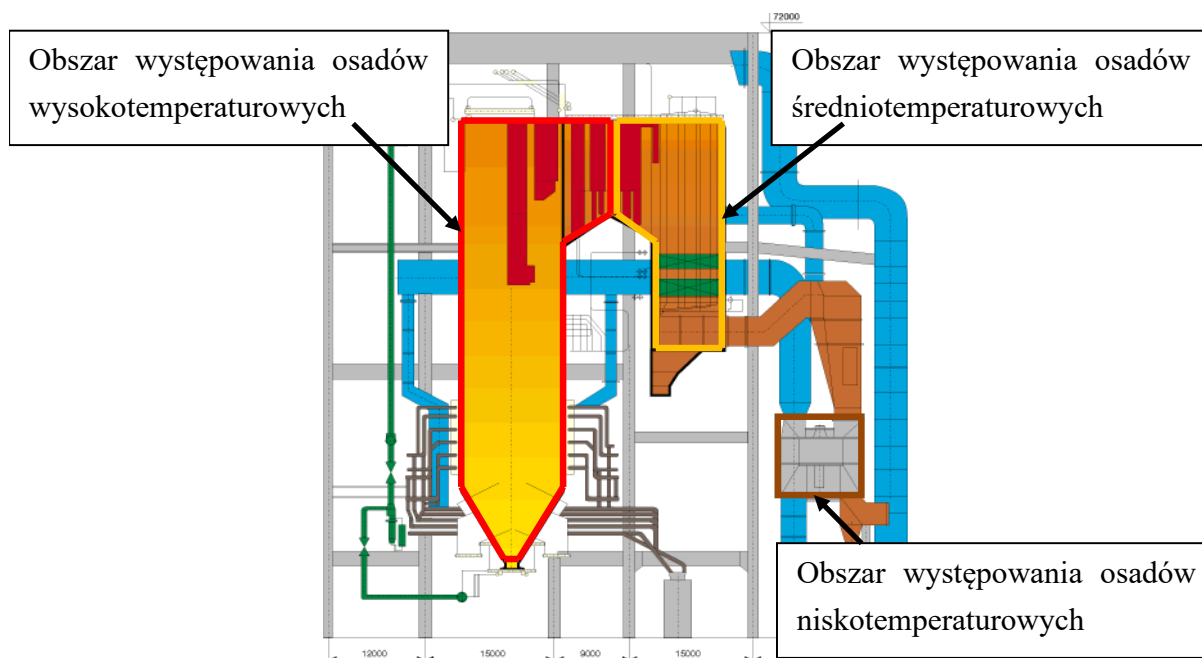
- powstawanie zanieczyszczeń popiołowych na powierzchniach rur,
- korozja materiału rur,
- nierównomierne omywanie spalinami powierzchni umieszczonych w kanałach o dużych rozmiarach i skomplikowanym kształcie.

W niniejszym rozdziale omówiono wpływ dodatku biomasy na intensywność powstawania osadów popiołowych. Problem jest ważny z uwagi na fakt, iż osady popiołowe mają znaczny wpływ na wymianę ciepła, powodując obniżenie współczynnika przenikania ciepła nawet o 60%. Standardowo wszystkie kotły wyposażone są w systemy zdmuchiwalny lub inne urządzenia oczyszczające, które są włączane już po częściowym osadzeniu się popiołu. Stosowanie takich urządzeń pociąga za sobą jednak pewne ryzyko, jak chociażby wzrost erozji oczyszczanych powierzchni rur. Coraz szerszy zakres współspalanych biomas oraz wzrost jej udziału podczas współspalania mogą powodować wzrost zanieczyszczenia wymienników ciepła, a tym samym pociągać za sobą konieczność częstszego uruchomienia zdmuchiwalny w kotłach pyłowych, co powoduje, że opisana tematyka wymaga pilnego zbadania.

W związku z różnymi mechanizmami zachodzącymi w trakcie osadzania się popiołu na powierzchniach wymiany ciepła można wyróżnić dwa ogólne rodzaje osadów, określane jako osady stałe oraz sypkie – rys. 2.11.

Osady stałe (wysokotemperaturowe) mają postać stałą, powstają ze stopionego popiołu lub/ oraz częściowo spieczonych osadów na ekranach kotłów oraz powierzchniach wymiany ciepła, wystawionych na promieniowanie. Osady te są silnie zmetamorfizowane w stosunku do tworzącego je popiołu lotnego (ich skład chemiczny znacznie odbiega od składu chemicznego popiołu).

Osady sypkie (średnio- i niskotemperaturowe) powstają na skutek zapopielenia konwekcyjnych powierzchni wymiany ciepła. Ich skład chemiczny jest zbliżony do składu chemicznego popiołu lotnego, z którego powstały.



Rys. 2.11. Obszary występowania osadów popiołowych w kotle
 Fig. 2.11. Areas of ash deposits in the boiler

Powstawanie osadów wysokotemperaturowych i zapocielanie to bardzo złożone zjawiska zależące od transformacji związków nieograniczonych zawartych w spalanej paliwie, poddanych procesom ogrzewania (jak również schładzania), zapłonu, chemicznych reakcji między fazami gazową, ciekłą a stałą, kinetyki transformacji od procesów przylegania i zrywania powstałych już osadów. Złożoność zagadnienia powoduje, że problemy występujące po stronie komory spalania nie mogą zostać zobrazowane przez ustalenie prostego współczynnika osadzania się popiołu, scharakteryzowanego tylko przez jego analizę pierwiastkową. Szerokie zróżnicowanie rodzajów, form i miejsc, w których następuje tworzenie się osadów sugeruje, że zarówno powstawanie osadów wysokotemperaturowych, jak i zapocielanie są bardzo zależne od konstrukcji samego kotła (rozmieszczenia jego powierzchni ogrzewanych) i warunków eksploatacji. Z doświadczenia eksploatacyjnego wynika, że nawet przy takich samych kotłach spalających ten sam rodzaj paliwa odnotowywano całkiem inne problemy związane z żużłowaniem komór paleniskowych czy z zanieczyszczeniem pęczków konwekcyjnych. W konsekwencji, osady wysokotemperaturowe i sypkie są również zależne od czynników projektowych oraz parametrów eksploatacyjnych, do których można zaliczyć m.in. obciążenie cieplne ekranów, rozkład powietrza w komorze paleniskowej, parametry czynnika roboczego, mialkość pyłu węglowego, nadmiar powietrza do spalania czy aktualne obciążenie kotła.

2.2.4.1. Przykłady występowania osadów popiołowych

Istotną cechą tych osadów jest ich sypkість. Zalegające na powierzchni wymiany ciepła osady średnotemperaturowe da się łatwo zdmuchnąć – rys. 2.12. Lotny popiół to przede wszystkim krzemionka, piryty oraz gliniany.



Rys. 2.12. Przykład osadu sypkiego na rurach przegrzewacza pary wtórnej
 Fig. 2.12. Example of powdery deposit on reheater tubes

Podczas spalania materia ta jest ogrzana do temperatury nieznacznie niższej niż temperatura samego płomienia. Dokładna temperatura każdej cząstki zależy od jej wielkości (rozdrobienia paliwa podawanego do kotła), a także toru ruchu w komorze paleniskowej. W zależności od rozmiaru cząstek oraz lokalnych prędkości i toru ruchu cząstki popiołu w ciągu spalinowym kotła mogą się osadzać na elementach wymienników ciepła przez dyfuzję burzliwą, termoforezę oraz uderzenia bezwładnościowe. Wraz z oddawaniem ciepła spalin na kolejnych powierzchniach wymiany ciepła obniżeniu ulega także temperatura cząstek popiołu lotnego. W pierwszej kolejności do powierzchni rur przylegają najmniejsze cząstki jako te, które ze względu na swój rozmiar i ciężar podlegają najmniejszemu siłom grawitacyjnym oraz ich energia kinetyczna jest najmniejsza. Większe cząstki ulegają odbiciu, siły adhezji zostają zrównoważone przez ciąg spalinowy. Gdy tylko na powierzchni rury zdoła się utworzyć cienka warstwa popiołu (przez cząstki o rozmiarze $<30\ \mu\text{m}$), to powierzchnia rury staje się nieregularna i jej temperatura wzrasta, a tempo narastania grubości osadów ulega znacznemu przyspieszeniu. Początkowa grubość nowo powstałego osadu zależy przede wszystkim od temperatury powierzchni rury, lokalnego strumienia ciepłego oraz właściwości cieplnych popiołu (przewodność cieplna).

2.2.4.2. Wpływ współspalania biomasy na zanieczyszczanie powierzchni konwekcyjnych

Podczas spalania w kotłach energetycznych substancja mineralna zawarta w węglu częściowo przekształca się w popiół lotny, który tworzy osady popiołowe na powierzchniach ogrzewalnych (przegrzewacze pary, podgrzewacze wody i powietrza).

Skład części mineralnej oraz procesy przygotowania i spalania paliwa decydują o właściwościach powstającego popiołu lotnego (skład chemiczny, granulacja), które później wpływają na zjawiska zanieczyszczania i erozji.

Istotną cechą osadów średnotemperaturowych, wg klasyfikacji [37] (występujących na powierzchniach konwekcyjnych), jest ich sypkość, dzięki której osady takie da się usunąć za pomocą odpowiednich urządzeń. Ich skład jest bardzo zbliżony do składu tlenkowego lotnego popiołu, w odróżnieniu od ulegających stopniowemu utwardzeniu osadów wysokotemperaturowych, które zasadniczo się różnią od tworzącego je popiołu lotnego. Jako parametr charakteryzujący skłonność popiołu do tworzenia osadów często przyjmuje się:

$$c_m = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O + P_2O_5}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \quad (2.3)$$

Wskaźnik ten, oznaczany także jako B/A, został pierwotnie wprowadzony dla paliw kopalnych, o bardzo niskiej zawartości fosforu, który w związku z tym we wzorze (2.3) nie jest zwykle ujmowany. Wpływ tego pierwiastka na topliwosć popiołu oraz skłonność do zanieczyszczania powierzchni konwekcyjnych jest słabo poznany i zależy od tego, w jakiej formie jest on obecny w popiele. Jeżeli znaczący udział ma pięciotlenek fosforu, to trzeba się obawiać większej skłonności popiołu o podwyższonej zawartości P_2O_5 do osadzania się na rurach konwekcyjnej części kotła [38, 39, 40]. Wynika stąd, że tego typu popiołom powinny odpowiadać wyższe wartości c_m , a więc do licznika należy wprowadzić udział P_2O_5 . Jest to szczególnie istotne w przypadku spalania lub współspalania biomas, w których udział fosforu może być znaczny.

Popioły powstające w trakcie spalania biomasy cechują się wysoką zawartością związków alkalicznych, przez co wykazują dużo niższe temperatury przemian fuzyjnych oraz większą skłonność do osadzania się na elementach ogrzewanych kotła w porównaniu z popiołami z węgla. Jednym z ważniejszych pytań jest to, czy osady powstające w trakcie współspalania biopaliw wykazują cechy charakterystyczne bliższe popiołom z biomasy czy też bardziej zbliżone do popiołów z węgla albo też zachowują się jak popiół mieszaniny? To, która z wymienionych możliwości jest prawdziwsza, określa sposób korzystania ze znanych wskaźników zanieczyszczenia i żużlowania jak c_m , R_s , F_u i podobne [37, 41].

Obecnie, w kotłach energetycznych najpopularniejszymi biopaliwami przewidzianymi do współspalania są zrębki drzew liściastych, trociny potartaczne, produkty uboczne pochodzenia rolniczego, takie jak różne rodzaje słomy, a nawet ziarna zbóż oraz coraz powszechniej uprawiane tzw. rośliny energetyczne – miskant, rdestowiec czy wierzba szybkorosnąca. Wszystkie one charakteryzują się popiołami o dużej skłonności do zanieczyszczania powierzchni konwekcyjnych przy braku zdolności do erodowania rur. Stąd coraz większe znaczenie poszukiwania takich rozwiązań powierzchni konwekcyjnych, które nie ulegałyby zanieczyszczeniu, przy jednoczesnej, dobrej odporności na erozję popiołową. Korzystne byłyby przy tym rozwiązania o możliwie dużej intensywności wnikania ciepła, które umożliwiłyby kompensację powszechnie obserwowanego przy spalaniu biomasy pogorszenia sprawności kotła.

2.2.4.3. Wpływ dodatku biomasy na wskaźniki zanieczyszczenia

W ramach określenia wpływu dodatku różnych gatunków biomasy na zmianę stopnia zanieczyszczenia powierzchni ogrzewanych kotła przeprowadzono badania mające m.in. na celu określenie wpływu udziału biomasy w mieszankach paliwowych węgiel–biomasa na zmianę składu chemicznego otrzymanych popiołów. Do rozważań pobrano węgiel spalany w kotle OP-650 oraz próbkę tego samego węgla z dodatkiem biomasy. Dla porównania wybrano pięć najpopularniejszych biomas przeznaczonych do współspalania. W tab. 2.18 przedstawiono podstawowe właściwości paliw wykorzystanych do badań (węgiel oraz biomasa), natomiast w tab. 2.19 podano wyniki analizy składu chemicznego powstałych popiołów.

Tabela 2.18

Charakterystyki węgla i paliw dodatkowych

Parametr	Wymiar	Węgiel		Paliwa dodatkowe				
		W1	W2+6%bio	Słoma	Trociny sosnowe	Drewno wierzby	Pelety drewna leśnego	Ziarno owsa
Wartość opałowa, Q_i^r	kJ/kg	20437	20367	14271	15990	15128	16723	14943
Zawartość popiołu, A^r	%	22,0	24,5	8,40	0,80	2,90	3,60	2,00
Zawartość wilgoci, W_t^r	%	13,6	11,40	13,3	12,6	13,4	6,60	13,0
Zawartość siarki, S^r	%	0,75	0,57	0,26	0,02	0,05	0,02	0,14
Zawartość chloru, Cl^r	%	0,205	0,219	0,230	0,026	0,034	0,005	0,08

Dla oceny wpływu współspalania paliw zestawionych w tab. 2.18 na stopień zanieczyszczenia powierzchni ogrzewanych wykonano obliczenia współczynnika c_m . Do obliczeń posłużyły analizy tlenkowe popiołów powstałych po spaleniu badanych biomas oraz próbki węgla (W1). Dla porównania przeprowadzono również analizę tlenkową popiołu lotnego pobranego z rzeczywistego kotła, w którym współspalano biomasę o udziale masowym 6% (paliwo W2+6%bio). Rezultaty wartości wyliczonych dla różnych udziałów masowych oraz rzeczywistego z badanego obiektu zamieszczono na rys. 2.13.

Tabela 2.19

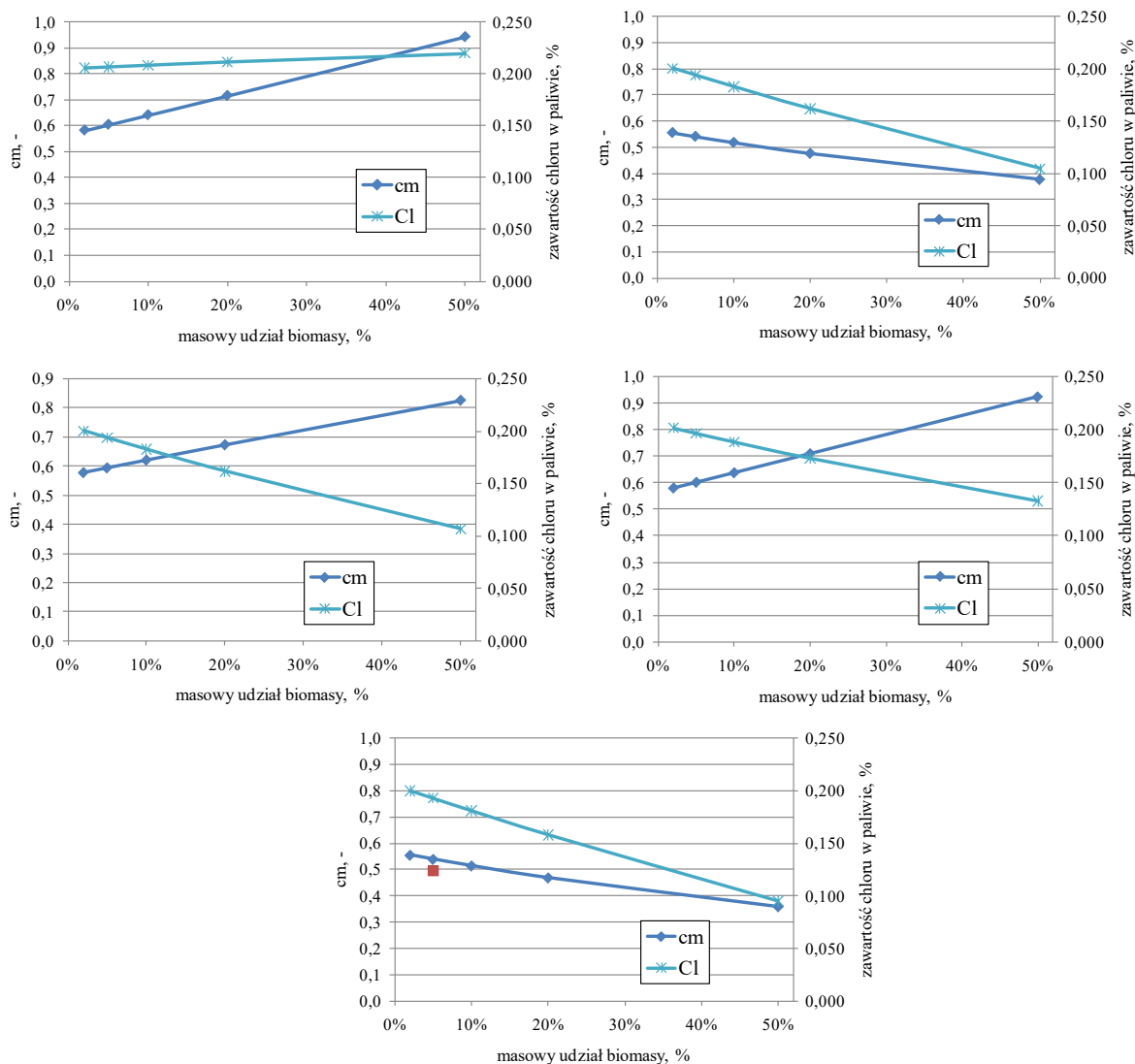
Skład chemiczny popiołów z węgla i rozpatrywanych form biomasy

Paliwo	Popiół												Wskaźnik	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	Mn ₃ O ₄	TiO ₂	SrO	Na ₂ O	K ₂ O	$\frac{\Psi_{zbio}}{\Psi_{zW1}}$	c_m
W1	36,71	21,44	4,67	24,70	0,38	0,60	7,11	0,05	1,07	0,08	0,47	2,71	1,00	0,566
W2+6%bio	38,88	23,20	4,64	21,59	0,56	0,69	5,32	0,07	1,17	0,09	0,54	3,27	0,95	0,494
Słoma	37,80	1,66	0,75	18,73	3,21	4,69	7,48	0,06	0,07	0,06	0,49	24,97	1,36	1,337
Trociny sosnowe	69,58	8,72	3,93	8,98	2,50	1,24	0,18	0,60	0,25	0,02	0,43	3,58	0,76	0,263
Wierzba ener.	41,26	5,98	7,48	29,39	1,49	5,12	1,57	0,33	0,29	0,08	0,39	6,63	1,25	1,062
Pelety z drewna leś.	72,39	7,77	2,18	8,75	2,55	1,02	0,01	0,75	0,17	0,03	0,50	3,87	0,73	0,235
Ziarno owsa	42,55	1,09	0,55	4,53	3,34	25,64	0,01	0,33	0,02	0,13	0,48	21,34	1,33	1,280

Z zestawienia widać, że rodzaj gatunku współspalanej biomasy różnie wpływa na wskaźnik zanieczyszczenia. Zagrożenie zanieczyszczeniem malało w przypadku dodatku trocin sosnowych oraz peletów. Dodatek biomasy praktycznie zawsze powoduje zwiększenie zanieczyszczenia osadami powierzchni kotłowych. Na ogół, przy realistycznych udziałach współspalanej biomasy w kotłach energetycznych wzrost zanieczyszczenia, wynikający z ilości współspalanej biomasy nie będzie miał aż tak istotnego znaczenia, jak rodzaj dodawanej biomasy. Nie bez znaczenia pozostaje także rodzaj spalnego węgla; ten sam gatunek biomasy inaczej będzie zachowywał się w przypadku współspalania z węglami niskosiarkowymi, chętnie spalonymi w elektrowniach z uwagi na brak konieczności ich odsiarczania, a inaczej w przypadku węgla niskokalorycznych o dużej zawartości popiołu.

Są również biomasy (w formie pelet), które praktycznie nie podnoszą c_m , a jednocześnie, z uwagi na małą wilgotność i dobre właściwości mielące, które także determinują właściwości powstającego popiołu, będą zmniejszać zagrożenie zanieczyszczeniem niż przy spalaniu węgla.

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń wykazano również dużą zgodność szacowania wskaźnika c_m na podstawie analizy popiołów z samego węgla i różnych gatunków biomasy z tym, uzyskanym z popiołu powstałego z ich współspalania.



Rys. 2.13. Zależność wskaźnika c_m w zależności od gatunku współpalanej biomasy dla: a) słomy, b) trocin sosnowych, c) drewna wierzby energetycznej, d) ziaren owsa, e) peletów z drewna leśnego

Fig. 2.13. Dependence of the c_m index for various types of co-burned biomass: a) straw, b) pine sawdust, c) energy willow wood, d) oat grains, e) forest wood pellets

2.2.4.4. Metody ograniczania zanieczyszczenia powierzchni ogrzewanych kotła

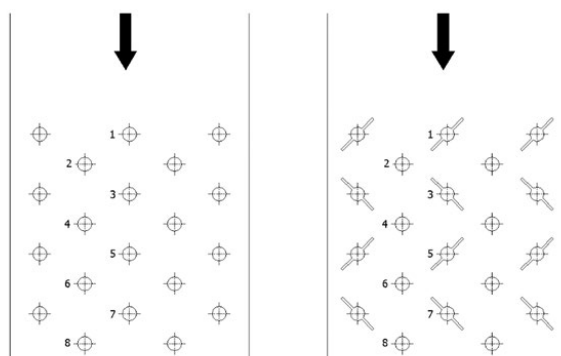
Stopień zanieczyszczenia powierzchni wymiany ciepła pęczków konwekcyjnych wstępnie się zakłada już na etapie projektowania wymienników ciepła w funkcji przyjętego paliwa. Istotny jest tu zarówno jego skład elementarny, przyjęte lub wyznaczone charakterystyki topliwości popiołu [42], jak i granulacja, zdeterminowana przez rodzaj i wielkość paleniska. W kotłach pyłowych granulacja popiołu lotnego jest związana z jakością przemiału węgla i z jego właściwościami. W drugim ciągu kotłów z cyrkulacyjną warstwą fluidalną (CWF) granulacja zależy głównie od charakterystyki odpylacza pośredniego.

Do utrzymywania w czystości powierzchni konwekcyjnych kotłów stosuje się rozmaite metody, różniące się pod względem skuteczności i generowanych zagrożeń. Powszechnie używane zdmuchiwalce strumieniowe oczyszczają dokładnie pierwsze rzędy rur, a w miarę

oddalania się od źródła czynnika zdmuchującego ich skuteczność staje się coraz mniejsza. Podwyższanie energii czynnika zdmuchującego jest ograniczone przez narastające ryzyko erozji rur porywanym przez strugę popiołem [43]. Pewną alternatywę stanowią zdmuchiwalce akustyczne, także typu detonacyjnego, lub strzepywacze młotkowe, które pobudzają do drgań elementy wymiennika przez cykliczne uderzenia.

2.2.4.5. Metody ograniczania procesów zanieczyszczania powierzchni ogrzewalnych kotła (żebra samooczyszczające)

W pracy [44] zaprezentowano badania nowego typu powierzchni z ożebrowaniem diagonalnym, rys. 2.14, charakteryzującej się zdolnością do samooczyszczania z osadów popiołowych. Istotą zastosowania ożebrowania diagonalnego jest zapewnienie takiej konfiguracji pęczka rur [45, 46], która cechowałaby się zwiększoną intensywnością wnikania ciepła w stosunku do klasycznych układów rur gładkich i która, w przypadku omywania czynnikiem zapyłonym, zabezpieczałaby powierzchnię przed zanieczyszczeniem osadami popiołu. Proponowana modyfikacja polega na umieszczeniu odpowiednio w rzędach bądź w kolumnach rur ożebrowanych diagonalnie (lub trójżebrowych), turbulizujących strugę spalin omywającą pęczek.



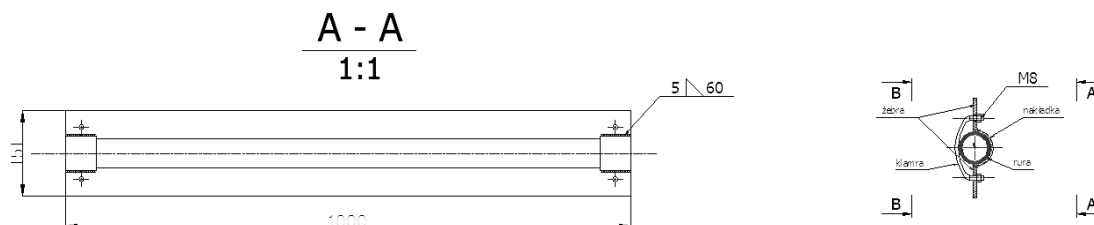
Rys. 2.14. Przykład ożebrowania diagonalnego pęczka przestawnego
Fig. 2.14. Example of diagonal fins of a staggered bundle

Zaproponowane konfiguracje powodują rozptył spalin, którego następstwem jest zdmuchiwanie osadów popiołowych powstających na rurach wymiennika, a tym samym jego samooczyszczanie. Powierzchnia taka eliminuje potrzebę stosowania dodatkowych urządzeń zdmuchujących. W [47] przedstawiono wyniki charakteryzujące pęczek pod względem intensyfikacji wymiany ciepła oraz zmiany oporów przepływu w przypadku zastosowania konkretnych propozycji ożebrowania.

2.2.4.6. Metoda badań

Dla określenia zjawiska narastania osadów oraz zużycia erozyjnego rur przeprowadzono badania w obszarze przegrzewacza pary wtórnej kotła OP 650. W tym celu wykorzystano specjalnie wykonane nakładki żebrowe, które montowano na rurach przegrzewacza. Wykonane z blachy płaskownicy o długości 1 m przykręcono za pomocą klem do rur pęczka,

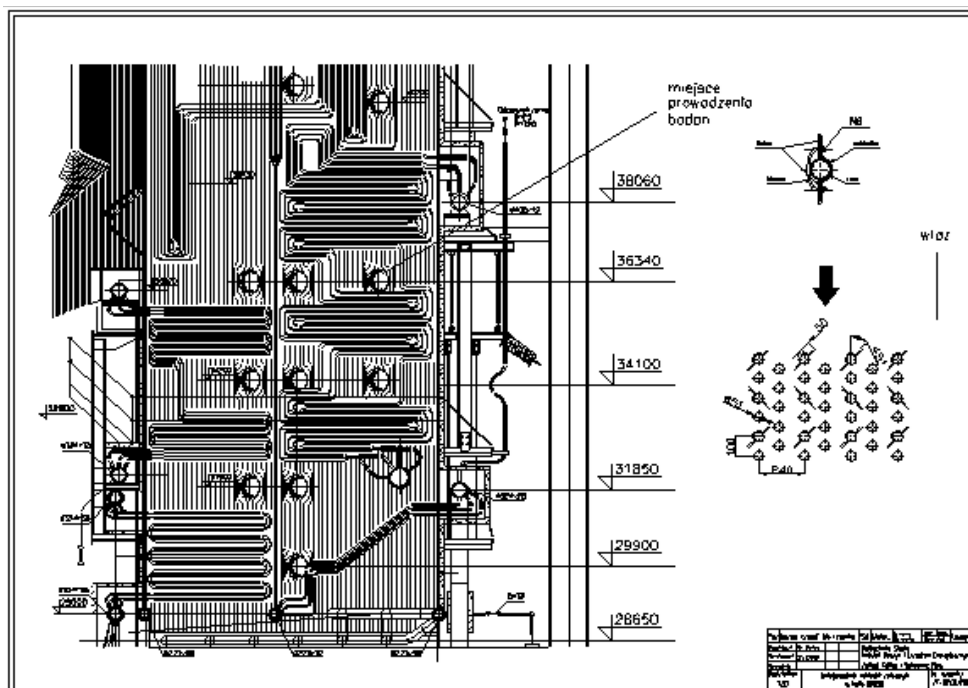
jak na rys. 2.15. Badania prowadzono na pierwszym stopniu. Przegrzewacza pary wtórnej kotła OP 650 (strona lewa) między I a II pęczkiem na poziomie 36340 mm (rys. 2.16). Nakładki żebrów zamontowano na czterech kolejnych rzędach rur, licząc od włazu w kierunku poprzecznym do przepływu spalin oraz trzech rzędach, co drugą rurę, wzdłuż drogi spalin.



Rys. 2.15. Rysunek wykonawczy nakładek żebrowych
Fig. 2.15. Drawing of fin overlays

Ponieważ czas badań sięgał ponad 5200 h, więc nie ingerowano w pracę kotła. Celem badań było sprawdzenie, czy powierzchnia, która w typowej wersji konstrukcyjnej ulega silnemu zanieczyszczeniu w postaci mostków popiołowych, po zastosowaniu żeber diagonalnych będzie podlegała samooczyszczaniu oraz jak zmieni się grubość ścianek rur wystawionych na bezpośrednie działanie strugi spalin ukierunkowanej przez żebra.

Z uwagi na ciągłą pracę kotła oraz ograniczoną możliwość obserwacji ożebrowanych rur badania prowadzono przez wykonywanie zdjęć na pracującym obiekcie, a końcowe oględziny stanu zapozielenia pęczka oraz sprawdzenie zmiany grubości ścianek rur przeprowadzono po odstawieniu kotła do remontu.

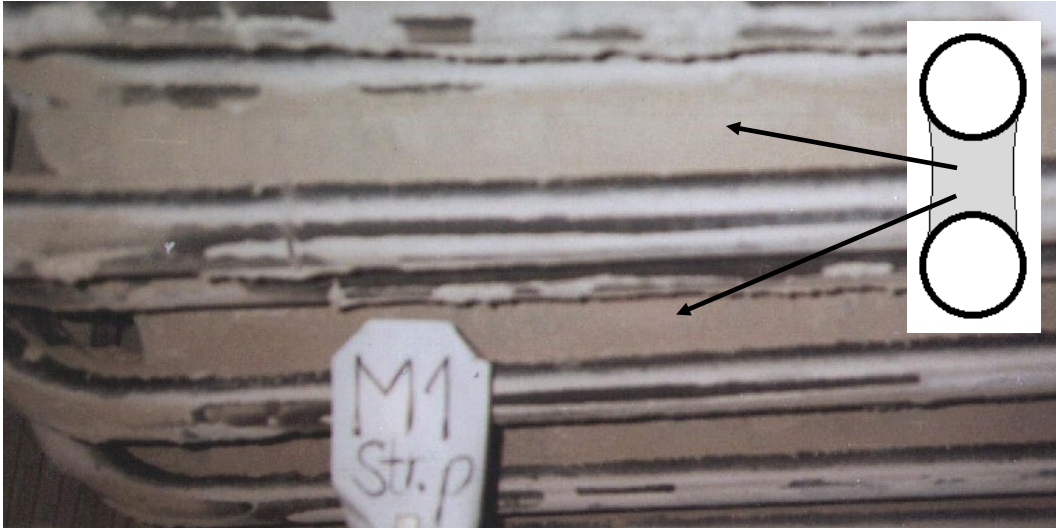


Rys. 2.16. Schemat oraz lokalizacja umiejscowienia nakładek żebrowych na przegrzewaczu pary wtórnej

Fig. 2.16. Scheme and location of fin overlays on steam reheat

2.2.4.7. Wyniki badań

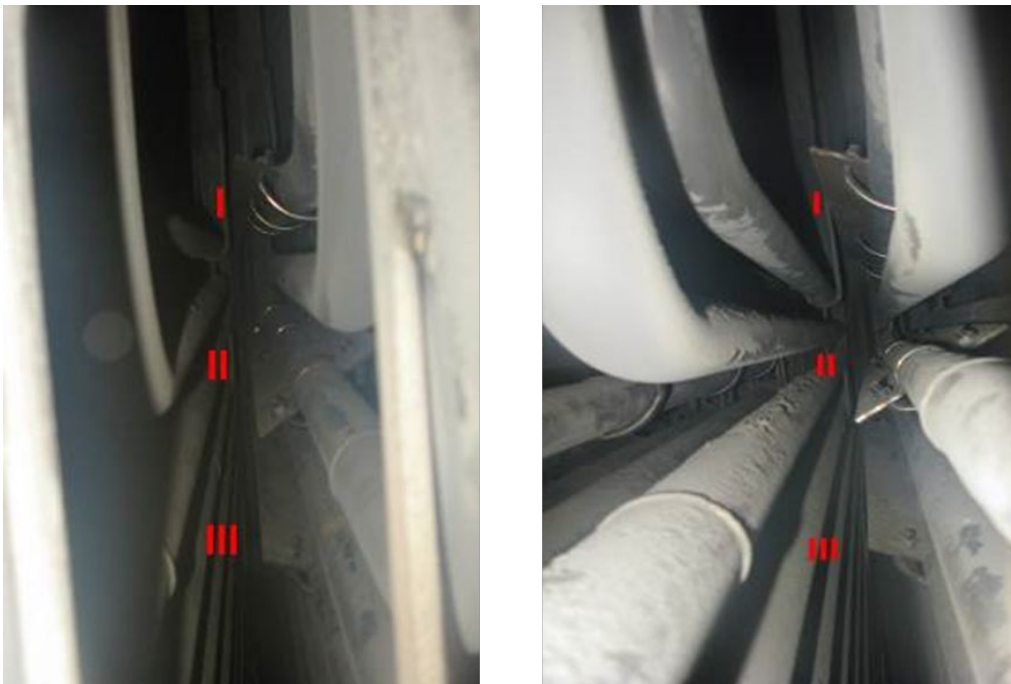
Stan wyjściowy pęczka charakteryzował się silnym zanieczyszczeniem w postaci ciągłych mostków popiołowych, narastających do pełnego połączenia rur w ciągu kilkudziesięciu godzin od stanu czystego – rys. 2.17.



Rys. 2.17. Pęczek badany w stanie pełnego zanieczyszczenia przed zamontowaniem żeber (mostki popiołowe)

Fig. 2.17. Bundle tested in a fully polluted state before mounting the fins (ash bridges)

Następnie, zgodnie z rys. 2.15-2.16, zamontowano nakładki odpowiadające postacią geometryczną wzdłużnym żebrům diagonalnym – rys. 2.18-2.19.



Rys. 2.18. Umiejscowienie nakładek żebrowych

Fig. 2.18. Location of fin overlays



Rys. 2.19. Pierwszy rząd rur pęczka bezpośrednio po zamontowaniu nakładek żebrowych
 Fig. 2.19. The first row of tubes of a bundle immediately after the installation of fin overlays

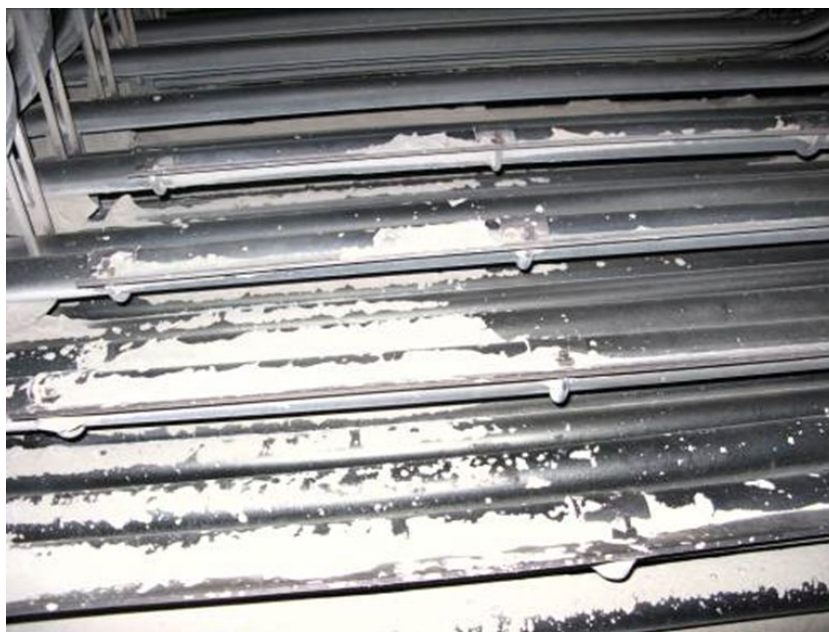
Pierwsze oględziny badanej powierzchni wykonane zostały po miesiącu pracy kotła od momentu zamocowania nakładek. Zaobserwowany wówczas stan zapozielenia przedstawiono na rys. 2.20. Badano powierzchnie pierwszego rzędu rur pęczka, ze względu na ciągłą pracę kotła oraz sprawdzano przez właz, czy nie doszło do powstania mostków popiołowych. Po miesiącu pracy pęczka stwierdzono, że narastanie zasadniczej masy osadu zachodziło na rurach nieożebrowanych, oddalonych od badanej przestrzeni rur – powstawały tam klasyczne mostki popiołowe, jak na rys. 2.17 i 2.20. Na powierzchniach ożebrowanych utworzył się niewielki klin, który nie zwiększał swojej grubości nawet po 5200 h pracy – rys. 2.21 i 2.22. Wynika stąd, że zastosowane ożebrowanie diagonalne powoduje zdmuchiwanie osadu, nie dopuszczając do wystąpienia, typowych dla badanej powierzchni, mostków popiołowych.



Rys. 2.20. Klin osadu na powierzchni napływowej żeber oraz lokalny mostek popiołowy
 Fig. 2.20. A wedge of sediment on the alluvial surface of the fins and a local ash bridge

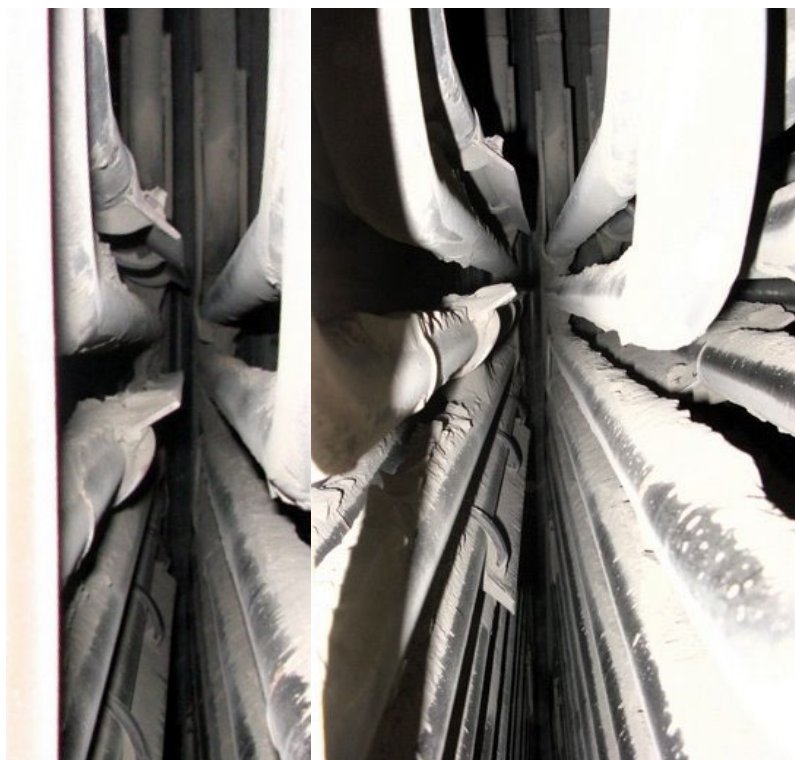
Analiza wpływu ożebrowania na proces erozji przy kolejnych oględzinach pęczka była niemożliwa ze względu na ciągłą pracę kotła oraz utrudnione warunki prowadzenia pomiarów w stanach chwilowego odstawienia (wysoka temperatura oraz konieczność wyczyszczenia powierzchni rury przeznaczonej do pomiaru). Dlatego też zdecydowano się na pomiar grubości ścianek rur dla sprawdzenia ich erozji, wywołanej zmianą charakteru przepływu spalin w obrębie ożebrowanej przestrzeni pęczka dopiero po roku pracy, po odstawieniu kotła do okresowego remontu. Dla porównania zmierzono także grubości ścianek rur nieożebrowanych, ale niewystawionych na działanie strugi spływającej z żeber.

Celem pomiarów było określenie lokalnej grubości ścianki rury przegrzewacza, zwłaszcza w miejscach napływu spalin z żeber. Uzyskane wyniki pozwoliły sprawdzić wpływ ożebrowania diagonalnego na zmianę szybkości erozji rur wystawionych na działanie strugi spalin o zmienionym kierunku przepływu i lokalnie zwiększonej koncentracji popiołu. Uzyskane rezultaty porównano ze zmianami grubości ścianek rur pęczka, który w tym samym okresie badania nie był ożebrowany.



Rys. 2.21. Stan ożebrowanej części pęczka po 5200 h pracy

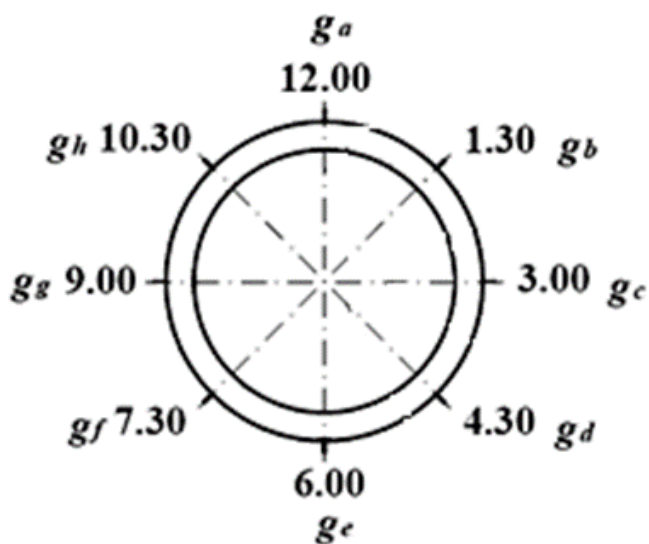
Fig. 2.21. Condition of the finned part of the bundle after 5200 hours of operation



Rys. 2.22. Widok ożebrowanej części pęczka po 5200 h pracy

Fig. 2.22. View of the finned part of the bundle after 5200 hours of operation

Usytuowanie i oznaczenia przyjęte dla kierunków pomiaru grubości ścianki w danym przekroju pokazano na rys. 2.23 (dla jednoznaczności przyjęto tutaj odniesienie do układu tarczy zegarowej).



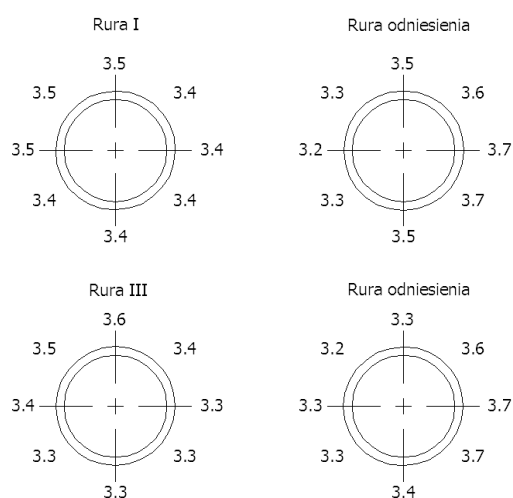
Rys. 2.23. Usytuowanie kierunków pomiaru grubości ścianki w danym przekroju oraz przyjęte oznaczenia ($g_a \div g_h$ – miejsca pomiarów grubości ścianki)

Fig. 2.23. Location of wall thickness measurement directions in a given cross-section and the adopted markings ($g_a \div g_h$ – wall thickness measurement locations)

Tabela 2.20

Zmiana grubości ścianki rury po obwodzie

Pomiar	Rura I	Rura odniesienia	Rura III	Rura odniesienia
g_a	3,5	3,5	3,6	3,3
g_b	3,4	3,6	3,4	3,6
g_c	3,4	3,7	3,3	3,7
g_d	3,4	3,7	3,3	3,7
g_e	3,4	3,5	3,3	3,4
g_f	3,4	3,3	3,3	3,3
g_g	3,5	3,2	3,4	3,3
g_h	3,5	3,3	3,4	3,2



Rys. 2.24. Pomiar grubości ścianki rury
Fig. 2.24. Measurement of pipe wall thickness

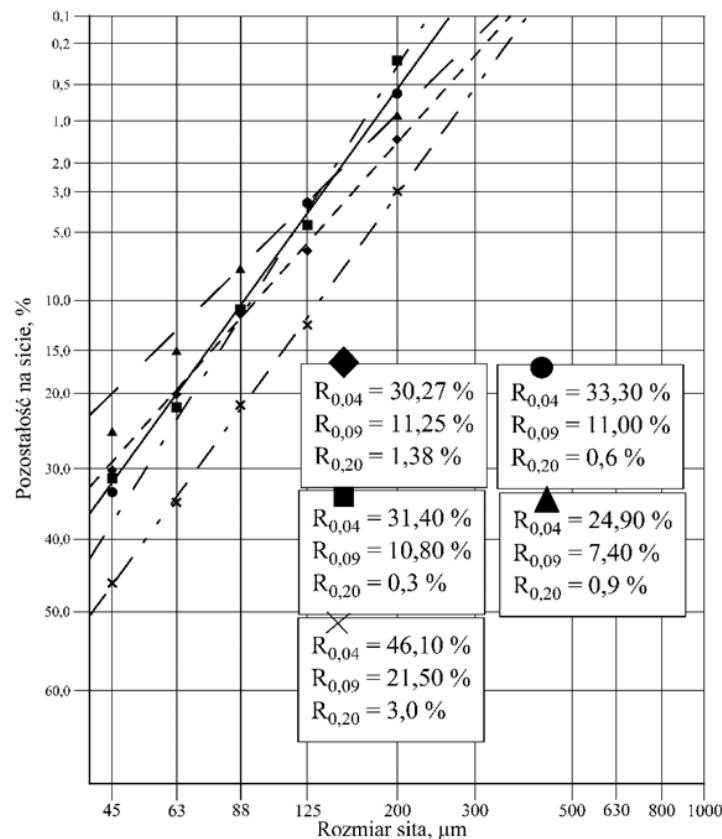
Badania przeprowadzono na prostych odcinkach rurowych o wymiarach nominalnych $\phi 51 \times 4,0$ mm. Ze względu na fakt, że pęczek pracował już wcześniej i nakładki żebrowe zostały nałożone na powierzchnie rur, które były już poddane procesowi erozji, pomiarom poddano również elementy rur przegrzewacza nieobjęte wpływem żeber. Zmianę grubości wybranych przekrojów w postaci profili z naniesionymi danymi pomiarowymi przedstawiono na rys. 2.24.

Analiza wyników pomiarów grubości ścianek rur pokazała, że zgodnie z oczekiwaniami największe ubytki grubości wystąpiły na powierzchniach rur gładkich w miejscach napływu zapylnych spalin ukierunkowanych przez zamontowane żebra. W stosunku do rur, które nie znajdowały się w bezpośredniej strefie wpływu żeber, ubytek grubości po roku pracy był większy o ok. 0,3 mm.

2.2.4.8. Wnioski z przeprowadzonych badań

- Powierzchnie ożebrowane omywane spalinami, mimo pracy w spalinach silnie zapylnych, wykazały zdolności samooczyszczające, przy czym istotne jest zachowanie odpowiedniego kąta pochylenia żeber.

- W wyniku zastosowania ożebrowania diagonalnego otrzymuje się ok. 25% wzrost wymiany ciepła, przy czym opory przepływu rosną ok. 3-krotnie w porównaniu z analogicznym pęczkiem wykonanym z rur gładkich.
- W przypadku zastosowania pęczka z ożebrowaniem diagonalnym zmiana kierunku przepływu spalin powoduje przyspieszenie erozji o ok. 0,3 mm/a. Należy jednak zauważyć, że badany pęczek był omywany popiołem o charakterystyce ziarnowej typowej dla kotłów pyłowych – rys. 2.25.



Rys. 2.25. Granulacja popiołu lotnego w kotłach OP 650

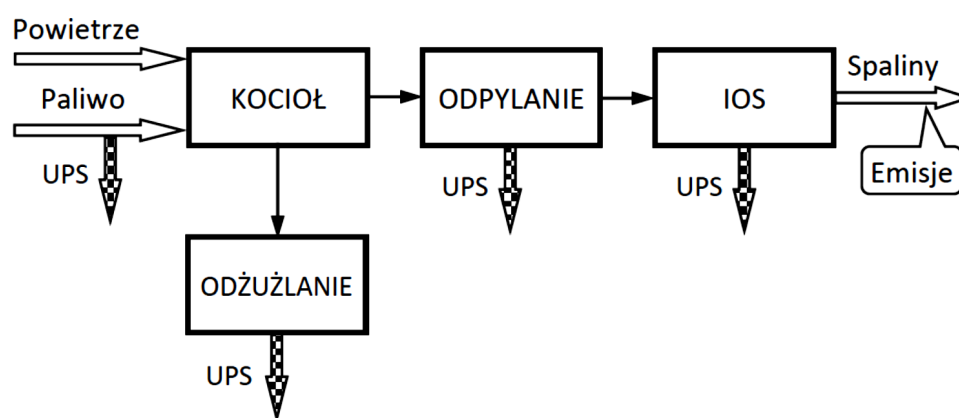
Fig. 2.25. Fly ash particle size distribution in OP 650 boilers

- Gdyby badane powierzchnie zainstalować w drugim ciągu kotła CWF (za pośrednim odpylaczem), to udział grubszych frakcji byłby znacznie niższy, a tym samym popiół byłby znacznie mniej erozyjny. Na przykład wg [48] dla kotła OFz 230 $R_{0,20} = 0,0-0,6\%$ i $R_{0,09} = 4,7-6,5\%$. W ciągu konwekcyjnym takich kotłów obserwuje się natomiast silne i szybko narastające zanieczyszczenia [49]. W takich warunkach zastosowanie rozwiązania zbadanego w niniejszej pracy może być szczególnie korzystne.
- W miarę wzrostu udziału współspalanej biomasy będzie rosło zanieczyszczenie powierzchni ogrzewalnych przy spadku zagrożenia erozyjnego. Zaproponowane rozwiązanie będzie wówczas bardziej opłacalne.
- Zastosowanie zdmuchiaczy strumieniowych (parowych lub powietrznych) może zwiększyć ubytek erozyjny rur w stopniu nie mniejszym niż ożebrowanie badane w niniejszej pracy [43].

2.3. Charakterystyka Ubocznych Produktów Spalania (UPS)

Marek Pronobis, Joanna Wnorowska, Szymon Ciukaj, Sylwester Kalisz

Idea Gospodarki Obiegu Zamkniętego zakłada, aby jedynym odpadem z instalacji energetycznych były ściśle limitowane emisje rozmaitych substancji, których dalsze ograniczanie nie jest możliwe na obecnym poziomie techniki lub koszty takiego ograniczania byłyby nieproporcjonalnie wysokie w porównaniu z innymi działaniami poprawiającymi stan środowiska – rys. 2.26. Na ogół operuje się pojęciem „emisje substancji szkodliwych”, jednak substancje te, aczkolwiek stanowiące zagrożenie dla środowiska, przy odpowiednim wykorzystaniu mogą być cennymi surowcami.



Rys. 2.26. Schemat powstawania UPS w instalacji energetycznej

Fig. 2.26. Scheme of the formation of a combustion by-products in a power plant installation

Uboczne Produkty Spalania (UPS) to substancje mineralne powstałe w procesie spalania paliw stałych w energetyce. Ponieważ do niedawna kotły energetyczne na paliwo stałe były opalane praktycznie wyłącznie węglem kamiennym lub brunatnym, więc pod pojęciem UPS rozumiano produkty powstałe z ich spalania. Stąd w literaturze pojawia się termin Coal Combustion Products (CCP) i tej tematyce poświęcono dużą liczbę opracowań, np. [50, 51, 52, 53]. Istnieją ponadto instytucje jak np. ECOBA [54], które oprócz innych działań organizują konferencje poświęcone temu zagadnieniu.

Coraz większe rozpowszechnienie spalania i współspalania z węglem różnych rodzajów biomasy oraz odpadów, także komunalnych (RDF), spowodowało pojawienie się UPS-ów o odmiennych charakterystykach, które także nie powinny być traktowane jako odpad, ale jako antropogeniczne minerały do różnych zastosowań.

UPS-y różnego typu są od dawna oferowane przez elektrownie i stanowią dla nich dodatkowe źródło dochodu, np. Tauron [55] oferuje UPS w postaci popiołu lotnego do betonu, kruszywa TAURONIT B, popiołu lotnego i dennego fluidalnego oraz żużła energetycznego i mieszaniny popiołowo-żużlowej. Ponadto oferuje popiół biomasowy i REAGIPS m.in. dla rolnictwa, REAGIPS dla budownictwa oraz mikrosferę (pył ze

sferycznych cząstek glinokrzemianowych wypełnionych dwutlenkiem węgla i azotem), która jest cennym komponentem dla wielu przemysłów.

UPS-y w stanie, w jakim opuszczają instalację energetyczną (pierwotne UPS-y), mogą wymagać dalszej przeróbki, aby nadawały się do konkretnych zastosowań. Istnieją już liczne technologie, które pozwalają podwyższyć użyteczność, np. popiołu czy żużła, tworząc materiały o korzystniejszych właściwościach (wtórne UPS-y) [56].

Do działań poprawiających charakterystyki UPS-ów należą też technologie poprawiające właściwości spalanych paliw tak, aby ich UPS-y lepiej nadawały się do wykorzystania. Przykładem może być wzbogacanie węgla na różnych etapach ich dostawy, zarówno jeszcze w kopalni, jak i podczas przemiału węgla dla kotłów pyłowych – technologia FPM HEPART [57, 58].

Ważnym aspektem wykorzystania UPS-ów w GOZ-ie jest ograniczenie emisji CO₂. Antropogeniczne surowce mineralne pozwalają ograniczyć wprowadzanie do gospodarki minerałów naturalnych, których ślad węglowy jest znacznie większy niż UPS-ów. Przykładem może być np. gips syntetyczny z instalacji mokrego odsiarczania spalin IMOS, który praktycznie wyparł gips wydobywany w kopalniach. Wykorzystanie UPS-ów pozwala także chronić środowisko przez zmniejszenie wydobycia kopalin na obszarach cennych przyrodniczo, np. Natura 2000 [52].

Kiedy wykorzystanie UPS-ów staje się na obecnym poziomie techniki lub kosztów niemożliwe, należy stosować odpowiednie sposoby immobilizacji takich substancji, aby szkodliwe składniki nie rozprzestrzeniały się w otoczeniu [59].

Schemat blokowy instalacji energetycznej opalanej paliwami stałymi – rys. 2.26 – pokazuje w jakich miejscach pojawiają się strumienie substancji zaliczanych do UPS, co ułatwia ich opis i systematykę.

2.3.1. Systematyka UPS-ów

Podziału UPS-ów można dokonać ze względu na skład chemiczny popiołów, który jest uzależniony od rodzaju paliwa poddanego termicznej konwersji (np. węgiel kamienny, węgiel brunatny, biomasa), używanej instalacji (typ kotła), a także warunków technologicznych prowadzenia procesu spalania. UPS dzielą się na pierwotne, bezpośrednio po wyjściu z instalacji energetycznej, i wtórne, po odpowiednim przekształceniu poprawiającym ich charakterystyki.

Przykładowo popioły lotne pochodzące ze spalania węgla kamiennego i brunatnego ze względu na skład chemiczny można podzielić na popioły: lotne krzemionkowe, lotne glinowe, lotne wapniowe (tab. 2.21) [60].

Tabela 2.21

Typologia popiołów lotnych ze względu na procentową zawartość podstawowych składników chemicznych [60]

Nazwa popiołu lotnego	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃
krzemianowy	> 40%	< 30%	< 10%	< 4%
glinowy	> 40%	≥ 30%	< 10%	< 3%
wapniowy	> 30%	< 30%	> 10%	≥ 3%

Według miejsca odbioru z instalacji energetycznej (rys. 2.26) pierwotne UPS można podzielić na:

- wydzielone z paliwa przed procesem spalania
- wypływające z odżuźlacza
- wypływające z odpylacza
- wypływające z instalacji odsiarczania spalin IOS.

UPS-y wydzielone z węgla przed procesem spalania są rezultatem technologii wzbogacania [61], mających na celu uzyskanie paliwa o lepszych właściwościach przez eliminację składników mineralnych, niekorzystnych z punktu widzenia procesu energetycznego. Oddzielone substancje są minerałami z pewną domieszką węgla, które od dawna składowano w pobliżu kopalń jako odpad. Takie podejście stoi w sprzeczności z GOZ i obecnie, także wskutek coraz wyższej skuteczności separacji substancji mineralnej od palnej, tego typu UPS-y znajdują szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach [62], co redukuje strumień odpadów praktycznie do zera.

W procesie mielenia węgla do kotłów pyłowych od dawna stosowane jest usuwanie pirytów z młyna, co zmniejsza zużycie urządzeń oraz ułatwia późniejsze odsiarczanie spalin. Formą UPS-ów jest tu także żelazo usuwane z węgla metodą magnetyczną. Ciekawym rozwiązaniem jest technologia FPM HEPART, oparta na koncepcji eliminacji z węgla substancji niepalnych i szkodliwych podczas mielenia węgla. Jej założenia opierają się na suchej separacji powietrznej cząstek o różnej gęstości. W procesie następuje oddzielenie twardych, niepalnych części mineralnych oraz innych, wybranych elementów (m.in. rtęć, siarka, metale) i ich usunięcie z młyna. Odseparowana substancja mineralna może być produktem handlowym elektrowni nadającym się do wykorzystania w przemyśle cementowym [58].

UPS-y wypływające z odżuźlacza to, w zależności od typu kotła (pyłowy, rusztowy, fluidalny) i rodzaju paliwa (węgiel, biomasa), a także sposobu odżuźlania (mokre, suche), żużel o różnej granulacji, składzie mineralogicznym i właściwościach. Ponieważ musi on spełniać odpowiednie normy, określające np. maksymalny udział węgla, to jest on produktem handlowym oferowanym przez zakłady energetyczne. W przypadku kotłów fluidalnych ten UPS nazywany jest popiołem dennym, a jego skład i właściwości są pochodną składu paliwa i inerty, którym w kotłach na węgiel w większości jest popiół z węgla. W przypadku paliw o małej zawartości popiołu, a także w przypadku jego małej wytrzymałości mechanicznej,

złoże fluidalne jest uzupełniane innymi minerałami, takimi jak piasek lub drobny żwir o różnym składzie mineralogicznym. Z reguły pojawiają się też związki wapnia pochodzące z sorbentu do wysokotemperaturowego odsiarczania spalin. Żużel z kotłów rusztowych na węgiel jest bardziej gruboziarnisty od pochodzącego z kotłów pyłowych i najczęściej zawiera też więcej niespalonego węgla.

UPS wypływający z odpylacza to popiół lotny. Z uwagi na swoje właściwości pucolanowe jest dodawany do produkcji cementu i spoiw, betonów oraz ceramiki. Służy także jako materiał hydro-, termo- i gazoizolacyjny [63]. Właściwości popiołu lotnego jako surowca do produkcji materiałów budowlanych określa wiele norm [64]. Może je spełniać zarówno popiół lotny bezpośrednio z kotła, jak i powstałe z niego, w wyniku różnych technologii, materiały o odpowiednio ukierunkowanych właściwościach, co stwarza dodatkowe obszary zastosowań. Przykładem mogą tu być mikrosfery, wykorzystywane do izolacji cieplnych, jako lekki obciążnik płuczek wiertniczych, wypełniacz tworzyw sztucznych, lekkich materiałów budowlanych, składnik materiałów ściernych, nośników katalizatorów i środków ochrony roślin, a nawet jako komponent w medycynie oraz kosmetyce. Popiół lotny z kotłów fluidalnych często zawiera związki wapnia pochodzące z sorbentu do odsiarczania spalin, co utrudnia nie tylko jego utylizację, ale nawet składowanie, np. z uwagi na egzotermiczną reakcję CaO i H_2O . Istotny problem stanowią obecne w popiele związki amonowe, powstające w kotłach wyposażonych w układy SNCR, w których reagentem do redukcji tlenków azotu jest mocznik lub amoniak. Także w układach katalitycznych SCR w popiele mogą występować siarczany amonu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, a szczególnie $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ (ammonium bisulfate ABS), utrudniające późniejsze wykorzystanie. Dlatego udział takich zanieczyszczeń jest normowany, a ponadto pojawiły się technologie usuwania ich z popiołu [63].

Firmy energetyczne oferują ponadto mieszanki popiołu lotnego i żużla.

Skład i właściwości UPS wypływających z instalacji odsiarczania spalin IOS zależą w pierwszym rzędzie od rodzaju instalacji. W przypadku odsiarczania wysokotemperaturowego (suchego), typowego dla kotłów fluidalnych, produkty reakcji są zmieszane z popiołem dennym i lotnym, co utrudnia ich wykorzystanie. Podobnie niekorzystne właściwości ma popiół z odsiarczania półsuchego [65]. W przypadku dużych bloków energetycznych najczęściej stosowana jest mokra metoda wapienna (IMOS), w wyniku której powstaje gips syntetyczny o zawartości ok. 95% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz wody. Jest to obecnie podstawowy surowiec do wytwarzania płyt kartonowo-gipsowych i do innych zastosowań w budownictwie. Problemem IMOS jest powstawanie ścieków, które powinny być utylizowane. Narzuca to konieczność budowy oczyszczalni ścieków przy takich instalacjach. Ważne jest ponadto spełnienie wymagań w zakresie stężenia NH_3 w gipsie, co wiąże się ze zapewnieniem prawidłowej eksploatacji instalacji wtórnych metod redukcji NO_x [66].

Tabela 2.22 przedstawia przykładowe właściwości popiołów lotnych pochodzących z instalacji energetycznych. Zgodnie z przedstawionymi danymi można zauważyć, że podstawowy składnik chemiczny UPS to SiO_2 (36,4-51,28%). Popiół krzemionkowy charakteryzuje się wysoką zawartością Al_2O_3 (24,95%) oraz Fe_2O_3 (7,95%). Popiół wapienny w głównej mierze składa się także z CaO (24,76%). UPS z kotła fluidalnego ma znaczne zawartości SiO_2 , Al_2O_3 , CaO oraz Fe_2O_3 (stanowią 78,41%). Popiół po procesie odsiarczania spalin to w 36,40% SiO_2 , 21,60% CaO oraz 19,90% Al_2O_3 . W porównaniu ze wszystkimi przedstawionymi UPS-ami ma on najmniejszą zawartość SiO_2 . Analizując straty prażenia, popioły pochodzące z kotłów pyłowych charakteryzują się tym parametrem na poziomie mniejszymi niż 2%, pozostałe kilkukrotnie większą wartością.

Tabela 2.22

Przykładowe właściwości popiołów lotnych [67, 68]

Rodzaj składnika	Jednostka	Popiół krzemionkowy z kotła pyłowego	Popiół wapienny z kotła pyłowego	Popiół z kotła fluidalnego	Popiół po procesie odsiarczania spalin
SiO_2	%wag.	51,28	50,75	38,34	36,40
Al_2O_3		24,95	6,09	19,91	19,90
Fe_2O_3		7,95	5,97	7,86	3,70
CaO		3,80	24,76	12,30	21,60
MgO		2,33	3,57	2,62	1,60
Na_2O		2,12	0,11	2,06	0,50
K_2O		2,51	0,46	1,75	2,20
SO_3		1,00	6,18	7,51	4,80
TiO_2		1,21	0,53	0,88	-
Straty prażenia		1,62	0,78	5,72	7,51

2.3.2. Charakterystyki UPS w kontekście ich wykorzystania

GOZ narzuca konieczność wykorzystania UPS-ów w możliwie największym stopniu. Jednocześnie drastyczne zaostrzenie norm emisyjnych z instalacji energetycznych, np. [69], powoduje, że wiele szkodliwych substancji wcześniej emitowanych do atmosfery pozostaje w UPS-ach z kotłów. Utrudnia to utylizację takich surowców, a nawet może powodować konieczność ich oczyszczania za pomocą odpowiednich technologii.

Rozmaitość UPS-ów z różnych technologii energetycznych oraz ich późniejszych zastosowań powoduje, że ocenie podlega wiele właściwości UPS. Najczęściej określone to:

- skład chemiczny, często jako tzw. skład tlenkowy,
- udział węgla i strata prażenia,
- granulacja,
- skład mineralogiczny,

- gęstość,
- właściwości mechaniczne,
- właściwości reologiczne,
- właściwości pucolanowe,
- toksyczność.

Dodatkowo mogą się jednak pojawiać inne parametry wymagane dla specyficznych zastosowań, jak np. reaktywność, udział mikrosfery, udział składników magnetycznych, a także rozpuszczalnych w wodzie lub innych cieczach (wymiwalność). Ponieważ niektóre UPS są także stosowane jako nawozy, więc ich charakterystyki muszą odpowiadać wymogom tego działu gospodarki.

Jednym ze sposobów poprawy charakterystyk UPS-ów jest wprowadzanie odpowiednich dodatków. Mogą one być wprowadzane do kotła razem z paliwem lub osobno i wtedy oddziałują na UPS pierwotne. Mogą też być dodawane po wyprowadzeniu z kotła, tworząc wtórne UPS o wymaganych właściwościach.

Przykład wykorzystania addytywów w postaci siarczanu amonu, haloizytu i kaolinitu do retencji metali ciężkich podczas spalania RDF opisano w [20]. Badania wykazały, że wprowadzenie siarczanu amonu pozwoliło związać w popiele (pierwotnym UPS) Cr, Cu i Hg, haloizytu: Cd, Co, V i Mn, podczas gdy kaolinit immobilizował Pb.

Podobne badania dla spalania różnych rodzajów biomasy addytywowanej haloizytem przedstawiono w [70]. Wprawdzie zasadniczym celem wprowadzenia haloizytu było ograniczenie szkodliwego oddziaływania chloru zawartego w biomacie na kocioł, ale także tu ulegają modyfikacji pierwotne UPS wskutek wpływu haloizytu na topliwość i aglomerację popiołu. W [71] podano odpowiedni model statystyczny oddziaływania haloizytu na właściwości popiołu.

Inną formą przekształcania pierwotnych UPS-ów we wtórne jest selektywny odbiór popiołu z elektrofiltrów (EF) kotłów. EF składają się z kilku, szeregowo zestawionych stref, a wytrącany w nich popiół ma np. różną granulację, a także skład. Zatem przez pobieranie popiołu z wybranej strefy można uzyskać UPS-y o korzystniejszych właściwościach. Innym sposobem jest odsiewanie frakcji o wybranej granulacji.

Popioły lotne z kotłów można również modyfikować, stosując mielenie, hydrofobizację, obróbkę: termiczną, magnetyczną lub elektrostatyczną, flotację i metody chemiczne, np. dla usuwania związków amonowych [63]. Połączenie mielenia z obróbką termiczną wskutek wydzielania ciepła podczas procesu nosi nazwę aktywacji popiołów. Wtórne UPS-y z tego procesu mają lepsze właściwości w różnych technologiach [72].

Wtórne UPS-y znajdują zastosowanie w produkcji geopolimerów. W tym procesie, opisanym bardziej szczegółowo w [59, 63], glinokrzemianowe UPS-y pierwotne i wtórne w rodzaju popiołów są przetwarzane na polimery typu Si-O-Al o wysokich parametrach wytrzymałościowych, np. wytrzymałość na ścislenie rzędu 40 MPa. Dodatek haloizytu do spalania poprawia własności geopolimerów wytwarzanych z popiołu lotnego [73].

2.3.3. Badania w projekcie UPS-Plus

Problemy opisane w niniejszym rozdziale są także przedmiotem badań w projekcie UPS-Plus, w ramach którego powstała niniejsza monografia. Szczegółowy opis tego obszaru projektu zawarto w [74]. Badania obejmują:

- identyfikację wybrane właściwości paliw i UPS,
- wytwarzanie materiałów kompozytowych z wykorzystaniem otrzymanych UPS,
- przeprowadzenie prób wytrzymałościowych uzyskanych materiałów,
- sprawdzenie ich właściwości chemicznych i mechanicznych oraz potencjalnego zagrożenia dla środowiska czy użytkowników,
- analizę potencjału zastosowania profilowanych UPS opierając się na modelu skalibrowanym na podstawie otrzymanych danych,
- projektowanie oraz analizę kolejnych cykli przetwórczych materiałów zawierających UPS-y zgodnie z założeniami GOZ.

Badania spalania paliw odpadowych i biomasowych, prowadzone na półprzemysłowym stanowisku z rusztem wibracyjnym, umożliwiły identyfikację i rozwiązanie problemów związanych z obszarem UPS o różnych charakterystykach. Za pomoc modelowania neuronowego analizowano współzależności między różnymi parametrami UPS-ów.

2.4. Zasady Gospodarki Obiegu Zamkniętego (GOZ) w aspekcie zagospodarowania Ubocznych Produktów Spalania (UPS)

Joanna Wnorowska, Jakub Sobieraj, Mateusz Lis, Izabella Maj, Piotr Sakiewicz, Sylwester Kalisz

2.4.1. Prawne uwarunkowania spalania paliw niskiej jakości

Paliwa stałe muszą spełniać odpowiednie uwarunkowania prawne, aby mogły zostać wykorzystywane w sektorze energetycznym. Aktualnie za paliwa niskiej jakości można uznać m.in. biomasę oraz paliwa alternatywne (ang. Refuse Derived Fuel – RDF). Biomasa to zarówno produkty, jak i odpady pochodzące z produkcji leśnej, przemysłu drzewnego czy rolnictwa. RDF to odpady, które po procesie recyklingu zostały uznane za niespełniające wymagań pozwalających na ich dalsze wykorzystanie oraz frakcja, która ma wartość opałową wyższą niż 18 MJ/kg [75, 76].

Termiczna konwersja paliw stałych niskiej jakości, wiąże się z powstaniem zanieczyszczeń gazowych (spaliny), odpadów stałych (popioły i żużle) oraz emisją pyłów do atmosfery. Wyżej wymienione produkty to między innymi SO_x , NO_x , CO, CO_2 , lotne związki organiczne VOC, całkowity węgiel organiczny TOC, wielopierścieniowe węglowodory

aromatyczne PAH, dioksyny PCDD, furany PCDF, HCl, HF, pyły, a także metale ciężkie (np. As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, V, Zn) [77].

Weryfikując możliwość wykorzystania paliw stałych niskiej jakości, należy przede wszystkim skupić się na oddziaływaniu na środowisko oraz ludzi. Podstawową zasadą termicznej konwersji powinno być zadbanie o brak przekroczenia dopuszczalnych poziomów zanieczyszczeń emitowanych do powietrza. Dokumentami określającymi decyzje wykonawcze Komisji Unii Europejskiej dla dużych obiektów energetycznych oraz spalania odpadów są odpowiednie Konkluzje BAT [78, 79]. W Polsce obowiązuje dodatkowo Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 24 września 2020 r. w sprawie standardów emisyjnych [80]. W dokumentach tych jasno określono, jakie standardy emisyjne należy spełnić, aby postępować zgodnie z obowiązującym prawem.

2.4.2. Prawne uwarunkowania wykorzystania ubocznych produktów spalania

Od dnia 2 stycznia 2020 r. w Polsce obowiązuje baza zgodna z Rozporządzeniem Ministra Klimatu w sprawie katalogu odpadów [81]. Zawarta typologia pozwala na wyróżnienie kilku głównych grup odpadów, pochodzących z termicznej konwersji paliw stałych (tab. 2.23).

Tabela 2.23

Fragment klasyfikacji odpadów z procesów termicznych paliw stałych [81]

Kod	Grupy, podgrupy i rodzaje odpadów
10	Odpady z procesów termicznych
10 01	Odpady z elektrowni i innych zakładów energetycznych spalania paliw (z wyłączeniem grupy 19)
10 01 01	Żużle, popioły paleniskowe i pyły z kotłów (z wyłączeniem pyłów z kotłów wymienionych w 10 01 04)
10.01.02	Popioły lotne z węgla
10 01 14*	Popioły paleniskowe, żużle i pyły z kotłów ze współspalania zawierające substancje niebezpieczne
10 01 15	Popioły paleniskowe, żużle i pyły z kotłów ze współspalania inne niż wymienione w 10 01 14
10 01 16*	Popioły lotne ze współspalania zawierające substancje niebezpieczne
10 01 17	Popioły lotne ze współspalania inne niż wymienione w 10 01 16*
10 01 82	Mieszaniny popiołów lotnych i odpadów stałych z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych (metody suche i półsuche odsiarczania spalin oraz spalanie w złożu fluidalnym)

* Odpady niebezpieczne wg katalogu odpadów

Procedurę zagospodarowania odpadów produkowanych podczas procesu spalania (np. popiół lotny, popiół denny) należy rozpocząć od uznania substancji/przedmiotu za produkt uboczny. Jednym z najważniejszych dokumentów określających sposób postępowania z ubocznymi produktami spalania w Polsce jest Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach [82]. Definiuje ona jak należy pojmować pojęcie ubocznych produktów

spalania, a także sposób postępowania, aby dany odpad uznać za taki produkt. Procedurę taką należy rozpocząć od przeprowadzenia odpowiednich badań laboratoryjnych oraz zgromadzenia dokumentów, które potwierdzają możliwość uznania odpadu za produkt uboczny (np. umowy potwierdzające wykorzystanie). Wniosek wraz z odpowiednimi dokumentami należy przedłożyć do Urzędu Marszałkowskiego województwa, w którym mieści się instytucja zgłaszająca. Głównymi decydentami według ww. Ustawy są Marszałek Województwa oraz Wojewódzki Inspektor Ochrony Środowiska. Zgoda na uznanie odpadu za produkt uboczny obowiązuje maksymalnie przez 10 lat.

2.4.3. Standardowe zastosowania UPS

Z uwagi na zastosowanie różnych rodzajów paliw podczas procesu spalania następują znaczące różnice w charakterystyce powstających Ubocznych Produktów Spalania (UPS). Aktualnie najczęściej występuje zagospodarowanie UPS pochodzących ze spalania węgla kamiennego, co jest spowodowane ich powtarzalnym charakterem podczas tych samych warunków procesu termicznego (w porównaniu z UPS-ami pochodzącymi ze spalania biomasy nie zanotowano znacznych różnic w wynikach analiz). Poniżej przedstawiono aktualnie występujące możliwości zastosowania UPS-ów:

- popiół lotny do betonu,
- rekultywacja terenów,
- poprawa jakości gleby oraz nawożenie,
- adsorbent,
- wypełniacz materiałów,
- odzyskiwanie pierwiastków bądź związków chemicznych.

Jedną z najbardziej popularnych metod zagospodarowania UPS-ów jest zastosowanie popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego jako dodatku do betonu [83, 84]. Dodatkowo w normie [83] zaznaczono, że dopuszcza się użycie popiołów pochodzących ze współspalania biomasy (20%). Jednakże należy podkreślić, że aby ww. UPS-y mogły zostać użyte do betonu, muszą spełniać kilka kluczowych wytycznych (np. ilościowa ocena możliwość zastosowania dodatku, wielkość ziaren, strata prażenia, wymogi związane ze składem chemicznym oraz właściwościami fizycznymi) [85, 86, 87].

Kolejną metodą zagospodarowania UPS-ów jest stosowanie ich do rekultywacji terenów. Podczas analizy możliwości ich wykorzystania przy użyciu tego sposobu należy zwrócić uwagę na kilka kluczowych aspektów, takich jak analiza wymywalności, właściwości mechaniczne, a także pH. W [88] zwrócono uwagę, że popioły pochodzące ze spalania węgla kamiennego podczas analizy wymywalności charakteryzują się mniejszymi niż krytyczne wartości stężeniami metali ciężkich oraz związków promieniotwórczych. Dodatkowo zaznaczono, że parametrem trudnym do spełnienia jest odczyn pH. Opisany sposób

zagospodarowania UPS może być jedną z metod wykorzystania popiołów o zmiennej jakości (np. UPS pochodzące ze spalania biomasy). W przypadku tej metody główną rolą UPS jest wypełnienie zapotrzebowania na materiał oraz uzyskanie przewidywalnego i stabilnego podłoża.

Surowce, które nie spełniają parametrów wymaganych przez normy związane z produkcją betonu mogą zostać wykorzystane w inny sposób. W szczególności dotyczy to parametrów fizycznych opisanych wielkościami f_1 oraz f_2 (promieniowanie naturalne), dla których popioły mogą, zgodnie polskim ustawodawstwem, bazując m.in. na Prawie budowlanym [89, 90, 91], zostać zakwalifikowane do innych grup o niższych wymaganiach:

$f_1 = 2$ i $f_2 = 400$ – odpady przemysłowe stosowane w obiektach budowlanych naziemnych na terenach zabudowanych oraz przeznaczonych do zabudowania w miejscowym planie zagospodarowania oraz do niwelacji terenów,

$f_1 = 3,5$ i $f_2 = 1000$ – odpady przemysłowe stosowane w obiektach budowlanych naziemnych niewymienionych w poprzednim punkcie oraz do niwelacji terenów niewymienionych w poprzednim punkcie,

$f_1 = 7$ i $f_2 = 2000$ – odpady przemysłowe stosowane w częściach podziemnych obiektów wymienionych w poprzednim punkcie oraz obiektach budowlanych podziemnych w tym tunelach kolejowych i drogowych z wyłączeniem odpadów przemysłowych wykorzystywanych w podziemnych wyrobiskach górniczych.

Aby w ten sposób zagospodarować UPS-y prowadzone były liczne badania, mające na celu sprawdzenie czy popioły i żużle ze spalania paliw stałych mogą zostać zagospodarowane w rekultywacji terenów. W ramach badań wykonane zostały pomiary ekspozycji na promieniowanie naturalne w dwóch rekultywowanych lokalizacjach. W obu przypadkach odpadami wykorzystywanymi do rekultywacji były popioły i żużle pochodzące ze spalania węgla kamiennego (kody odpadu 10 01 01 oraz 10 01 02). W obu przypadkach promieniowanie nieznacznie podwyższyło się, pozostając poniżej obowiązującego limitu, który wynosi $0,3 \mu\text{Sv/h}$. Maksymalne zmierzone promieniotwórczości to $0,126 \mu\text{Sv/h}$ oraz $0,058 \mu\text{Sv/h}$, co stanowi wynik o kilkanaście procent wyższy od zmierzonego tam tła [92]. Inne źródła [88] potwierdzają zwiększony poziom promieniowania w stosunku do typowych gruntów. Promieniowanie to wynika głównie z zawartości trzech pierwiastków: izotopu potasu K-40, radu Ra-226 i toru Th-228. Autorzy zwracają jednak uwagę, że wartości promieniowania są w dalszym ciągu niższe od występujących naturalnie skał, np. granitów czy sjenitów.

Z punktu widzenia samej promieniotwórczości, popioły ze spalania paliw nadają się w zasadzie w 100% na cele rekultywacji terenów. Pozostają inne parametry, takie jak wymywalność, właściwości mechaniczne oraz pH. Autorzy artykułu [88] zwracają uwagę na fakt, że utrata masy popiołów ze spalania węgla kamiennego w wyniku wymywania wynosi ok. 2%, podczas gdy w przypadku popiołów fluidalnych może ona sięgać 5%. Co ważne,

wymywanie związków nie powoduje przekroczenia dopuszczalnych stężeń metali ciężkich oraz związków promieniotwórczych, a odciek nie powoduje tym samym zagrożenia biologicznego. Jedynym kryterium na ogół niespełnianym przez popioły jest odczyn pH. Parametry te regulowane są przez normy związane z wodami powierzchniowymi [93] oraz ściekami [94].

Ten rodzaj zagospodarowania może być odpowiedzią na duży wolumen UPS oraz ich zmienną jakość. Na terenie Polski znajdują się liczne obiekty (najczęściej po kopalniach odkrywkowych czy głębinowych), które zgodnie z prawem powinny zostać rekultywowane, a tym samym powinna im zostać przywrócona funkcjonalność w kontekście środowiskowym. Popioły i żużle wpisują się w te wymagania.

Popioły pochodzące ze spalania biomasy mogą także zostać zagospodarowane jako dodatek do gleby. Jedną z zalet tej metody (zastosowanie jako nawóz) jest wzbogacenie roślin, grzybów oraz mikroorganizmów w składniki odżywcze. Dodatkowo zastosowanie odpowiednich UPS powoduje alkalizację (efekt wapniowania), zmniejszenie stężenia związków glinu, żelaza oraz manganu w glebie, a także lepsze napowietrzenie [87, 95, 96, 97, 98]. Z uwagi na najlepsze właściwości w celu nawożenia gleb zaleca się stosowanie UPS-ów pochodzących ze spalania biomasy niezanieczyszczonej (np. słoma, drewno) [99].

Zgodnie z koncepcją zrównoważonego rozwoju oraz szeroko rozumianą gospodarką obiegu zamkniętego, zagospodarowanie popiołów lotnych ze spalania biomasy może obejmować ich zwrócenie do środowiska. Popiół z biomasy zastosowany w odpowiednich dawkach korzystnie wpływa na właściwości chemiczne gleby, prowadząc do lepszego rozwoju roślin i zwiększenia plonów. Popioły pochodzące ze spalania biomasy są więc możliwą alternatywą dla tradycyjnych nawozów mineralnych, których produkcja pochłania znaczne ilości surowców, wody i energii.

Popiół ze spalania biomasy pochodzenia zwierzęcego charakteryzuje się szczególnie dużym potencjałem do użycia jako nawóz, ponieważ zawiera znaczną ilość fosforu (P) i potasu (K), które są niezbędne w procesie rozwoju roślin. Biomasa pochodzenia zwierzęcego to głównie odpady powstające w procesie hodowli, takie jak zużyta ściółka i odchody. Ich zagospodarowanie polega najczęściej na rozproszaniu bezpośrednio na polach. W ostatnich latach ten sposób zaczyna być kwestionowany, ze względu na potencjalne zagrożenie biologiczne i dużą tendencję do wymywania fosforu, który może przedostawać się do zbiorników wodnych, powodując ich eutrofizację. Korzystne wydaje się więc energetyczne wykorzystanie tego typu odpadów w procesie spalania lub współspalania, a następnie użycie powstałych popiołów jako nawozów.

Również odpady ze spalania innego typu biomasy, jak po procesach związanych z oczyszczaniem ścieków i zintegrowanymi procesami fermentacji anaerobowej, mogą znaleźć zastosowanie przy wykorzystaniu podobnego podejścia technologicznego.

Popiół ze spalania odpadów pochodzenia zwierzęcego jest łatwy w transporcie i nie stanowi zagrożenia biologicznego, w przeciwieństwie do odpadów przed spaleniem [100].

Zawarty w nim fosfor i potas wykazały dobrą biodostępność, dlatego popioły mogą być wprowadzane bezpośrednio do gleby jako źródło fosforu [101], podawane w postaci uwodnionej lub fosfor może być z nich odzyskiwany w procesie ekstrakcji [102, 103].

Badania popiołów pod kątem przydatności nawozowej i bezpieczeństwa środowiskowego prowadzono głównie dla biomasy pochodzenia roślinnego [104, 105]. W literaturze można znaleźć bardzo ograniczone badania popiołów z biomasy pochodzenia zwierzęcego i dotyczą one głównie popiołów z odpadów drobiowych (chicken litter/poultry litter), podczas gdy popiół z odpadów krowich (cow dung/cow manure) jest zdecydowanie słabiej rozpoznany pod tym kątem.

Zastosowanie popiołów ze spalania biomasy jako nawozu stało się przedmiotem zainteresowania w Unii Europejskiej. W rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady UE nr 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r. dotyczącym udostępniania produktów nawozowych na rynku unijnym stwierdzono, że istnieje popyt na stosowanie niektórych odpadów w rozumieniu dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE jako nawozów. Wśród odpadów tych wymieniono m.in. popioły. Jednak, aby użytkowanie materiałów odpadowych jako nawozów nie prowadziło do ogólnych, niepożądanych skutków dla środowiska lub zdrowia ludzkiego, muszą one spełniać założenia zawarte w rozporządzeniu; m.in. maksymalne, dopuszczalne zawartości metali: cynku (Zn), rtęci (Hg), miedzi (Cu), chromu (Cr), kadmu (Cd), niklu (Ni), ołowiu (Pb) oraz arsenu (As). Począwszy od momentu spełnienia wszystkich wymogów niniejszego rozporządzenia, popiołów nie należy już uznawać za odpady w rozumieniu Dyrektywy 2008/98/WE a produkty nawozowe zawierające je powinny mieć dostęp do rynku wewnętrznego UE. Zawartość fosforu i metali w popiołach ze spalania biomasy typu zwierzęcego wraz z limitami ustalonymi przez rozporządzenie UE została przedstawiona w tab. 2.24.

Zawartość rtęci we wszystkich zbadanych próbkach popiołu i miedzi (w większości próbek) jest znacznie poniżej limitów określonych w przepisach. Miedź i rtęć są najbardziej lotnymi z metali ciężkich, dlatego nawet jeśli są obecne w biomacie, to ulatniają się w trakcie procesu spalania, a ich stężenia w popiele są zazwyczaj bardzo niskie. W przypadku maksymalnego stężenia kadmu w nawozach rozporządzenie UE podaje dwa różne limity, zależne od ilości P_2O_5 w popiele. Dla popiołów o zawartości P_2O_5 poniżej 5% limit wynosi 3 mg Cd na kg suchej masy. Dla stężeń P_2O_5 powyżej 5% limit wynosi 60 mg na kg P_2O_5 . Ocena poziomu Cd w badanych próbkach w stosunku do tych limitów została przeprowadzona z przyjęciem założenia, że cały fosfor występuje w postaci P_2O_5 . Stężenie Cd zostało więc przeliczone ($Cd^{przel.}$) i jego wartość we wszystkich próbkach jest poniżej limitu UE. Stężenia arsenu, ołowiu i niklu również mieszczą się w granicach rozporządzenia.

Stężenia cynku w popiołach z odpadów drobiowych przekraczają normy unijne i sięgają 3400 mg/kg. W przypadku popiołów z odpadów krowich limit nie jest przekroczony. Możliwym wyjaśnieniem wysokiej zawartości cynku jest jego celowe stosowanie w hodowli drobiu jako suplementu diety. Cynk jest dodawany do paszy w celu poprawy rozrodu,

zwiększenia przyrostu masy i zwiększenia produkcji jaj. Przekroczone stężenie chromu we wszystkich próbkach jest prawdopodobnie również wynikiem jego obecności w paszy. Ze względu na znaczną zawartość fosforu, popioły o podwyższonym poziomie niektórych metali mogą być stosowane w mniejszej ilości jako dodatek do produktów nawozowych.

Tabela 2.24

Zawartość fosforu i metali w próbkach popiołów z biomasy pochodzenia zwierzęcego oraz limity zawartości tych metali wg Rozporządzenia UE 2019/1009¹

Parametr	Jednostka	Cow dung/cow manure	Chicken litter	Rozporządzenie UE 2019/1009 ¹
P ₂ O ₅	wt%	4,09-10,8	7,81-23,74	
P ²	wt%	1,78-4,71	3,41-10,35	
Zn	mg/kg	493-980	846-3400	1500 ²
Hg	mg/kg	<0,05	<0,05	1
Cu	mg/kg	35-138	109-612	600 ³
Cr	mg/kg	22-178	24-73	2 ⁴
As	mg/kg	8,86-1,38	<1,0-9,99	40
Cd	mg/kg	2,23-4,35	<0,05-2,93	3 ⁵
Cd <i>przel</i>	mg/kg P ₂ O ₅	22,50-54,52	<0,64-13,95	60 ⁶
Ni	mg/kg	14,1-22,6	58,0	100
Pb	mg/kg	16,40-40,00	3,39	120

¹ Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r.

² Przy założeniu że cały fosfor w popiołach występuje w formie P₂O₅. Przeliczenie wykonano zgodnie z Rozporządzeniem UE 2019/1009: (P) = (P₂O₅) × 0,436.

³ Tych wartości dopuszczalnych nie stosuje się w przypadku, gdy miedź (Cu) lub cynk (Zn) zostały w sposób zamierzony dodane do nawozu organiczno-mineralnego, aby skorygować braki składników pokarmowych w glebie.

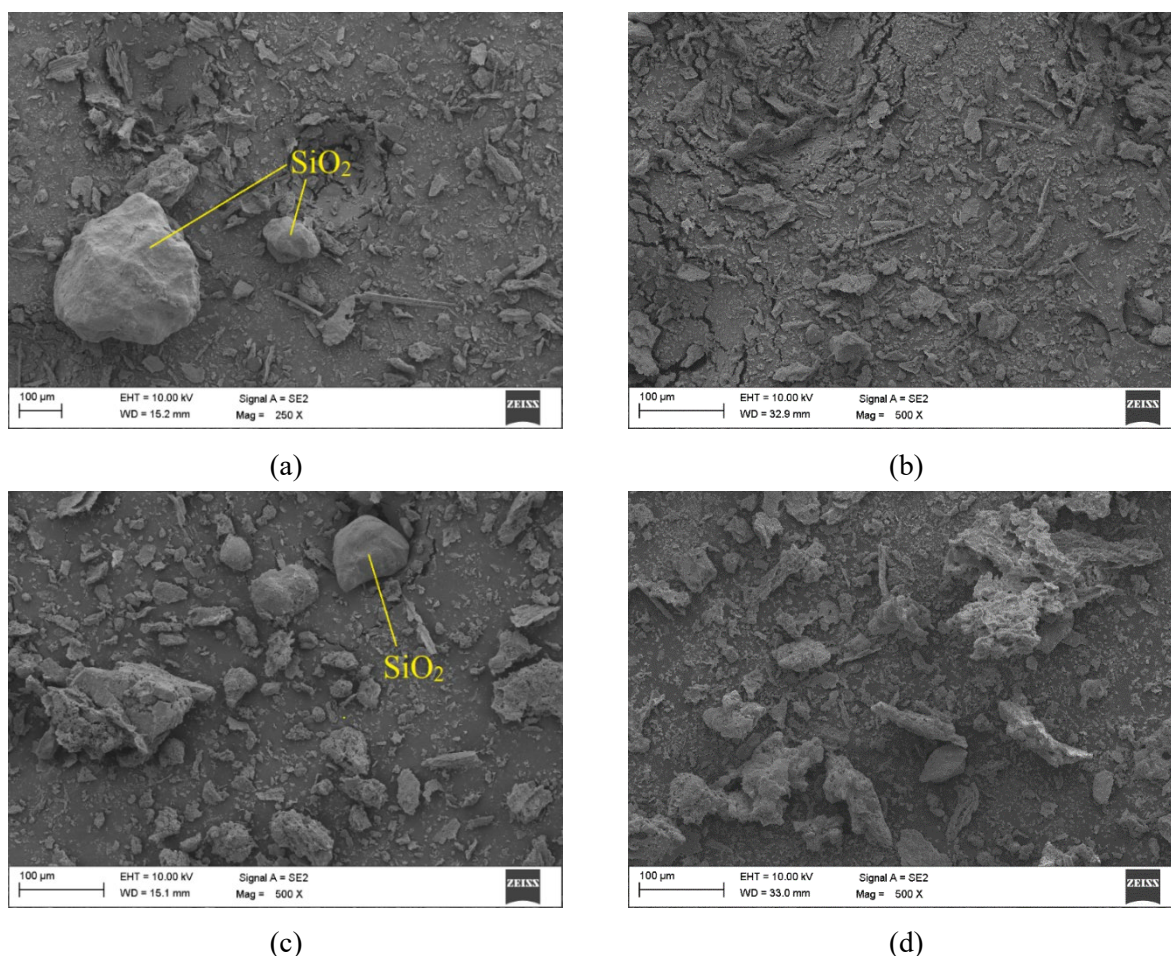
⁴ Rozporządzenie dotyczy chromu sześciowartościowego Cr (VI).

⁵ W przypadku gdy całkowita zawartość fosforu (P) w nawozie organiczno-mineralnym jest mniejsza niż 5% w przeliczeniu na pięciotlenek fosforu (P₂O₅): 3 mg/kg suchej masy.

⁶ W przypadku gdy całkowita zawartość fosforu (P) w nawozie organiczno-mineralnym UE jest równa lub większa niż 5% (m/m) w przeliczeniu na pięciotlenek fosforu (P₂O₅) („nawóz fosforowy”): 60 mg/kg pięciotlenku fosforu (P₂O₅).

Skład popiołu z biomasy pochodzenia zwierzęcego różni się dość znacznie nie tylko w zależności od gatunku zwierząt (drób, bydło), lecz także w zależności od sposobu hodowli. Poniżej na rys. 2.27a-d przedstawiono zdjęcia SEM popiołu z odpadów bydłowych, z hodowli przemysłowej oraz z hodowli wolnowybiegowej. W popiołach z wolego wybiegu obecna jest znacznie większa ilość krzemu, a liczne cząstki SiO₂ (piasku) są widoczne na zdjęciach SEM (rys. 2.27a). Popioły z hodowli przemysłowej charakteryzują się mniejszą zawartością krzemu i nie zaobserwowano w nich dużych cząstek SiO₂ (rys. 2.27 b). W przypadku popiołów z odpadów drobiowych tendencja jest taka sama – popioły z hodowli na wolnym wybiegu są silnie krzemionkowe i zawierają liczne cząstki piasku (rys. 2.27c), w przeciwieństwie do popiołów z chowu przemysłowego (rys. 2.27d). Powodem jest prawdopodobnie środowisko życia zwierząt. W systemie

wolnowybiegowym zarówno drób, jak i bydło mają swobodny dostęp do gleby i rosnącej na niej trawy, co skutkuje przedostawaniem się piasku do układu pokarmowego zwierząt.



Rys. 2.27. Popiół ze spalania odpadów z hodowli bydła z wolnego wybiegu (a) i z chowu przemysłowego (b) oraz popiół ze spalania odpadów z hodowli drobiu z wolnego wybiegu (c) i z chowu przemysłowego (d) [13]

Fig. 2.27. Ash from the incineration of waste from free-range cattle farming (a) and factory farming (b) and ash from the incineration of waste from poultry farming free range (c) and factory farmed (d) [13]

Jednym z sposobów zastosowania UPS-ów jest także użycie ich jako adsorbentu (proces adsorpcji). Popioły przed takim wykorzystaniem powinny zostać każdorazowo scharakteryzowane pod względem zdolności adsorpcyjnych względem pierwiastków (np. metali ciężkich) lub związków chemicznych (np. NH_3 , NO_x , PO_4 , SO_x , fenoli, toluenu, kwasu humusowego, pestycydów, barwników, kwasów tłuszczowych, fosfolipidów), zdolności regeneracyjnych adsorbentu czy selektywności adsorpcji. Właściwości te zależą w głównej mierze od powierzchni właściwej, struktury porów oraz właściwości chemicznych [87, 99].

Podczas wytwarzania materiałów czy kompozytów powszechnie stosowane są wypełniacze (napelniacze) materiałowe, które stanowią uzupełnienie głównego składnika tych produktów. Mogą one pełnić kilka kluczowych ról, takich jak nadanie barwy, wzmocnienie

mechaniczne czy zmianę właściwości fizycznych. Zamiennikiem dotychczas stosowanych napelnaczy mogą być popioły lotne. Przykładami takiego użycia UPS może być zagospodarowanie podczas wytwarzania żywicy epoksydowej [106], polietylenu o wysokiej gęstości (HDPE) [107], polipropylenu (PP) [108] czy polichlorku winylu (PVC) [109]. Kolejnym z zastosowań może być dodatek popiołu lotnego do wyrobów ceramicznych, szklanych czy szklawionych [110].

UPS, w zależności od składu chemicznego i struktury materiału pierwotnego poddanego konwersji termicznej, mogą się charakteryzować obecnością różnego rodzaju pierwiastków oraz związków chemicznych.

W związku z tym możliwe jest ukierunkowane i zaplanowane dobranie paliw dla późniejszego spalania, umożliwiające wyselekcjonowanie preferowanych frakcji lub odzyskanie pożądaných materiałów dla ich wykorzystania, zgodnie z zasadami GOZ. Jednymi z produktów, które mogą zostać wyekstrahowane z UPS są koksik, mikrosfery (np. cenosfery, plerosfery) [111, 112], pierwiastki chemiczne [99], a także frakcja magnetyczna [112].

Bibliografia

1. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych.
2. 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.
3. Werle S.: Termiczne przetwarzanie biomasy odpadowej jako elementu gospodarki obiegu zamkniętego. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej 2021, ISBN 978-83-7880-764-3.
4. Gądek W.: Badania nad zastosowaniem haloizytu jako dodatku paliwowego do biomasy. Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 2019.
5. Mirowski T., Mokrzycki E., Uliasz-Bocheńczyk A.: Energetyczne Wykorzystanie Biomasy, Wydawnictwo IGSMiE PAN, Kraków 2018.
6. Tymoszek M.: Indeks podatności przemiałowej biomasy. Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 2017.
7. Tymoszek M., Mroczek K., Kalisz S., Kubiczek H.: An investigation of biomass grindability. *Energy*, 2019, 183, 116-126.
8. Tumuluru J.S., Sokhansanj S., Wright C.T., Boardman R.D.: A review on Biomass Clasification, Co-Firing Issues and Pretreatment Methods, ASABE Annuale International Meeting, Idaho National Laboratory, Idaho 2011.
9. Główny Urząd Statystyczny <https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/rolnictwo-lesnictwo/produkcja-zwierzeca-zwierzeta-gospodarskie/>.

10. Zbigniew Dobrzański Zależność między nowoczesnymi systemami w produkcji drobiarskiej a ochroną naturalnego i produkcyjnego środowiska. <https://www.ppr.pl/wiadomosci/edukacja/zalezosc-miedzy-nowoczesnymi-systemami-2924>.
11. https://edziennik.bialystok.uw.gov.pl/WDU_B/2013/1417/Zalacznik4.pdf.
12. Maj I., Kalisz S., Szymajda A., Łaska G., Gołombek K.: The influence of cow dung and mixed straw ashes on steel corrosion. *Renewable Energy* 2021;177. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.06.019>.
13. Maj I., Kalisz S., Ciukaj S.: Properties of Animal-Origin Ash—A Valuable Material for Circular Economy. *Energies*. 2022; 15:1274. <https://doi.org/10.3390/en15041274>.
14. Wnorowska J.: Badania wybranych właściwości paliw w celu wypełnienia założeń gospodarki obiegu zamkniętego. Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 2023.
15. PKN-CEN/TS 15359:2008 Stałe paliwa wtórne – Wymagania techniczne i klasy. PKN-CEN/TS 15359:2008 Solid Recovered Fuels – Technical Requirements and Classes.
16. Wasielewski R., Tora B.: Stałe paliwa wtórne. *Górnictwo i Geoinżynieria*, 2009, 33, 309-316.
17. Wasilewski R., Stelmach S., Sobolewski A.: Wytwarzanie i wykorzystywanie stałych paliw wtórnych. *Chemik*, 2011, 65.6, 572-579.
18. Spurek G.: The classification of solid recovered fuels for the needs of Polish cement industry. *Structure and Environment*, 2012, 4.1.
19. Wielgoński G.: Termiczne przekształcanie odpadów. Wydawnictwo „Nowa Energia”, 2020, ISBN 978-83-928582-5-6.
20. 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.
21. Raport 2020 KSE (<https://www.pse.pl/dane-systemowe/funkcjonowanie-kse/raporty-roczne-z-funkcjonowania-kse-za-rok/raporty-za-rok-2020>) (dostęp 16.02.2022 r.).
22. Dane tabelaryczne dotyczące poszczególnych rodzajów instalacji odnawialnego źródła energii wg. stanu na 31.12.2020 r. (<https://www.ure.gov.pl/download/9/11790/mocIVkw2020.pdf>) (dostęp 16.02.2022 r.)
23. Grabke H.J., Reese E., Spiegel M.: The effects of chlorides, hydrogen chloride, and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits. *Corrosion Science* 1995;37, 1023–43. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(95\)00011-8](https://doi.org/10.1016/0010-938X(95)00011-8).
24. 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. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.06.031>.
25. Robelin C., Chartrand P., Pelton A.D.: Thermodynamic evaluation and optimization of the (NaCl+KCl+MgCl₂+CaCl₂+MnCl₂+FeCl₂+CoCl₂+NiCl₂) system. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2004, 36,809–28. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2004.05.005>.

26. Pradhan D., Shankar Mahobia G., Chattopadhyay K., Singh V.: Salt induced corrosion behaviour of superalloy IN718. *Materials Today: Proceedings* 2018, 5. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.368>.
27. Zahs A., Spiegel M., Grabke H.J.: Chloridation and oxidation of iron, chromium, nickel and their alloys in chloridizing and oxidizing atmospheres at 400–700°C. *Corrosion Science* 2000, 42. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00142-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00142-0).
28. Kapitaniak A., Kapitaniak J., Dobrzański L.: Temperatura punktu rosy spalin kotłowych. *Prace ITC*, z. 50, Łódź 1972.
29. Wood Fuels: Energy Crops, Appendix C.4 Alkali Deposit Investigation Samples, Alkali Deposits Found in Biomass Power Plants: A Preliminary Investigation of Their Extent and Nature National Renewable Energy Laboratory Subcontract TZ-2-11226-1, Portland, Oregon U.S.A.
30. Wandrasz J.W., Wandrasz A.J.: Paliwa formowane - Biopaliwa i paliwa z odpadów w procesach termicznych. Seidel-Przywecki, Warszawa 2006.
31. Nowaczyk M. Praca Magisterska. Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Katedra Nauki o Materiałach, Gliwice 2007.
32. Pronobis M., Ciukaj S.: Wpływ wilgotności paliwa na punkt rosy spalin wylotowych z kotłów energetycznych spalających biomasę. *Materiały IX Konferencji Naukowo-Technicznej, Ochrona Środowiska w Eksploatacji Kotłów Rusztowych*. Politechnika Śląska, Instytut Maszyn i Urządzeń Energetycznych, Konferencja z 11-13 października, Szczyrk 2007.
33. Grimm W.: Die abhängigkeit der Säuertaupunktes von SO₃ gehalt im Rauchgas. *Heizung, Lüftung, Haustechnik N3*, 1963.
34. Lisle E.S.: The determination of sulphurtrioxide and acid dew point in flue gas, *Combustion*, no. 1, 1965.
35. Pronobis M., Mroczek K., Wejkowski R., Ciukaj S.: Projekt Badawczy Zamawiany nr PBZ-MNiSW – 1/3/2006 Sprawozdanie merytoryczne z wykonania zadania nr VI.2.1. Warszawa, kwiecień 2007.
36. Pronobis M., Ciukaj S., Mroczek K., Wojnar W., Kordylewski W., Hardy T.: „Korozja i erozja spowodowana współspalaniem biomasy z węglem”. Rozdz. 7.1, [w:] Bocian P., Golec T., Rakowski J. (red.): *Nowoczesne technologie pozyskiwania i energetycznego wykorzystywania biomasy*. Instytut Energetyki, Warszawa 2010.
37. Pronobis M.: *Modernizacja kotłów energetycznych*. WNT, Warszawa 2002.
38. Gerhardt Th., Rebmann M., Spliethoff H., Hein K.R.G.: Untersuchungen zur Mitverbrennung von kommunalen Klärschlämmen in Kohlenstaubfeuerungen. *VGB Kraftwerkstechnik* 76, 1996, H. 5.
39. Zygarićke C.J. and others: *Investigating the Impacts of Cofiring Biomass with Fossil Fuels*. EERC Univ. Of North Dakota (Internet).

40. Obernberger I.: Aschen aus Biomassefeuerungen- Zusammensetzung und Verwertung. VDI Bericht 1319, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf 1997, pp. 199-222.
41. Pronobis M.: Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations. *Biomass & Bioenergy*, Volume 28, Issue 4, (April 2005), p. 375-383.
42. Pronobis M.: Weitere Erkenntnisse zum Einfluß der Verschmutzung auf den Wärmeaustausch in konvektiven Kesselrohrbündeln. *VGB Kraftwerkstechnik* 66, 1986 H.2.
43. Wojnar W.: Identyfikacja zagrożeń termicznych i erozyjnych przegrzewaczy pary w celu zmniejszenia ich awaryjności. Praca doktorska. Instytut Maszyn i Urządzeń Energetycznych Politechniki Śląskiej, Gliwice 2008.
44. Ciukaj S., Pronobis M.: Badanie zdolności samooczyszczających pęczków konwekcyjnych z ożebrowaniem diagonalnym. Materiały XI Międzynarodowej Konferencji Kotłowej ICBT 2010. Pol. Śląska, IMiUE – Prace Naukowe, Monografie, Konferencje, z. 25. Gliwice 2010.
45. Hernik B., Wejkowski R., Ciukaj S.: Badania wymiany ciepła oraz oporów przepływu w korytarzowych pęczkach konwekcyjnych z rur diagonalno-gładkich. Materiały X Międzynarodowej Konferencji Kotłowej ICBT'06. Pol. Śląska, IMiUE – Prace Naukowe, Monografie, Konferencje, z. 16. Gliwice 2006.
46. Zgłoszenie do UP RP nr P-383531 „Układ rur pęczka wymiennika ciepła” 12.10.2007.
47. Pronobis M., Ciukaj Sz., Hernik B., Wejkowski R.: Heat Transfer in Combined Longitudinally Finned and Plain Tube Banks. *Chemical and Process Engineering* 2009, 30, p. 485-495.
48. Pronobis M., Kalisz S., Wejkowski R., Hernik B.: New designs of convection surfaces in CFB boilers. 19th FBC Conference (International Conference on Fluidized Bed Combustion) May 21–24 Vienna, Austria 2006.
49. Kalisz S., Pronobis M.: Investigations on fouling rate in convective bundles of coal fired boilers in relation to optimisation of sootblower operation. *Fuel*, Volume 84, Issues 7-8, May 2005, p. 927-937.
50. Robl T., Oberlink A., Jones R. (ed.): *Coal Combustion Products (CCP's) Characteristics, Utilization and Beneficiation*. Elsevier 2017, ISBN 978-0-08-100945-1.
51. Ramme B.W., Tharaniyil M.P.: *Coal Combustion Products Utilization Handbook*. We Energies, Third Edition, 2013.
52. Szczerbowski R., Kwiatkiewicz P.: *Energetyka: aspekty badań interdyscyplinarnych*. Wydawnictwo Naukowe FNCE, 2018, ISBN 8364541285, 9788364541285.
53. Pierzyna P., Popczyk M.: Odzysk odpadu energetycznego z metody mokrego odsiarczania spalin do likwidacji zbędnych wyrobisk górniczych. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* 2014 G, t.17, z. 3, s. 341–354, ISSN 1429-6675.
54. <http://www.ecoba.org/ecobaccps.html>.

55. <https://bioeko.tauron.pl/ups-upw/ups>.
56. Borowski G.: Agglomeration Processes for Waste Utilization in a Circular Economy. Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk Komitet Inżynierii Środowiska, nr 167, Warszawa 2020.
57. Pronobis M.: Environmentally - oriented modernization of power boilers. Elsevier 2020. ISBN 9780128199213. <https://modernpowerboilers.org>
58. Truce R.: Update on in-mill mineral removal to reduce furnace emissions and operating costs. ICESP 2016, 19–23 September Wrocław, Poland 2016.
59. Mikuła J., Łach M., Mierzwiński D.: Sposoby zagospodarowania popiołów i żużli ze spalarni odpadów. Inżynieria Ekologiczna (Ecological Engineering), Vol. 18, Iss. 3, Jun. 2017, 37–46. DOI: 10.12912/23920629/6833.
60. BN-79 6722-09 Popioły lotne i żużle z kotłów opalanych węglem kamiennym i brunatnym.
61. Blaschke W.: Przeróbka węgla kamiennego – wzbogacanie grawitacyjne. Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków 2009.
62. Blaschke W.: <https://www.fiw.arp.pl/?q=content/czyste-technologie-weglowe-nowe-podejscie-do-problemu>.
63. Hycnar J.J., Szczygielski T.: Stan i perspektywy zwiększenia produktowego zagospodarowania UPS. XX Międzynarodowa Konferencja „Popioły z energetyki”. Warszawa 2013.
64. Rolka G., Ślęzak E.: Popioły lotne dla drogownictwa w świetle aktualnych wymagań normowych. Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych Nr 9, Rok V Warszawa – Opole 2012, ISSN 1899-3230.
65. Karkocha J., Knura P., Rydzak D., Tekely-Cieślik J.: Nowoczesne instalacje półsuchego odsiarczania spalin. International Conference on Boiler Technology ICBT 2009.
66. Antes T., Krotla K., Mazurek J.: Kompleksowe systemy oczyszczania spalin z dużych bloków energetycznych. Nowa Energia 2012, 2(26), 56–68.
67. Gawlicki M., Wons W.: Właściwości fizykochemiczne popiołów lotnych z kotłów fluidalnych i ich wpływ na wybrane cechy użytkowe mieszanek drogowych. Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych, 2013, 6.
68. Kanafek J., Szczygielski T.: Zarys popiołów wysokowapniowych w Polsce, [in:] International Seminar Processing and Usage of High Calcium Fly Ash. Bełchatów, p. 22-24.
69. Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control). L 334/17.
70. Sobieraj J., Gądek W., Jagodzińska K., Kalisz S.: Investigations of optimal additive dose for Cl-rich biomasses. Renewable Energy 163, (2021), 2008-2017.

71. Wnorowska J., Gądek W., Kalisz S.: Statistical Model for Prediction of Ash Fusion Temperatures from Additive Doped Biomass. *Energies* 2020, 13, 6543, DOI:10.3390/en13246543.
72. Szymanek A., Nowak W.: The use activated products from desulphurisation of semi-dry combustion gas in fluidised-bed boilers. *Chemical and process engineering*, 28, 259-272, 2007, ISSN0208-6425.
73. Pronobis M., Kalisz S., Majcher J., Wasylów J., Sołtys J.: Możliwości zastosowania biomasy w ciepłownictwie ze szczególnym podkreśleniem biomasy AGRO jako paliwa zastępującego węgiel z uwzględnieniem aspektów ekonomicznych i technicznych. *Instal* 3/2020 17-25. DOI 10.36119/15.2020.3.2.
74. Kalisz S.: Waloryzacja ubocznych produktów spalania dla wypełnienia założeń gospodarki o obiegu zamkniętym. VI Seminarium „Zagospodarowanie ubocznych produktów spalania”, 27 maja 2020. <https://cbepolska.pl/pl/vi-seminarium-zagospodarowanie-ups.html?start=2>.
75. Wielgościński G.: Termiczne przekształcanie odpadów. Wydawnictwo „Nowa Energia”, 2020, ISBN 978-83-928582-5-6.
76. Krause H.H.: High temperature corrosion problems in waste incineration systems. *Journal of materials for energy systems*, 1986, 7.4, 322-332.
77. Głodek E.: Porównanie wielkości emisji zanieczyszczeń dla różnych opcji spalania odpadów. *Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych*, 2011, 4, 89-96.
78. Decyzja wykonawcza Komisji (UE) 2021/2326 z dnia 30 listopada 2021 r. ustanawiająca konkluzje dotyczące najlepszych dostępnych technik (BAT) w odniesieniu do dużych obiektów energetycznego spalania zgodnie, z dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE (notyfikowana jako dokument nr C(2021) 8580).
79. Decyzja wykonawcza Komisji (UE) 2019/2010 z dnia 12 listopada 2019 r. ustanawiająca konkluzje dotyczące najlepszych dostępnych technik (BAT), zgodnie z dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE w odniesieniu do spalania odpadów (notyfikowana jako dokument nr C(2019) 7987).
80. Dz.U. 2020 poz. 1860 – Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 24 września 2020 r. w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów.
81. Dz.U. 2022, poz. 10 – Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów.
82. Dz.U. 2013 poz. 21 – Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach.
83. Norma EN 450-1:2012 „Popiół lotny do betonu – Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności”.
84. PN-EN 206 „Beton – Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność”.

85. PGE Ekoserwis Sp z o.o.: Popiół lotny do betonu. Informator 2020. www.pgeekoserwis.pl.
86. Górażdże: Popiół lotny jako dodatek typu II w składzie betonu (A8). www.gorazdze.pl.
87. Sobieraj J.: Waloryzacja popiołów w celu ich dalszego wykorzystania w materiałach antropogenicznych. Praca doktorska, 2023. Politechnika Śląska.
88. Jarema-Suchorowska S., Misior M., Sozański M., Szczygielski T., Myszkowska A.: Rekultywacje i makroniwelacje terenów zdegradowanych i zdewastowanych przy użyciu ubocznych produktów spalania węgla. Seminarium Techniczne: Popioły z energetyki, Warszawa 2005.
89. Ustawa z dnia 7 lipca 1994 r. - Prawo budowlane.
90. Instrukcja nr 234/2003 Instytutu Techniki Budowlanej „Wytyczne badania promieniotwórczości naturalnej surowców i materiałów budowlanych”.
91. Rozporządzenia Rady Ministrów z dnia 3 grudnia 2002 r. w sprawie wymagań dotyczących zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych w surowcach i materiałach (...) (Dz. U. Nr 220, poz. 1850).
92. Epore sp. z o.o., „Amoniak, rtęć i promieniotwórczość naturalna w Ubocznych Produktach Spalania”, 19-21.10, Zakopane 2016.
93. Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, Dz. U. 2014, poz.1800.
94. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury w sprawie (...) stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych, Dz.U. 2021, poz.1475.
95. Etiengi L., Campbell A.G.: Physical and chemical characteristics of wood ash. *Biosources technology* 37, 173-8, 1991.
96. Steenari B.-M., Lindqvist O.: Stabilisation of biofuel ashes for recycling to forest soli. *Biomass Bioenergy* 13, p. 39-50, 1997.
97. Demeyer A., Voundi Nkana J.C., Verloo M.G.: Characteristics of wood ash and influence on soli properties and nutrient uptake: an overview. *bioresources Technology* 77, p. 287-96, 2001.
98. Zhang F.-S., Yamasaki S., Nanzyo M.: Waste ashes for use in agricultural production: I. Limiting effect, contents of plant nutrients and chemical characteristics of some metals. *Sci total Environ* 284, p. 215-25, 2002.
99. Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva Ch.G.: An overview of the composition and application of biomass ash. Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges. *Fuel*, 105 p. 19–39, 2013.
100. Kelleher B.P., Leahy J.J., Henihan A.M., O’Dwyer T.F., Sutton D., Leahy M.J.: Advances in poultry litter disposal technology – a review. *Bioresource Technology* 2002;83. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00133-X](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00133-X).

101. Codling E.E., Chaney R.L., Sherwell J.: Poultry Litter Ash as a Potential Phosphorus Source for Agricultural Crops. *Journal of Environmental Quality* 2002, 31. <https://doi.org/10.2134/jeq2002.9540>.
102. Sugiyama S., Wakisaka K., Imanishi K., Kurashina M., Shimoda N., Katoh M., et al.: Recovery of Phosphate Rock Equivalents from Incineration Ash of Chicken Manure by Elution-Precipitation Treatment. *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN* 2019;52. <https://doi.org/10.1252/jcej.19we030>.
103. Kaikake K., Sekito T., Dote Y.: Phosphate recovery from phosphorus-rich solution obtained from chicken manure incineration ash. *Waste Management* 2009;29. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.09.008>.
104. Zając G., Szyszlak-Bargłowicz J., Gołębiowski W., Szczepanik M.: Chemical Characteristics of Biomass Ashes. *Energies (Basel)* 2018, 11:2885. <https://doi.org/10.3390/en11112885>.
105. Jarosz-Krzemińska E., Poluszyńska J.: Repurposing Fly Ash Derived from Biomass Combustion in Fluidized Bed Boilers in Large Energy Power Plants as a Mineral Soil Amendment. *Energies (Basel)* 2020, 13, 4805. <https://doi.org/10.3390/en13184805>.
106. Joshi P.S., Marathe D.S.: Experimental investigation of mechanical properties of impact modified polyvinyl chloride-fly ash composites. *J Min Mater Charact Eng* 7(1), 34–47, 2018.
107. Deepthi M., Sharma M., Sailaja R., Anantha P., Sampathkumaran P., Seetharamu S.: Mechanical and thermal characteristics of high density polyethylene-fly ash cenospheres composites. *Mater Des* 31(4), 2051–2060, 2010.
108. Satapathy B.K., Das A., Patnaik A.: Ductile-to-brittle transition in cenosphere-filled polypropylene composites. *J Mater Sci* 46(6), 1963–1974, 2011.
109. Hoshnoud P., Abu-Zahra N.: The effect of particle size of fly ash (FA) on the interfacial interaction and performance of PVC/FA composites. *J Vinyl Add Tech* 25(2), 134–143, 2018.
110. Castellanos A.G., Mawson H., Burke V., Prabhakar P.: Fly-ash cenosphere/clay blended composites for impact resistant tiles. *Construction and Building Materials*, Volume 156, p. 307-313, 2017.
111. Łach M., Mikuła J.: Badania i możliwości zastosowań mikrosfer z popiołów lotnych. *Technical Issues* 3/2016, pp. 74-78.
112. Vassilev S., Menendez R., Diaz-Somoano M., Martinez-Tarazona M.R.: Phase mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 2. Characterization of ceramic cenosphere and water-soluble salt concentrates. *Fuel*, 2004.

3. FUNKCJONALIZACJA PROCESOWA UPS

3.1. Zastosowanie dodatków paliwowych

Sylwester Kalisz, Joanna Wnorowska, Jakub Sobieraj, Szymon Ciukaj, Mateusz Tymoszuł

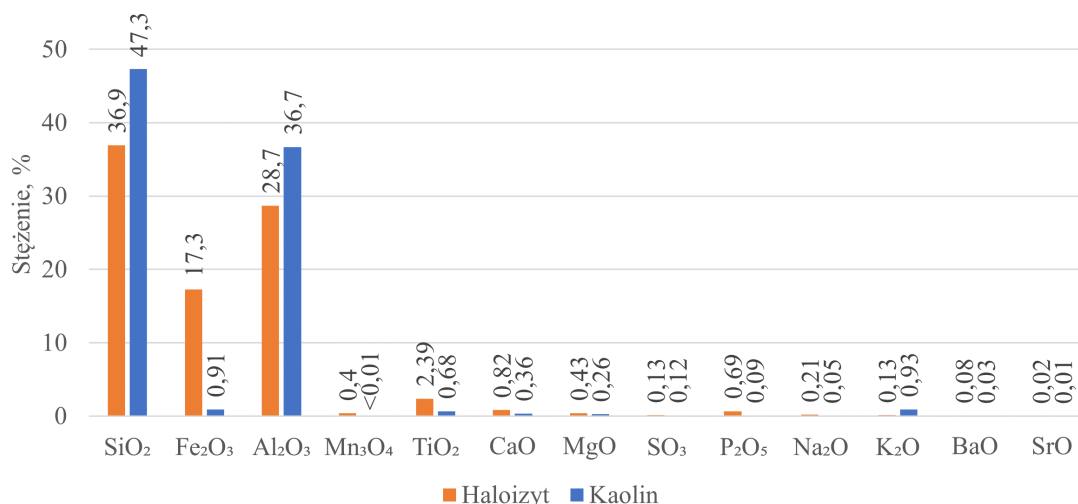
3.1.1. Charakterystyka dodatków

W technice kotłowej istnieje kilka grup dodatków paliwowych, wśród których można wyróżnić:

- dodatki na bazie glinokrzemianów,
- związki wapnia,
- dodatki na bazie siarki,
- dodatki na bazie fosforu,
- dodatki na bazie miedzi,
- dodatki na bazie popiołów i materiałów inertnych.

Szersze omówienie poszczególnych typów dodatków znajduje się w [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9].

Przedmiotem badań w projekcie UPS-Plus, w ramach którego powstała niniejsza monografia, były glinokrzemianowe dodatki paliwowe. Rysunek 3.1 przedstawia wyniki analizy tlenkowej dla badanych dodatków. Zgodnie z nią haloizyt składa się w głównej mierze z Al_2O_3 (32-40%) oraz SiO_2 (33-44%). Ponadto można zauważyć też znaczące ilości Fe_2O_3 (15-20%). Pozostałe związki stanowią mniej niż 5%. Kaolin charakteryzuje się znaczną zawartością SiO_2 (47,3%), Al_2O_3 (36,7%) oraz Fe_2O_3 (0,91%). Stężenie pozostałych składników jest mniejsze niż 1%. Szczegółowe omówienie wpływu tych dodatków paliwowych na optymalizację procesu spalania, a także sposoby doboru dawki zaprezentowano m.in. w [1, 10].



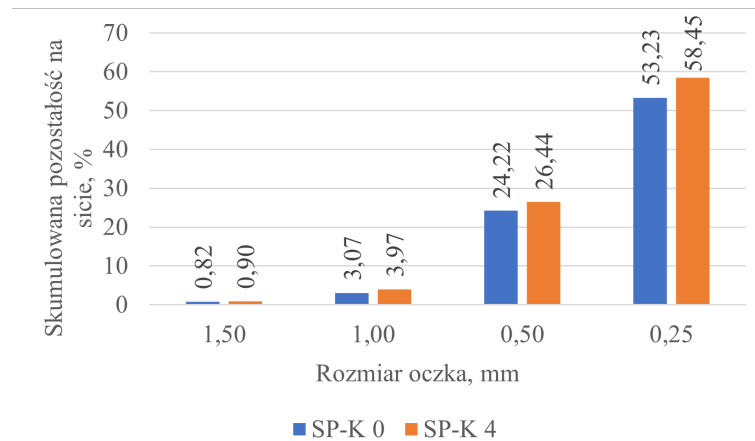
Rys. 3.1. Wyniki analizy tlenkowej dla dodatków glinokrzemianowych (haloizyt oraz kaolin)
 Fig. 3.1. Results of oxide analysis for aluminosilicate additives (halloysite and kaolinite)

3.1.2. Wpływ dodatków na formowanie paliw

Przygotowanie paliwa pełni bardzo ważną funkcję przed procesem spalania lub współspalania. Obecne systemy pozwalają na podawanie paliwa biomasowego w postaci pyłu, zrębków, brykietu oraz peletu. Jednymi z najważniejszych właściwości paliw formowanych są wielkość cząstek, zawartość wilgoci oraz trwałość. Szacuje się, że 50% cząstek wewnątrz peletów powinna mieć wielkość mniejszą niż 1 mm [11, 12]. Dodatkowo zawartość wilgoci w peletach powinna być w zakresie 9-20%, a ich trwałość większa od 96% [13, 14, 15, 16]. Utrzymanie wyżej wymienionych parametrów ma się przyczynić do otrzymania najbardziej pożądaných peletów ze względu na transport, magazynowanie oraz dystrybucję.

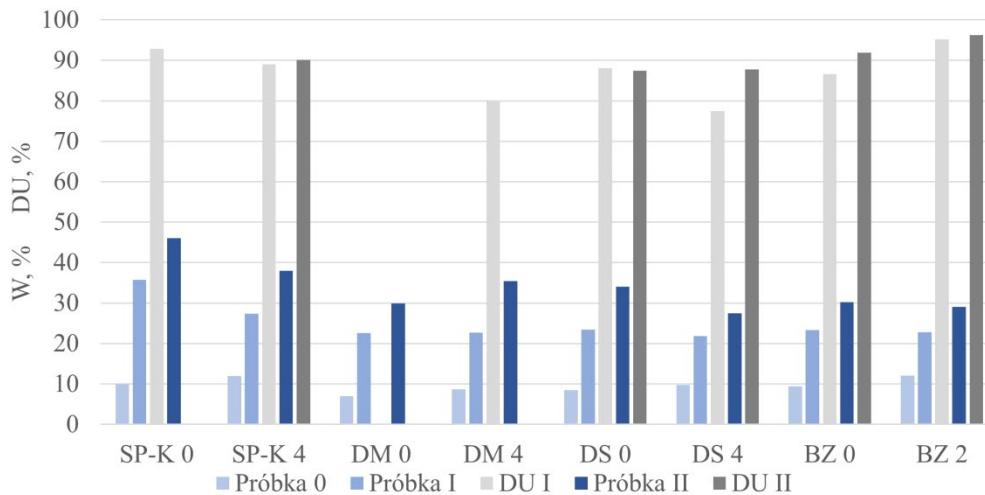
Podczas przeprowadzonych badań wykorzystano cztery rodzaje biomasy (SP-K – słoma pszenno-żytnia (z Polski), DM – miskantus, DS – słoma zbożowa (z Niemiec) oraz BZ – biomasa zielna). Dodatkowo zbadano wpływ glinokrzemianowego dodatku paliwowego (haloizyt) na parametry produktów końcowych procesu peletyzacji. Analizę rozkładu wielkości cząstek wewnątrz peletów przeprowadzono przy użyciu normy EN 17830 [17], natomiast do określenia wpływu zawartości wilgoci przed procesem peletowania na produkt końcowy posłużono się normami [18], w celu określenia zawartości wilgoci oraz [19], aby wyznaczyć wytrzymałość mechaniczną.

Analizując otrzymane wyniki, można zauważyć, że wszystkie badane pelety mają więcej niż 70% cząstek mniejszych niż 1 mm. Rysunek 3.2 przedstawia przykładowe wartości skumulowanej pozostałości na sitach dla paliwa surowego (SP-K 0) oraz z dodatkiem 4% haloizytu (SP-K 4). Dodatek paliwowy nieznacznie zwiększa zawartość drobnych cząstek.



Rys. 3.2. Skumulowana pozostawość na sicie dla paliw SP-K 0 oraz SP-K 4
 Fig. 3.2. Cumulated residue on the sieve for SP-K 0 and SP-K 4 fuels

Badania wpływu zawartości wilgoci na produkt końcowy procesu peletyzacji rozpoczęto od określenia tego parametru w próbce dostarczonej do badań (próbka 0) (rys. 3.3). Następnie odpowiednio nawilżono próbki (próbka I i próbka II) oraz ponownie zbadano zawartość wilgoci. Ostatecznie po wyprodukowaniu peletów poddano je badaniom wytrzymałości mechanicznej. Z otrzymanych wyników (rys. 3.3) można zauważyć, że w niektórych przypadkach nie otrzymano zwartych i możliwych do dalszego użytku peletów z powodu nieodpowiedniej zawartości wilgoci przed procesem peletowania. Najlepsze wyniki pod względem wizualnym oraz wytrzymałości mechanicznej (DU) uzyskano dla paliw BZ 0 oraz BZ 2. Dodatek haloizytu pozwolił na zwiększenie wartości wytrzymałości mechanicznej peletów (DU dla paliwa surowego < DU dla paliwa z dodatkiem haloizytu).



Rys. 3.3. Wyniki badań wpływu zawartości wilgoci przed procesem peletowania
 Fig. 3.3. Test results of the influence of moisture content before the pelletizing process

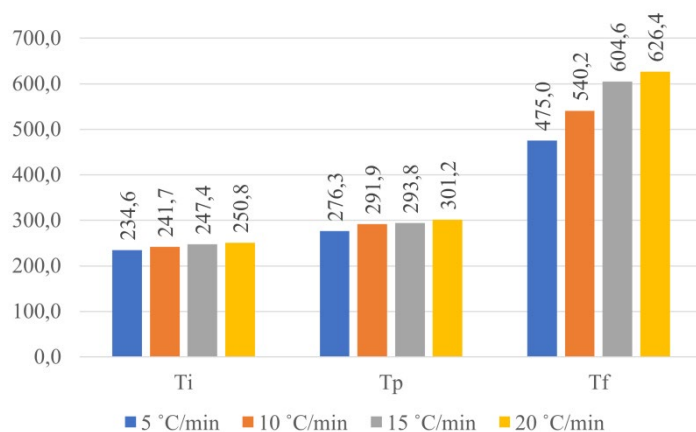
Podsumowując przeprowadzone badania, można uznać, iż glinokrzemianowe dodatki w 2% oraz 4% nie powodują pogorszenia parametrów peletów. Dodatkowo uznano, że zawartość wilgoci w paliwie biomasowym przed procesem peletowania powinna wynosić 25-30%. Szczegółowe opracowanie badań zaprezentowano w [20, 21].

3.1.3. Wpływ dodatków na proces spalania

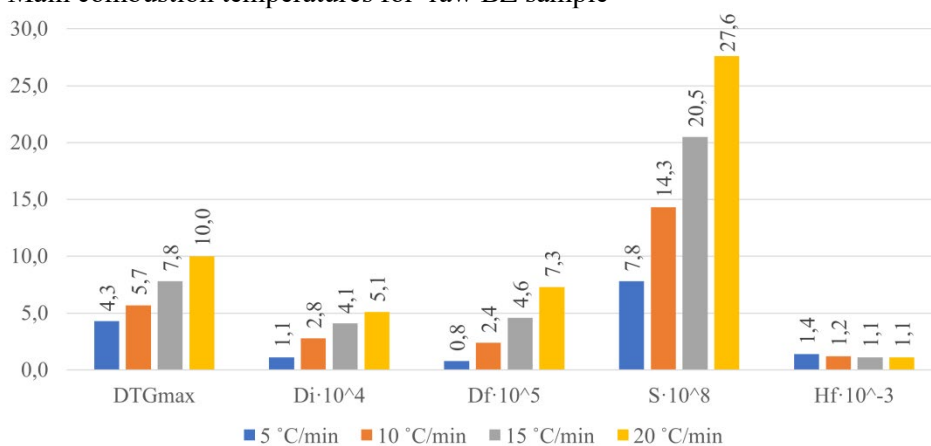
Jedną z metod określania charakterystyki paliw jest analiza termograwimetryczna. Za jej pomocą można otrzymać profile spalania paliw (TG – termograwimetria, DTG – termograwimetria różnicowa oraz DSC – różnicowa kalorymetria skaningowa) oraz na ich podstawie określić charakterystyczne parametry spalania (T_i – temperatura zapłonu, T_f – temperatura wypalenia, T_p – temperatura maksymalnego pików na krzywej spalania, D_i – wskaźnik zapłonu, D_f – wskaźnik wypalenia oraz wskaźniki spalania S i H_f) [22, 23, 24, 25, 26]. Ze względu na poprawne odwzorowanie procesu spalania zaleca się żeby analiza termograwimetryczna była przeprowadzana przy szybkości nagrzewania mniejszej niż $20^\circ\text{C}/\text{min}$ [20, 27]. Do wykonania badań stosunkowo często używa się powietrza, w celu odwzorowania istniejących warunków w spalaniu paliw. Dodatkowo dosyć często można spotkać analizy wykonywane dla mieszaniny gazów O_2/CO_2 , O_2/N_2 oraz gazu obojętnego (np. azot) [22, 23, 28, 29, 30, 31].

Podczas przeprowadzonych badań określono parametry kinetyczne dla rozkładu termicznego paliw biomasowych bez oraz z glinokrzemianowym dodatkiem (haloizyt). Zastosowano trzy rodzaje biomasy (DM – miskantus, DS – słoma zbożowa (z Niemiec) oraz BZ – biomasa zielna). Dodatkowo zbadano próbkę węgla. Analizę prowadzono w zakresie temperatur $25\text{-}900^\circ\text{C}$, w atmosferze powietrza. Przykładowe wyniki charakterystycznych parametrów spalania dla paliwa surowego przedstawiono na rys. 3.4- 3.5 oraz dla paliwa z dodatkiem haloizytu na rys. 3.6-3.7.

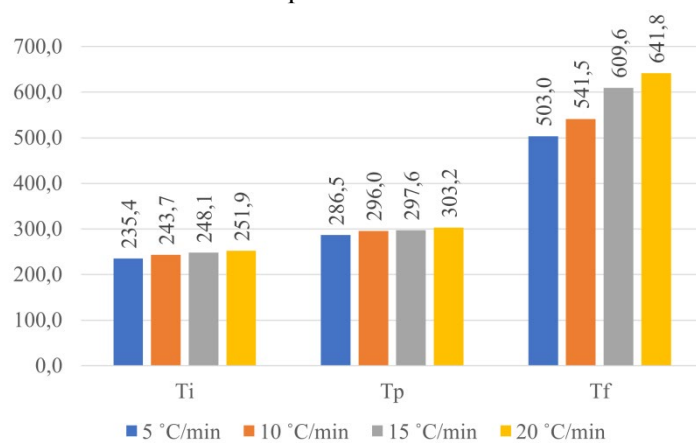
Analizując uzyskane wyniki, można zauważyć zmianę parametrów wraz ze zwiększaniem szybkości nagrzewania. Profile DTG obrazują cztery pików dla biomasy oraz trzy dla węgla. Są one bezpośrednio związane z przemianami zachodzącymi podczas procesu spalania (odparowanie, przyrost masy związany z utlenianiem, rozkład termiczny i spalanie oraz wypalenie). W przypadku węgla występuje nakładanie się dwóch pików spowodowane równoczesnymi reakcjami utleniania i rozkładu w różnych zakresach temperatur procesu. Zanotowano mniejszy maksymalny pik na krzywej DTG dla węgla w porównaniu z biomasą. Jest to spowodowane wolniejszym przebiegiem procesu odgazowania. Krzywe TG obrazują mniejszy ubytek masy dla próbki węgla w porównaniu z biomasą. Analizując próbkę węgla, można zaobserwować, iż temperatury zapłonu i wypalenia są wyższe niż dla biomasy, co znacząco podkreśla niższą reaktywność próbki oraz trudności w spalaniu. Dodatkowo zanotowano nieznaczny wzrost temperatur podczas zastosowania dodatku haloizytu.



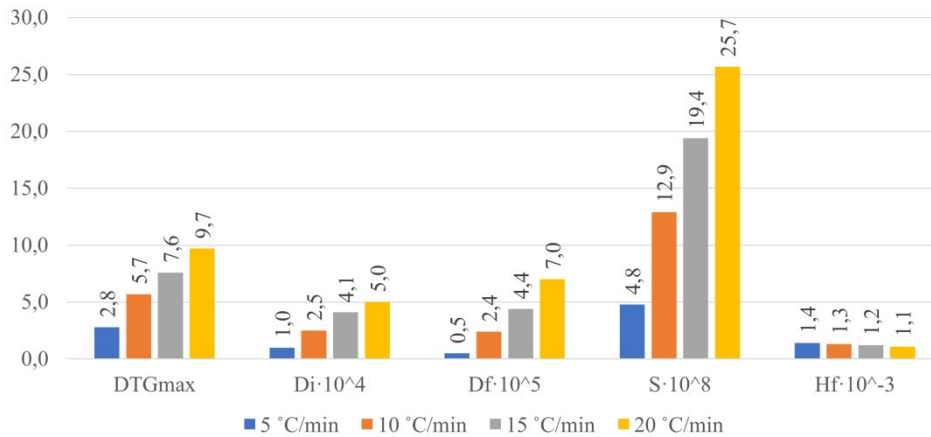
Rys. 3.4. Główne temperatury procesu spalania dla surowej próbki BZ
Fig. 3.4. Main combustion temperatures for raw BZ sample



Rys. 3.5. Wskaźniki spalania dla surowej próbki BZ
Fig. 3.5. Combustion rates for raw BZ sample



Rys. 3.6. Główne temperatury procesu spalania dla próbki BZ z 4% dodatkiem haloizytu
Fig. 3.6. Main combustion temperatures for BZ sample with 4 wt.% halloysite addition



Rys. 3.7. Wskaźniki spalania dla próbki BZ z 4% dodatkiem haloizytu
 Fig. 3.7. Combustion rates for BZ sample with 4 wt.% halloysite addition

Dodatkowo dla badanych próbek obliczono energię aktywacji (E_a), zgodnie z metodą Ozawy i Kissingera. E_a dla procesu odprawowania wilgoci wykazuje większe wartości dla węgla niż dla próbek biomasy (6 razy większa wartość). E_a dla spalania substancji lotnych jest mniejsze dla węgla (np. biomasa: 130,9-208,1 kJ/mol, węgiel: 52,2 kJ/mol). Jest to jednoznacznie związane z zapotrzebowaniem na dostarczenie większej ilości energii do zaistnienia procesu. Skład użytych w badaniach paliw nie pozwala na jednoznaczne określenie kierunków zakresów E_a dla wszystkich paliw bez i z dodatkiem haloizytu.

Podsumowując przeprowadzone badania, glinokrzemianowe dodatki można uznać jako niemające znaczącego wpływu na zachowanie się paliw podczas badań termogravimetrycznych przeprowadzonych w atmosferze powietrza. Ponadto uznano, że ze względu na brak pogorszenia procesu spalania haloizyt można bezpiecznie stosować jako dodatek do paliw biomasowych. Szczegółowe opracowanie badań zaprezentowano w [20, 27].

3.1.4. Wpływ dodatków paliwowych na charakterystykę wynikową UPS

W literaturze [32, 33, 34, 35, 36] istnieje wiele potwierdzeń mówiących o poprawie procesu spalania dzięki glinokrzemianowym dodatkom paliwowym. Między innymi wpływają one na powstawanie osadów i występowanie korozji wysokotemperaturowej na powierzchniach ogrzewalnych kotła, a także powodują retencje metali ciężkich w popiołach dennych. Oprócz oddziaływania na sam proces spalania, dodatki paliwowe wpływają także na parametry ubocznych produktów spalania (UPS). Tabela 3.1 przedstawia analizę tlenkową oraz wyniki charakterystycznych temperatur topliwości popiołu (IDT – temperatura deformacji, SST – temperatura początku kurczenia, HT – temperatura półkuli, FT – temperatura płynięcia) dla kilku biomas bez i z dodatkiem haloizytu. Analizując wyniki, można zauważyć, że przedstawione próbki charakteryzują się stosunkowo wysoką zawartością metali alkalicznych (głównie K_2O). Ponadto ilość fosforu, wyrażona jako P_2O_5 ,

mieści się w zakresie 2,84-4,52%, a związki wapnia stanowią 7,66-15,69%. Zawartość krzemu, wyrażona jako SiO₂, jest najniższa dla próbki B1, co razem ze stosunkowo wysoką zawartością CaO powoduje wyższą niż dla pozostałych próbek temperaturę IDT (1100°C). Pozostałe popioły wykazują wyższe zawartości SiO₂ i metali alkalicznych, a także niskie wartości fosforu. Dodatkowo można zauważyć, że próbki surowe charakteryzują się temperaturami SST w przedziale 940-1100°C, HT 1070-1150°C oraz FT 1140-1290°C.

Dodatek glinokrzemianowy (haloizyt) wpływa na zmianę stężenia poszczególnych składników popiołu, przedstawionych w tab. 3.1. Jest to bezpośrednio związane ze składem dodatku. W [1, 20] przedstawiono analizę tlenkową haloizytu. Skład dodatku wpływa w głównej mierze na zwiększenie stężenia Al₂O₃, Fe₂O₃ oraz TiO₂. Dodatkowo powoduje stosunkowo duże obniżenie zawartości K₂O (np. dla B1 z 14,22% do 8,72%). Dodatek ten wpływa także na zwiększenie charakterystycznych temperatur topliwości popiołu, powodując wzrost w przedziale 10-270°C.

Innym dodatkiem glinokrzemianowym jest kaolin. Jego analizę tlenkową przedstawiono w [20]. Analizując skład tego dodatku paliwowego, można stwierdzić podobieństwo do haloizytu, co może skutkować podobnym wpływem na uboczne produkty spalania.

Tabela 3.1

Przykładowe parametry popiołu z biomasy surowej (B1, B2, B3, B4) oraz z dodatkiem haloizytu (B1+2H, B2+4H, B3+4H, B4+4H) (2H oraz 4H oznaczają odpowiednio 2% oraz 4% dodatek haloizytu)

Parametr	Jednostka	B1	B1+2H	B2	B2+4H	B3	B3+4H	B4	B4+4H
SiO ₂	%	46,17	46,06	62,46	53,55	56,46	54,93	62,54	53,61
Fe ₂ O ₃		2,07	7,86	0,85	8,58	1,87	3,91	0,77	8,82
Al ₂ O ₃		4,92	13,48	1,26	13,18	4,21	13,4	1,05	14,64
Mn ₃ O ₄		0,31	0,36	0,22	0,34	0,07	0,12	0,09	0,26
TiO ₂		2,51	3,15	0,1	1,22	0,22	0,58	0,08	1,19
CaO		15,69	10,46	7,66	5,35	9,76	7,6	9,54	6,66
MgO		4,33	2,98	2,21	1,64	2,9	2,26	1,52	1,08
SO ₃		4,11	2,71	2,48	1,64	2,22	1,5	2,56	1,36
P ₂ O ₅		4,46	3,2	3,35	2,62	2,84	2,38	4,52	3,38
Na ₂ O		1,03	0,82	0,32	0,25	0,97	0,84	0,33	0,32
K ₂ O		14,22	8,72	18,97	11,53	18,4	12,36	16,94	8,61
BaO		0,13	0,15	0,08	0,09	0,05	0,07	0,03	0,05
SrO		0,05	0,04	0,02	0,02	0,04	0,04	0,02	0,02
IDT		°C	1100	1120	750	910	790	930	780
SST	1110		1230	960	1200	1080	1160	940	1210
HT	1130		1250	1070	1260	1150	1210	1170	1260
FT	1140		1260	1170	1280	1290	1260	1260	1270

Dodatki paliwowe mogą także wpłynąć na zawartość metali ciężkich, występujących w UPS. Jak wykazano w [36], dodatek haloizytu podczas spalania paliw alternatywnych jest

skuteczny w retencji Cd, Co, V oraz Mn w popiele dennym. Dodatkowo siarczan amonu zwiększa stężenie Cr, Cu oraz Hg. Kaolin natomiast jest skuteczny w przypadku wychwytywania Pb. Wyżej wymienione metale ciężkie zostają zaabsorbowane w popiele dennym, tym samym zmieniając ich skład w porównaniu z UPS-ami pochodzącymi ze spalania samego paliwa alternatywnego.

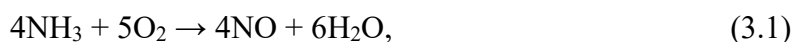
3.2. Zastosowanie dodatków procesowych

Robert Wejkowski, Sylwester Kalisz, Przemysław Garbacz, Izabella Maj, Szymon Ciukaj

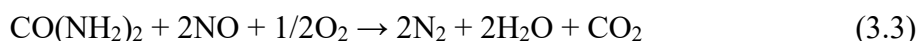
3.2.1. Zastosowanie mieszanki mocznika i haloizytu w suchej metodzie SNCR

Systemy ograniczania emisji tlenków azotu stanowią aktualnie nieodłączny element układu ochrony środowiska w bloku energetycznym. Pośród eksploatowanych instalacji wyróżniane są technologie ograniczające emisję NO_x na etapie spalania (metody pierwotne) oraz wtórną ich redukcję przez działanie reagentem chemicznym na spaliny w odpowiednim zakresie temperatur (okno temperaturowe). W zależności od uwarunkowań infrastruktury obiektu w metodach wtórnych stosowane są głównie dwa czynniki redukujące – wodne roztwory amoniaku lub mocznika, dla których redukcja zachodzi według reakcji (3.1), (3.2) i (3.3).

Reakcje w metodzie SNCR dla amoniaku jako czynnika redukcyjnego:



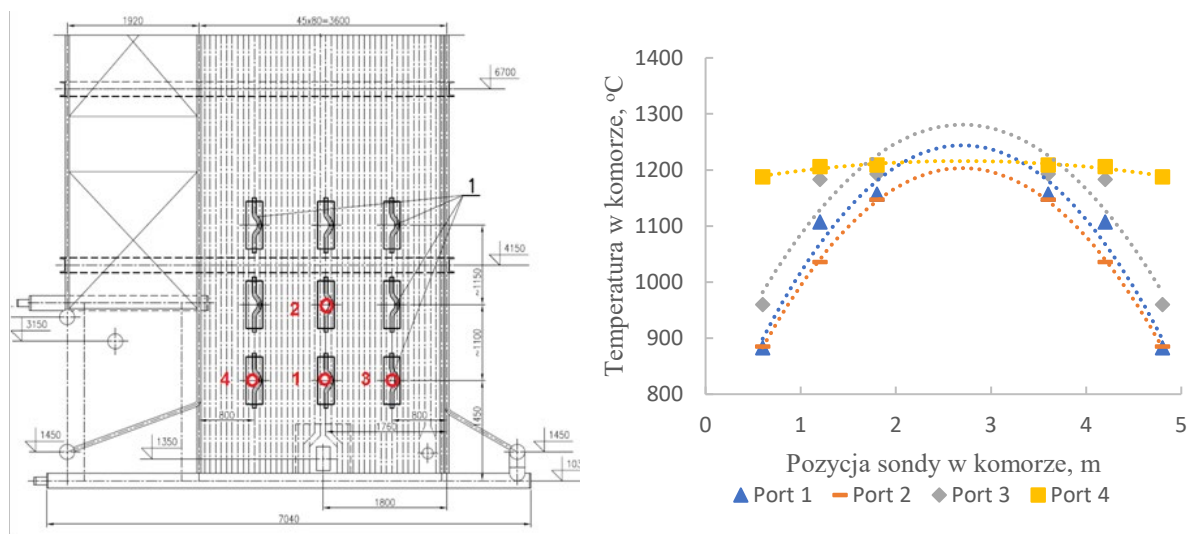
W przypadku zastosowaniu mocznika sumaryczna reakcja ma postać:



Mocznik ma status reagenta o uzasadnionej ekonomicznie skuteczności stosowania jako roztwór wodny, w postaci suchej jest rzadziej używany ze względu na niższy stopień konwersji. Postać sucha pozwala jednak na jego zastosowanie z innymi sorbentami sypkimi. W niniejszym badaniu przedstawiono skuteczność metody selektywnej redukcji niekatalitycznej (Selective Non-catalytic reduction – SNCR) w formie wtrysku suchego sorbentu (DSI – Dry Sorbent Injection) przy wykorzystaniu mieszanki 25% suchego CO(NH₂)₂ z 75% haloizytu Al₂SiO₅(OH)₄. Badania nad wykorzystaniem haloizytu zostały obszernie opisane w [37, 38]. Ten szeroko stosowany w przemyśle glinokrzemian o strukturze nanorurek ma wysoce rozwiniętą powierzchnię właściwą, a domieszany do paliwa wpływa pozytywnie na podwyższenie charakterystycznych temperatur topnienia popiołu (AFT) przez oddziaływanie na układ K-Cl-S, tworząc związki o temperaturze topnienia powyżej 1500°C. Haloizyt jako dodatek paliwowy ogranicza problemy żużlowania i szlakowania powierzchni ogrzewalnych w komorze paleniskowej

kotła, przy stosowaniu szerokiej gamy paliw (węgle, biomasa, paliwa alternatywne niskiej jakości). Zdolność glinokrzemianów do sorpcji metali ciężkich była przedmiotem badań [39], w tym do sorpcji par rtęci w modyfikowanych nanorurkach haloizytowych [40]. Obecność nawet 20% udziału Fe_2O_3 w składzie haloizytu, stosowanego w trakcie badań, umożliwiała wychwytywanie par rtęci ze spalin. Tlenek żelaza stanowi katalizator dla wiązania rtęci na jego powierzchni. Intensywność wychwytywania Hg zależy m.in. od obecności H_2S w spalinach, który pozytywnie wpływa na proces utleniania rtęci.

Badania obiektowe zostały wykonane na ciepłowniczym kotle rusztowym WR-25 o mocy termicznej 30 MW_{th} [41]. Prostokątna geometria komory paleniskowej kotła o wysokości 10 m umożliwiła zlokalizowanie optymalnych punktów iniekcji reagenta, dla którego okno temperaturowe wynosi od 950 do 1050°C. Na drodze pomiarów bezpośrednich temperatury gazu przez porty pomiarowe, zlokalizowane na wysokości 2,5 (port 1, 3 i 4) i 3,6 m (port 2), określono pole temperaturowe w komorze paleniskowej kotła dla jego pracy na parametrach nominalnych. Na rys. 3.8 przedstawiono lokalizację portów na wysokości komory paleniskowej oraz wyniki pomiarów temperatury gazu w komorze kotła. Pomiar na poziomie 4,7 m z technicznego punktu widzenia był niemożliwy do wykonania z powodu braku miejsca w otoczeniu kotła na tym poziomie.



Rys. 3.8. Lokalizacja portów pomiarowych oraz wyniki zmierzonych temperatur gazu w komorze paleniskowej kotła WR-25

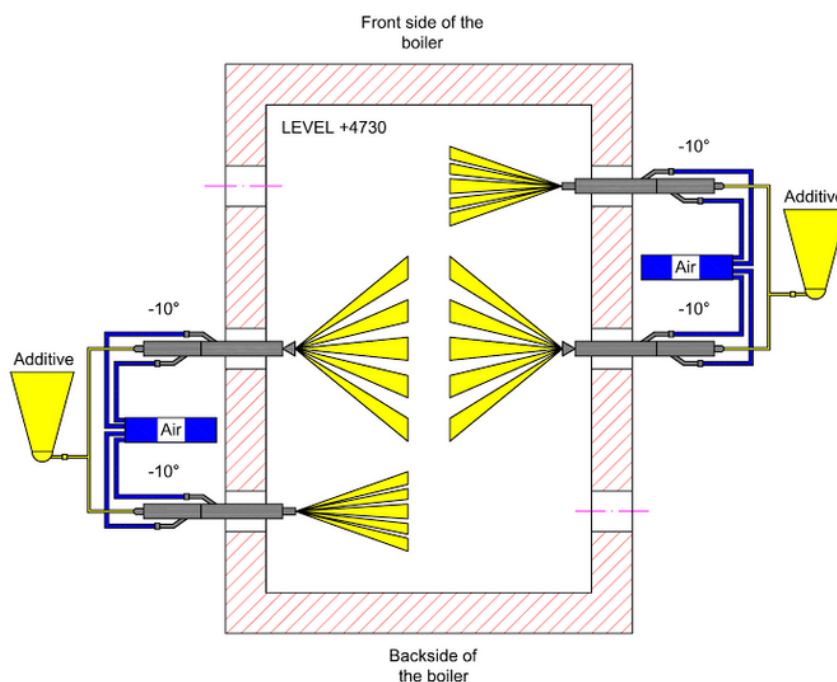
Fig. 3.8. Location of measurement ports and results of measured gas temperatures in the combustion chamber of the WR-25 boiler

Najwyższa temperatura gazu występuje bezpośrednio za sklepieniem zapłonowym kotła i wynosi nawet powyżej 1200°C w części centralnej komory. To miejsce, w którym zachodzi intensywne odgazowanie i spalanie części lotnych. W kierunku posuwu rusztu temperatura gazu stopniowo ulega zmniejszeniu w związku ze stopniowym dopalaniem węgla w postaci stałej i chłodzeniem żużla na drodze do wanny odżuźlacza. Kierując się wynikami otrzymanymi z pomiarów, stwierdzono, że dla nominalnych parametrów pracy kotła poziom

4,7 m stanowi optymalny punkt iniekcji reagenta dla metody SNCR. Jest to spowodowane faktem, że dla portów 1 i 2 średnia temperatura znajduje się w górnym zakresie okna temperaturowego (ponad 1000°C).

Zrealizowano metodę DSI przy użyciu technologii HALKORNOKS [41], która umożliwia iniekcje szerokiej gamy sorbentów sypkich, również jako dodatki do spalania. Na technologię HALKORNOKS składają się zbiorniki sorbentu, z których przez przewody procesowe transportem pneumatycznym sorbent trafia do komory paleniskowej przy użyciu lanc dozujących (rys. 3.9). Lanca oprócz kanału dozującego reagent ma kanały chłodzące, zapewniające jej długotrwałe działanie i ochronę przed przegrzaniem. W zależności od stężenia zanieczyszczeń stosowane są od 2 do 4 lanc, z możliwością zastosowania lanc o szerszym kącie rozprysku reagenta, stosując dysze rozpryskowe. W trakcie badań na obiekcie zastosowano kombinacje dysz prostych przy ścianach i rozpryskowych, zlokalizowanych bliżej środka komory, z możliwością zmian ich nachylenia o $\pm 20^\circ$ w kierunku pionowym, celem dostosowania do okna temperaturowego w pełnym zakresie obciążeń kotła.

Podczas testów dozowano przygotowaną wcześniej mieszankę halozytu i suchego mocznika w stosunku 1:3 o uziarnieniu poniżej 350 μm . Zastosowano nadmiar stechiometryczny reagenta $SR = 2$, bazując na wcześniej wykonanych testach oraz badaniach literaturowych [42, 43].



Rys. 3.9. Schemat układu technologicznego HALKORNOKS podczas wtrysku sorbentu do komory paleniskowej WR-25 [41]

Fig. 3.9. Scheme of the HALKORNOKS technological system during the injection of sorbent into the WR-25 combustion chamber [41]

Podczas badań zbierano dane na temat pracy kotła oraz emisji zanieczyszczeń z systemu dostępnego na ciepłowni oraz z pomiarów bezpośrednich, wykonanych przez pracowników

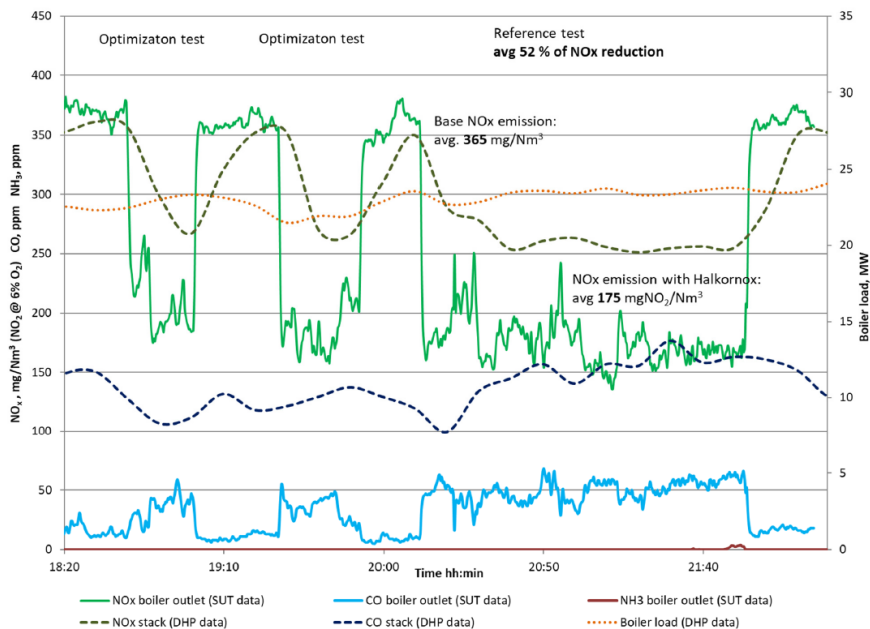
Politechniki Śląskiej. Pomiar obiektowy zawierał informację na temat emisji NO_x i CO na kominie, gdzie występuje średnia emisja uwzględniająca pracę innych kotłów. Pomiary NO_x , CO i NH_3 wykonane przez zespół Politechniki Śląskiej w punkcie znajdującym się na wylocie z kotła posłużyły bezpośredniej kontroli pracy instalacji oraz ocenie jej skuteczności w usuwaniu NO_x , przy zachowaniu odpowiednio niskiego prześlizgu NH_3 .

Testy technologii HALKORNOKS wykonano dla dwóch obciążeń kotła:

- optymalizacja dozowania przy 27,5 MW_{th} (94% obciążenia nominalnego),
- testy docelowe przy 23,5 MW_{th} (80% obciążenia nominalnego).

Testy optymalizacyjne miały na celu uzyskanie możliwie korzystnego ustawienia instalacji pod względem redukcji NO_x , przy utrzymaniu niskiego prześlizgu NH_3 . Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono na rys. 3.10.

Bazowa emisja NO_x z kotła została określona na poziomie 365 mg/m_n^3 . Dozowanie mieszaniny mocznikowo-haloizytowej zapewniło redukcję NO_x na średnim poziomie 52%, co odpowiada emisji 175 mg/m_n^3 . Wynik wskazuje na poprawność zastosowanego w badaniach współczynnika nadmiaru stechiometrycznego reagenta $\text{SR} = 2$ wraz z utrzymaniem prześlizgu amoniaku na niskim poziomie. Maksymalna, chwilowa wartość stężenia NH_3 była poniżej 2 ppm. Wskazuje to na odpowiednie, pod względem pola temperatury, rozmieszczenie lanc wtryskowych i stabilną pracę instalacji HALKORNOKS. Stężenie tlenu węgla podczas testów uległo podwyższeniu w związku z charakterystyką procesu rozpadu mocznika. Emisja CO pozostała poniżej, proponowanego w regulacjach prawnych, poziomu 100 mg/m_n^3 .



Rys. 3.10. Wyniki testu optymalizacyjnego i referencyjnego technologii HALKORNOKS [41]

Fig. 3.10. Results of the optimization and reference tests of the HALKORNOKS technology [41]

Podwyższone stężenie amoniaku w gazie odlotowym jest wysoce niepożądane z powodu ryzyka przekroczenia prawnie regulowanego poziomu 10 mg/m_n^3 oraz wytworzenia

w kontakcie NH_3 ze związkami siarki substancji korozyjnych, takich jak wodorosiarczan amonu (amonia bisulfate – ABS). Analizę popiołu lotnego i wpływu na jego jakość przedstawiono w rozdziale 3.2.2.1. Warto zwrócić uwagę na pozytywny aspekt metody suchej wtrysku sorbentu, który jest związany z jego brakiem wpływu na sprawność energetyczną kotła. Metody iniekcji mokrej, z udziałem wodnych roztworów prowadzą do nawet 1–2% obniżenia sprawności jednostki, w związku z koniecznością odparowania cieczy (nośnika reagenta).

Obecność haloizytu w mieszance sorbentu miała za zadanie weryfikację możliwości jego zastosowania jako agenta wychwytu rtęci. Analiza próbek popiołu lotnego pobranego w trakcie testów HALKORNOKS wykazała ponad 10-krotny wzrost zawartości Hg w stosunku do próbki referencyjnej pobranej przed testami. Wyniki analizy próbek popiołu lotnego przedstawiono w tab. 3.2.

Tabela 3.2
Stężenie rtęci w próbkach popiołu lotnego
pobranego przed i podczas badań

Nr	Próbka popiołu lotnego	Rtęć jako Hg
1	Próbka odniesienia	0,138
2	14:10	2,14
3	21:10	1,4
4	22:10	1,64

Popiół lotny z palenisk węglowych wykazuje właściwości sorpcyjne, które w swoim składzie mają związki aktywne, takie jak tlenek miedzi czy tlenki żelaza. Właściwości sorpcyjne popiołu lotnego zostały wielokrotnie zwiększone pod wpływem dodatkowej obecności Fe zawartego w haloizycie. Spodziewane jest, że haloizyt również będzie adsorbował rtęć w swoich porach, tak jak to robi w przypadku metali alkalicznych w temperaturze poniżej 815°C [44]. Wysokie właściwości sorpcyjne sorbentu haloizytowego oraz jego naturalny sposób występowania predysponują jego zastosowanie w sorpcji metali ciężkich z gazów odlotowych energetyki zawodowej.

Zaprezentowano połączenie metody SNCR z jednoczesnym wychwytem Hg ze spalin. Unikalne połączenie sorbentów – suchego mocznika i haloizytu – spowodowało wystąpienie wielu pozytywnych efektów:

- zmniejszenia emisji NO_x z 365 do 175 mg/m_n^3 – wartości pozwalającej na spełnienie limitów emisyjnych zapisanych w konkluzjach BAT ($<180 \text{ mg/m}_n^3$),
- utrzymanie prześlizgu NH_3 poniżej 2 ppm,
- retencji par Hg w popiele lotnym.

Dodatkową korzyścią jest wykorzystanie suchego sorbentu do redukcji NO_x , co pozwala uniknąć niepotrzebnych strat sprawności wytwarzania ciepła czy energii elektrycznej, występujących przy zastosowaniu wodnych roztworów.

3.2.1.1. Wpływ metody na jakość UPS

Działanie reagentem chemicznym na spaliny nieodłącznie się wiąże z powstaniem wielu związków ubocznych, z których część może adsorbować na powierzchni popiołu lotnego lub być z nim związana chemicznie. Stosując związki amonowe, można się spodziewać obecności ABS w popiele i na powierzchniach ogrzewalnych, takich jak ściany membranowe czy pęczki konwekcyjne. Próbkę popiołu lotnego pobranego w trakcie pracy instalacji przebadano pod kątem zawartości związków amonowych, siarki oraz rtęci. Wyniki analiz przedstawiono w tab. 3.3.

Tabela 3.3

Analiza stężenia SO_3 , Hg i NH_3 w próbkach popiołu lotnego

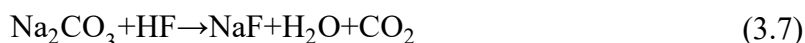
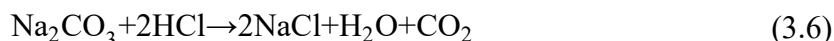
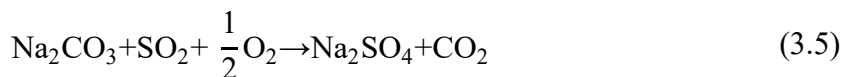
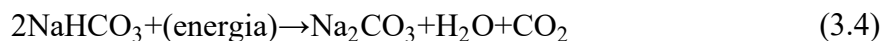
Nr	Próbka	Siarka jako SO_3	Rtęć jako Hg	Amoniak jako NH_3
		mg/kg	mg/kg	mg/kg
1	Próbka odniesienia	-	0,138	9,1
2	Popiół lotny 14:10	1,25	2,14	59,6
3	21:10	0,96	1,4	325
4	22:10	0,9	1,64	279

W trakcie badań ilość związków amonowych wzrosła do maksymalnej wartości 325 mg/kg. Taka zawartość NH_3 w popiele powoduje, że bezpośrednio nie nadaje się on do użytku w przemyśle budownictwa, przy zastosowaniu jako dodatek do cementu. W zależności od normy dopuszcza się popioły o maksymalnym stężeniu $\text{NH}_3 = 50$ lub 100 mg/m_n^3 . Należy jednak pamiętać, że w większości obiektów popiół lotny z paleniska rusztowego mieszany jest przed lub na składowisku z żużlem, którego jest masowo zdecydowanie więcej (powyżej 80% masy całkowitej odpadów). Taka mieszanka pozwala na bezpieczne zastosowanie UPS jako produktu handlowego. Poprawnie prowadzony proces SNCR nie ma wpływu na jakość żużla.

3.2.2. Zastosowanie węgla sodu w suchej metodzie odsiarczania spalin

Suche odsiarczanie spalin z konwencjonalnych jednostek energetyki zawodowej realizowane jest w miejscu ciągu technologicznego, kojarzonego z niższymi temperaturami i niezapylnym środowiskiem (prócz kotłów fluidalnych, gdzie stosowany jest kamień wapienny jako udział złoża). Metoda wtrysku suchego sorbentu realizowana jest przez wtrysk reagenta wapniowego ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) lub sodowego (NaHCO_3) do kanału spalin, głównie za urządzeniem odpylającym, co z połączeniem z wtórnym odpylaniem na workach filtracyjnych pozwala na recyrkulację sorbentu. Silny charakter alkaliczny sorbentów pozwala na skuteczne usuwanie związków kwaśnych – SO_2 , HCl , HF i w mniejszym stopniu CO_2 . Wodorowęglan sodu charakteryzuje się wysoką reaktywnością wobec wymienionych związków kwaśnych już w temperaturze 120°C przy jednoczesnych dogodnych warunkach nadmiaru

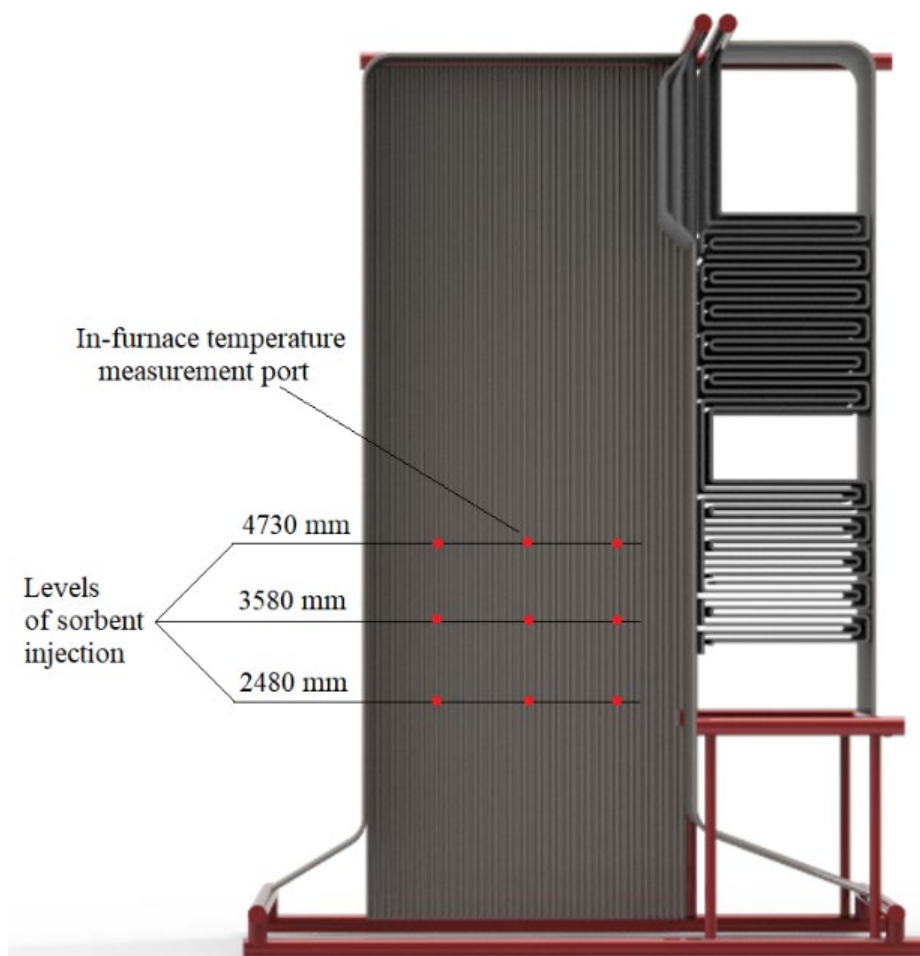
stechiometrycznego procesu ($NSR = 1,1 - 1,4$) [45, 46]. Sorbent sodowy przez dostarczenie do niego ciepła (aktywacja termiczna) uwalnia parę wodną oraz dwutlenek węgla z cząsteczki, mocno rozwijając swoją powierzchnię właściwą (3.4). W porach oraz na powierzchni sorbentu, w kontakcie z obecną w spalinach siarką, zachodzi reakcja utleniania SO_2 do siarczanu sodu, pozwalając na ograniczanie emisji SO_x do otoczenia (3.5). Równolegle zachodzić mogą reakcje węglanu sodu z HCl i HF (3.6) (3.7).



Wpływ na przebieg procesu i jego skuteczność ma przede wszystkim temperatura obszaru wprowadzania reagenta, ale również czas przebywania cząstek w układzie. Stopień wilgotności spalin nie ma szczególnego wpływu na skuteczność metody.

Prezentowane badania opisują zastosowanie wtrysku wodorowęglanu sodu do komory paleniskowej kotła rusztowego, w obszarze wysokich (ok. $700^\circ C$), jak na standardowe warunki prowadzenia procesu, temperatur. Naukowe i komercyjne badania oraz implementacje wskazują na szeroki zakres temperaturowy stosowania sorbentu z zaleceniem przedziału $125-288^\circ C$ [47, 48] i zdecydowanie rzadziej w temperaturach powyżej $300^\circ C$. Głównym czynnikiem ograniczającym skuteczność procesu w górnej granicy zakresu jest szybkość z jaką dojdzie do spieczenia i ujednoczenia powierzchni cząsteczki, uniemożliwiając pełną sprawność sorpcji substancji kwaśnych. Maksymalną temperaturę stosowania sorbentu sodowego SOLVAir® wskazuje na $816^\circ C$ [49].

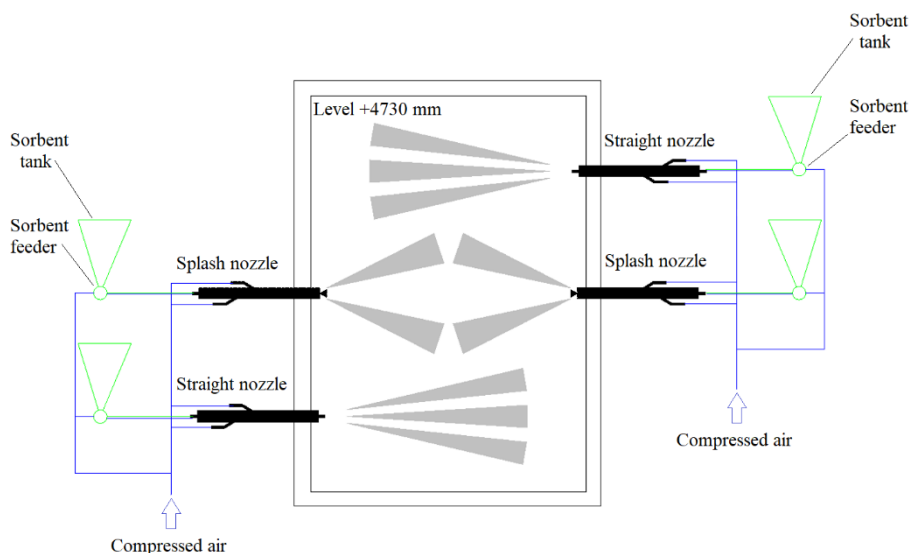
Testy badawcze wykonano na, wspomnianym we wcześniejszych rozdziałach, ciepłowniczym kotle rusztowym WR-25 o mocy $29MW_{th}$, opalany węglem kamiennym o zawartości siarki około 1% i chloru 0,18%. Określenie warunków temperaturowych w kotle stanowi główny element pozwalający na efektywne rozmieszczenie miejsc wtrysku sorbentu, mając na uwadze pole przepływu spalin w komorze. W tym celu wykorzystano istniejące w ścianach komory odgięcia rur na poziomach 2,48 3,58 i 4,73 m nad poziomem rusztu. Miejsca ulokowania portów przedstawiono na rys. 3.11.



Rys. 3.11. Lokalizacja portów wykorzystanych do pomiarów i iniekcji reagenta
 Fig. 3.11. Location of ports used for measurement and sorbent injection

W związku z niewielkim zapotrzebowaniem sieci ciepłowniczej, pomiary temperatury termoelementem wykonano dla pracy kotła z obciążeniem 18 MW_t (61%). Dla tych warunków średnia temperatura w osi komory paleniskowej na poziomie 4,73 m wyniosła 714°C , z tendencją wzrostową do osi komory (744°C) i spadkową bliżej zimnych ścian komory (665°C). Kierując się maksymalną zalecaną temperaturę stosowania sorbentu ten poziom został wybrany do przeprowadzenia testów.

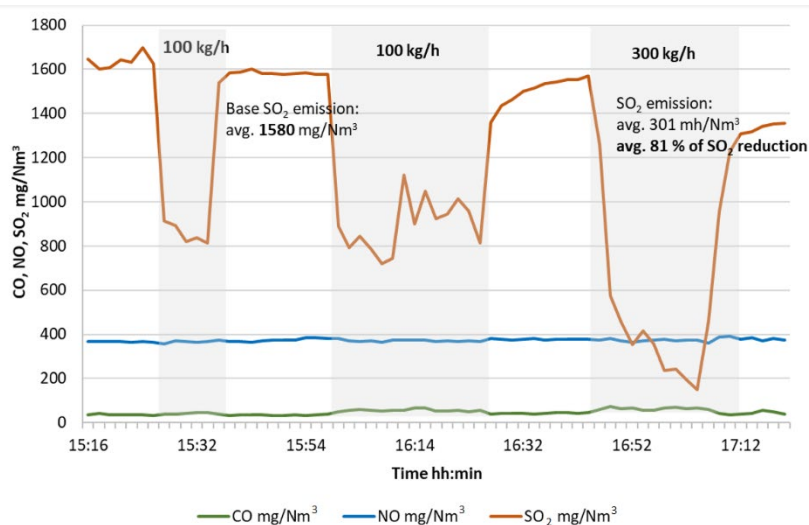
Sorbentem użytym w badaniach był wodorowęglan sodu o jakości przemysłowej z 99% uziarnieniem w zakresie 0,1-0,2 mm. Iniekcja sorbentu przebiegała z wykorzystaniem, wspomnianego już w rozdziale 3.2.2, systemu dozowania sorbentów sypkich HALKORNOKS, którego układ przedstawiono na rys. 3.12.



Rys. 3.12. Układ dozowania HALKORNOKS
Fig. 3.12. HALKORNOKS injection system

Sorbent dozowano w dwóch wariantach przepływu masowego, tj. 100 (test I) i 300 kg/h (test II), co odpowiada nadmiarom stechiometrycznym $NSR = 1,1$ i $3,0$. Lance dozujące reagent pozostawiono w pozycji neutralnej, tj. bez pochylania w stosunku do wysokości komory kotła. Emisję bazową kotła oraz skuteczność odsiarczania mierzono na kanale wylotowym z kotła pomiarem ciągłym za pomocą multianalizatora Siemens Ultramat 23, pozwalającym na jednoczesny pomiar O_2 , NO , SO_2 , CO . Średnia bazowa zawartość SO_2 w spalinach wyniosła 1580 mg/m_n^3 przy $6\% O_2$.

Pierwsza z prób, przy niemalże stechiometrycznych warunkach procesu, pozwoliła na uzyskanie średnio 41% ograniczenia emisji SO_x . Podejście zostało powtórzone w celu otrzymania odpowiedniej stabilności podawania reagenta, co dało niemalże identyczne wyniki w sprawności ograniczania emisji. Na rys. 3.13 przedstawiono stężenia NO , CO i SO_2 podczas trwania testów.



Rys. 3.13. Emisja wybranych składników spalin podczas testów odsiarczania
Fig. 3.13. Emission of selected flue gas compounds during desulphurization tests

W kolejnej próbie, dozując 300 kg/h sorbentu, uzyskano ograniczenie emisji nawet do poziomu poniżej 200 mg/m³, średnio uzyskując 81% redukcji SO_x. Stwierdzono, że na wynik duży wpływ ma czas przebywania reagenta w spalinach, który należy uznać za korzystny (> 2 s) w związku z odległością pomiędzy punktem dozowania a elektrofiltrem. Zauważalne jest, że w miarę postępowania testów emisja bazowa nie wraca do swojej pierwotnej wartości sprzed badań. Najprawdopodobniej jest to spowodowane potencjalnym akumulowaniem się sorbentu na powierzchniach ogrzewalnych kotła lub ścianach kanałów spalin. W trakcie badań nie mierzono HCl, którego obecność nie pozostaje bez wpływu na skuteczność odsiarczania.

Zaprezentowano skuteczność metody suchego wtrysku sorbentu, którego iniekcja występuje w niestandardowym, wysokotemperowym obszarze komory paleniskowej. Wyniki wykonanych testów wskazują możliwość zastosowania takiego rozwiązania w prosty i bezpieczny dla funkcjonowania kotła sposób. Uzyskano wysoką skuteczność odsiarczania (81%) spalin, przy stosunkowo dużym nadmiarze stechiometrycznym reagenta (NSR = 3). Badania były prowadzone przy dwóch ustawieniach i ograniczonej liczbie lanc reagenta. Elementem poprawiającym funkcjonowanie systemu może być przeprowadzenie badań dla większej liczby ustawień, przy jednoczesnym rozproszeniu koncentracji strumienia w komorze (większa liczba punktów dozowania reagenta). Istotne jest zweryfikowanie metody dla pozostałych punktów pracy kotła. Zastosowanie suchego sorbentu pozwala na połączenie metody z suchym odazotowaniem, przy użyciu pyłu mocznika.

3.2.2.1. Wpływ metody na jakość UPS

Zagospodarowanie produktów ubocznych spalania stanowi ważny element gospodarki obiektu energetycznego. Możliwość wykorzystania UPS w poszczególnych dziedzinach przemysłu pozwala na realizowanie polityki gospodarki obiegu zamkniętego. To, czy się tak stanie warunkowane jest spełnieniem w tym przypadku przez popiół lotny odpowiednich norm i standardów. Zastosowanie technologii oczyszczania spalin nie pozostaje bez wpływu na uboczne produkty spalania. Wprowadzenie reagenta chemicznego w postaci wodorowęglanu sodu powoduje zmiany parametrów i jakości popiołu lotnego. Analizy laboratoryjne próbek popiołu pobranego przed rozpoczęciem badań (próba referencyjna) oraz dwóch próbek pobranych bezpośrednio po zakończeniu każdego z testów pozwoliły na sprawdzenie możliwości zaakceptowania popiołu do składowania czy użytku w przemyśle. W tab. 3.4 przedstawiono wyniki analizy tlenkowej, straty prażenia, węgla całkowitego w próbce oraz stężenia metali ciężkich dla próbki referencyjnej i próbek pobranych w trakcie testów I i II, które oznaczono czasem pobrania (16:20 i 17:02). Celem stwierdzenia stopnia wzrostu lub spadku koncentracji danego składnika pod wpływem zastosowania wodorowęglanu sodu wprowadzono współczynnik wzbogacenia ER, stanowiący stosunek stężenia danego składnika podczas testu II do stężenia tego samego składnika dla próby referencyjnej.

Tabela 3.4

Skład chemiczny próbek popiołu lotnego przed i po sodowym odsiarczaniu spalin

Składnik	Jednostka	Stopień odsiarczania (%)			ER
		0	43	81	
		Próba referencyjna	16:20	17:02	
SiO ₂	wt.%	46,8	25,6	25	0,53
Fe ₂ O ₃	wt.%	6,81	5,81	5,31	0,78
Al ₂ O ₃	wt.%	26,4	16,2	15,2	0,58
Mn ₃ O ₄	wt.%	0,07	0,05	0,05	0,71
TiO ₂	wt.%	1,11	0,83	0,75	0,68
CaO	wt.%	4,28	3,37	2,88	0,67
MgO	wt.%	2,8	1,78	1,62	0,58
SO ₃	wt.%	2,38	7,94	9,07	3,81
P ₂ O ₅	wt.%	0,94	2,92	2,6	2,77
Na ₂ O	wt.%	1,84	6,53	10,6	5,76
K ₂ O	wt.%	3,28	3,58	3,25	0,99
BaO	wt.%	0,33	0,44	0,41	1,24
SrO	wt.%	0,15	0,22	0,2	1,33
Strata prażenia	wt.%	2,75	24,7	22,4	8,15
Całkowity węgiel organiczny	wt.%	0,45	18,8	17,0	37,78
Zn	mg/kg s,m	269	2240	1742	6,48
Cu	mg/kg s,m	161	993	779	4,84
Pb	mg/kg s,m	178	1251	1126	6,33
Ni	mg/kg s,m	192	528	344	1,79
Cr	mg/kg s,m	247	283	233	0,94
Cd	mg/kg s,m	2,7	8,28	6,31	2,34
As	mg/kg s,m	57,6	467	328	5,69
Sb	mg/kg s,m	34	121	96,4	2,84
Ba	mg/kg s,m	2955	3940	3671	1,24
Mo	mg/kg d,m	16,3	72,1	57,4	3,52
Se	mg/kg d,m	2,53	5,26	3,09	1,22

Najmocniej zauważalną zmianą jest wzrost stężenia SO₃ oraz Na₂O, dla których współczynniki wzbogacenia wyniosły odpowiednio 3,81 i 5,76. Stwierdzono rozbieżność w tendencjach dla wartości straty prażenia i całkowitego węgla organicznego w próbkach po testach odsiarczania. Większość metali ciężkich (poza Cr) związała się w próbkach popiołu lotnego o czym świadczy ER > 1. Wyższe stężenia tych składników występują dla testów I, co może świadczyć o przełamaniu stałej reakcji podczas testu II.

Pierwiastki związane w popiele lotnym, dzięki zastosowaniu NaHCO₃, mogą stanowić niebezpieczeństwo dla środowiska, o ile zostaną wymyte podczas przebywania na składowisku. Testy wymywania, przedstawione w tab. 3.5, pozwoliły na określenie możliwości zagospodarowania popiołów, zgodnie z kryteriami przyjęcia określonymi w Decyzji Rady UE 2003/33/WE.

Tabela 3.5

Skład chemiczny wymywalnej zawartości popiołu lotnego przed i po procesie odsiarczania wraz z kryteriami przyjęcia odpadów innych niż niebezpieczne zgodnie z decyzją Rady 2003/33/WE

Składnik	Jednostka	Stopień odsiarczania (%) / Próbką			Kryteria przyjęcia odpadów innych niż niebezpieczne ¹
		0	43%	81	
		Próba referencyjna	16:20	17:02	
TDS	mg/kg s,m,	20 240	170 970	277 620	60 000
Cl ⁻	mg/kg s,m,	103	2 450	3 570	15 000
F ⁻	mg/kg s,m,	< 0,1	117	197	150
SO ₄ ²⁻	mg/kg s,m,	11 920	89 600	107 050	20 000
Zn	mg/kg s,m,	0,04	0,47	2,4	50
Cd	mg/kg s,m,	< 0,01	< 0,01	0,02	1
Cu	mg/kg s,m,	< 0,01	1,48	10,1	50
Pb	mg/kg s,m,	< 0,01	3,2	18,8	10
Ni	mg/kg s,m,	< 0,01	0,05	0,13	10
Ba	mg/kg s,m,	5,86	0,71	0,68	100
Cr	mg/kg s,m,	0,39	0,20	0,47	10
Hg	mg/kg s,m,	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,2
As	mg/kg s,m,	< 0,1	25,4	50,2	2
Se	mg/kg s,m,	< 0,2	1,1	2,3	0,5
Mo	mg/kg s,m,	5,2	6,4	8,3	10
Sb	mg/kg s,m,	< 0,2	0,5	0,5	0,7
Rozpuszczony węgiel organiczny	mg/kg s,m,	13,8	17,0	34,2	800
Indeks fenolowy	mg/kg s,m,	0,02	< 0,02	< 0,02	-
pH		10,6	9,5	9,9	-
ANC	mg/kg s,m, CaCO ₃	1 823	9 432	40 956	-

Obydwie próbki z testów odsiarczania wykazują przekroczenia parametrów testów wymywania, które nie pozwalają na bezpośrednie składowanie. Ponad 13-krotny wzrost stężenia substancji rozpuszczonych (z 20240 na 277620 mg/kg m.s.) zaobserwowano dla próbki z testu II (81% odsiarczanie). Wartość dla próbki z testu I jest niższa, jednak nadal nie pozwala na dopuszczenie takiego odpadu do składowania. Podobnie ma się wzrost wymywalności siarczanów oraz Pb, As, Se, Sb. Zawartość Cu, Zn i chlorków znacznie wzrosła, ale w próbkach popiołu z obu procesów mieści się ona w granicach normy. Obecność nieprzereagowanego wodorowęglanu sodu ma również wpływ na wartość pH i zdolność neutralizacji kwasu (ANC). Niemniej jednak pH nie zmienia się znacząco, najprawdopodobniej z powodu małej ilości CaO w popiele, ponieważ zasadowość jest głównie funkcją stężenia krzemianowego CaO [50].

3.3. Kontrola procesów korozji wysokotemperaturowej

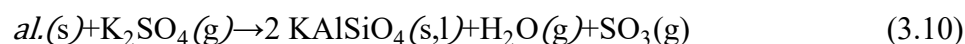
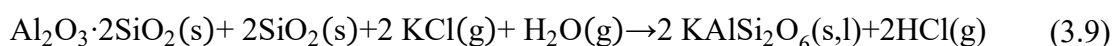
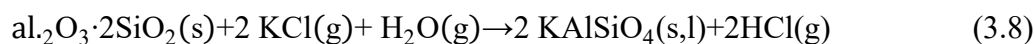
Izabella Maj, Szymon Ciukaj, Marek Pronobis, Robert Wejkowski, Sylwester Kalisz, Joanna Wnorowska, Mateusz Lis, Piotr Sakiewicz, Krzysztof Piotrowski, Klaudiusz Gołombek

3.3.1. Wpływ dodatków na szybkość korozji

Stosowanie dodatków paliwowych może być prostą i ekonomicznie uzasadnioną metodą ograniczania korozji wysokotemperaturowej. W niniejszym rozdziale zbadano wpływ dodatków glinokrzemianowych i siarki na szybkość korozji podczas spalania RDF.

Siarka i glinokrzemiany reagują z chlorem i potasem, i wiążą je w związkach o wysokiej temperaturze topnienia [4, 51]. Badania wpływu siarki na proces korozji przegrzewaczy w kotle na odpady, prowadzone przez Viklunda i in. [52], pokazują, że obecność siarki zmieniła skład osadu popiołowego z bogatego w chlorki i silnie korozyjnego na znacznie mniej korozyjny.

Dodatki glinokrzemianowe, takie jak haloizyt i kaolin, są powszechnie występującymi minerałami, pozyskiwanymi ze skał osadowych. Są szeroko stosowane w przemyśle jako sorbenty, ze względu na ich rozwiniętą powierzchnię właściwą. Ich pozytywny wpływ na procesy spalania biomasy oraz węgla został zbadany i udowodniony [10, 38]. Glinokrzemiany stosowane jako dodatki do paliw oddziałują na układ K-S-Cl. Dodatek glinokrzemianów podwyższa temperaturę topnienia popiołu przez wiązanie sodu i potasu w związkach o charakterze wysokotopliwym. Reagują z KCl obecnym w paliwie, tworząc kalsylit (KAlSiO_4) i leucyt (KAlSi_2O_6) – związki o temperaturze topnienia odpowiednio powyżej 1600°C i 1500°C , zgodnie z reakcjami (3.8) i (3.9) [53]. Związki te są znacznie mniej problematyczne w porównaniu z KCl, którego temperatura topnienia wynosi ok. 770°C [4]. Reakcje (3.8)–(3.9) zachodzą w temperaturze powyżej 815°C . Glinokrzemiany reagują również z innymi związkami o charakterze alkalicznym, takimi jak K_2SO_4 lub K_2CO_3 , zgodnie z reakcjami (3.10) i (3.11). Ze względu na dużą powierzchnię właściwą glinokrzemiany na swojej powierzchni mogą również adsorbować metale alkaliczne, przez co są skuteczne już w niższej temperaturze.



W praktyce dodatki glinokrzemianowe mogą ograniczać żużlowanie i tworzenie osadów popiołowych, a także redukować aglomerację w złożach fluidalnych. Wykazano, że dodatek haloizytu zwiększa AFT paliw alternatywnych do wartości typowych dla węgla [34].

Celem badań prezentowanych w tym podrozdziale jest określenie wpływu dodatków paliwowych na kinetykę i produkty korozji. Badania przeprowadzono na próbkach stali P235GH, stosowanej w kotłach spalających odpady i RDF.

Badania przeprowadzono dla:

- węgla,
- RDF,
- mieszanki węgla z RDF w stosunku masowym 50:50, co odpowiada danym dostarczonym przez operatora kotła.

W celu określenia wpływu dodatków do paliw na proces korozji do badań wybrano następujące dodatki:

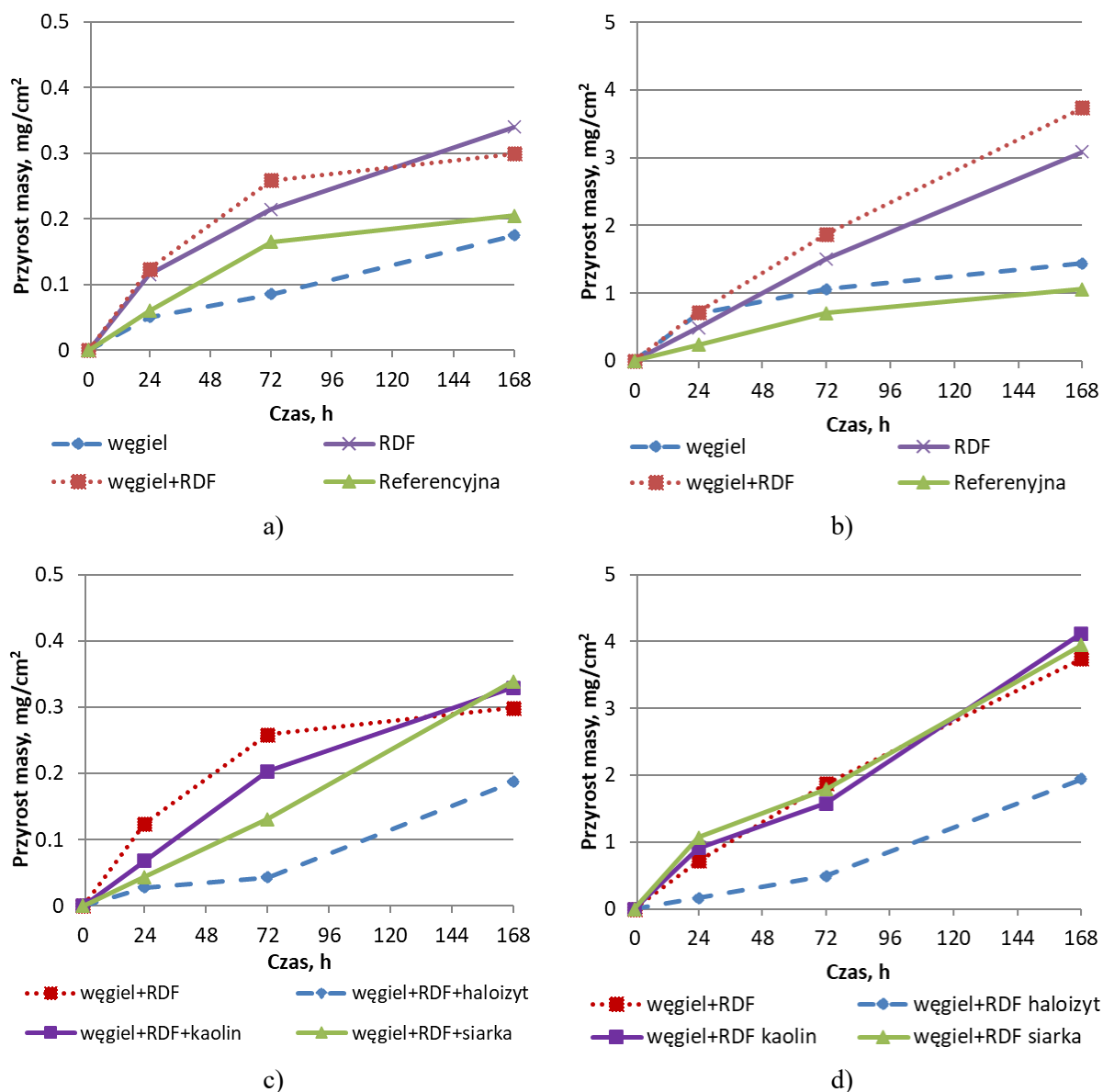
- siarkę,
- haloizyt,
- kaolin.

Na podstawie wcześniejszych doświadczeń autorów z węglem i biomasą dawkę dodatków ustalono na 4% masy paliwa [10, 54]. Przeprowadzone testy korozyjne polegały na pomiarze przyrostu masy stalowych próbek pokrytych popiołem oraz szczegółowej analizie produktów korozji metodą SEM-EDS.

Badaną stal pocięto na kwadratowe kupony o wymiarach 20x20 mm, polerowano papierem SiC o uziarnieniu 240-1200 i oczyszczono w kąpeli ultradźwiękowej w acetonie w celu uzyskania czystej powierzchni. Po wstępnym utlenieniu w temperaturze 200°C próbki umieszczano w ceramicznych tyglach, a ich górną powierzchnię pokryto popiołem. Dolna powierzchnia nie została pokryta i nie uwzględniono jej w obliczeniach. Próbki umieszczono w piecu muflowym na 168 h. Testy odbywały się w dwóch wartościach temperatury: 410 i 510°C. Temperatura 410°C to typowa temperatura materiału wymiennika ciepła w komorze spalania. Temperatura 510°C może występować na powierzchniach przegrzewaczy i została wybrana w celu intensyfikacji procesu korozyjnego. Podczas badań przyjęto, że przebieg korozji w początkowej fazie jest liniowy, a następnie paraboliczny, dlatego masę próbek mierzono po 24, 72 i 168 h eksperymentu. Przyrost masy każdej próbki określono w mg/cm^2 , a szybkość korozji przedstawiono jako funkcję czasu ekspozycji. Po 168 h ekspozycji próbki stali z osadami wyjęto z pieca, zainkludowano w żywicy epoksydowej i wykonano zglądy metalograficzne. Przeprowadzono analizę SEM-EDS zglądów w celu określenia składu pierwiastkowego i struktury produktów korozji.

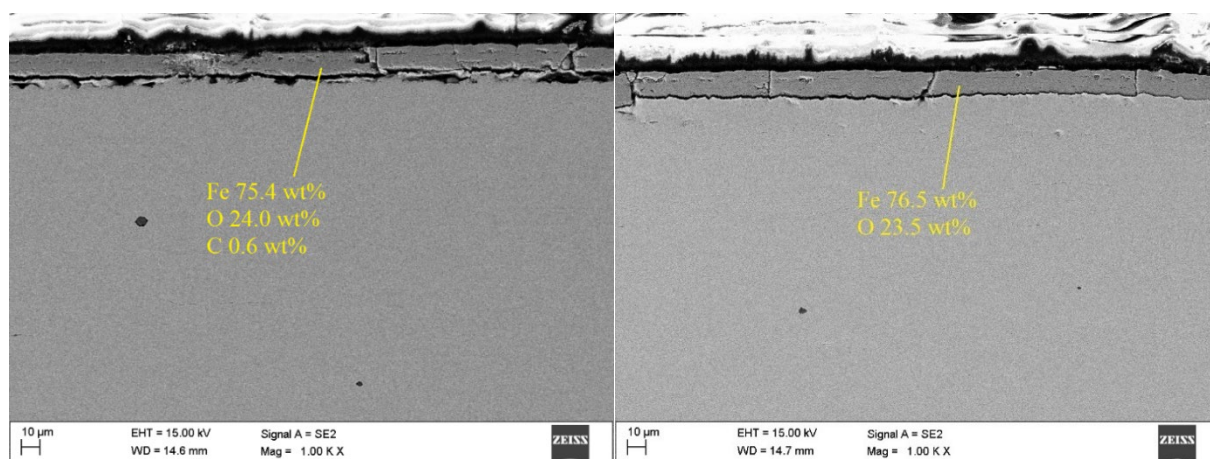
Krzywe tempa korozji badanych próbek bez dodatków i z dodatkami przedstawiono na rys. 3.14. W temperaturze 410°C szybkość korozji jest niewielka, lecz zauważalnie wyższa dla popiołu z węgla i mieszanki węgla z RDF (rys. 3.14a). W temperaturze 510°C szybkość korozji wyraźnie wzrasta i przekracza $3 \text{ mg}/\text{cm}^2$ dla popiołu z RDF i mieszanki węgla z RDF (rys. 3.14b). Przyrost masy próbek pokrytych popiołem z węgla jest zbliżony do próbek referencyjnych. W przypadku próbek z dodatkiem

glinokrzemianów i siarki (rys. 3.14c, d) najskuteczniejszy okazał się haloizyt. Jego dodatek spowolnił proces korozyjny. W temperaturze 510°C przyrost masy próbek z dodatkiem haloizytu jest około dwukrotnie niższy niż pozostałych próbek (rys. 3.14d).



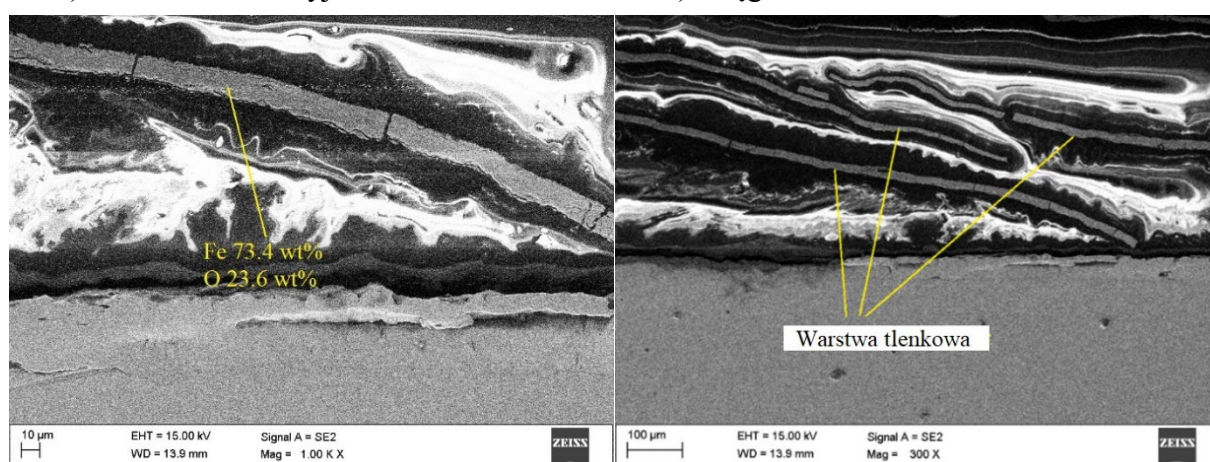
Rys. 3.14. Krzywe grawimetryczne testów korozyjnych
Fig. 3.14. Gravimetric curves of corrosion tests

Na rys. 3.15–3.16 pokazano zdjęcia SEM badanych próbek stali po 168 h ekspozycji w temperaturze 510°C. Rysunek 3.15 przedstawia próbki pokryte popiołami bez dodatków. W przypadku próbki referencyjnej i węgla warstwa tlenkowa jest równomierna, mało porowata i są w niej obecne pęknięcia (rys. 3.15a, b). W przypadku próbek pokrytych popiołami z RDF (c, d) i mieszanki węgla z RDF (e, f) wytworzyła się grubsza warstwa tlenkowa, która oddzieliła się od powierzchni stali, umożliwiając dalszą interakcję stal-popioł. Pomiędzy warstwą a powierzchnią stali zaobserwowano obecność cząstek zawierających Cl i Na (rys. 3.15f).



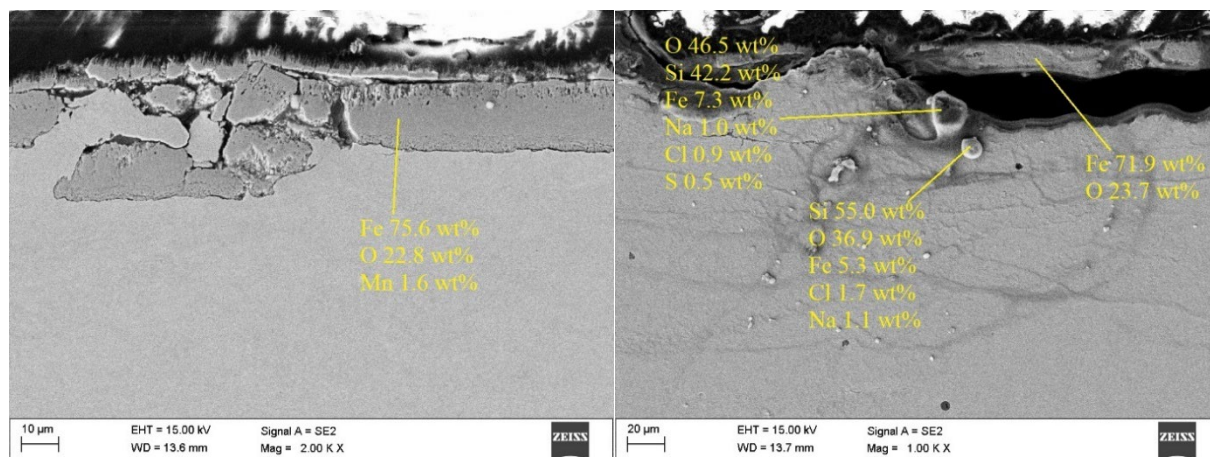
a) Próbką referencyjna

b) węgiel



c) RDF

d) RDF



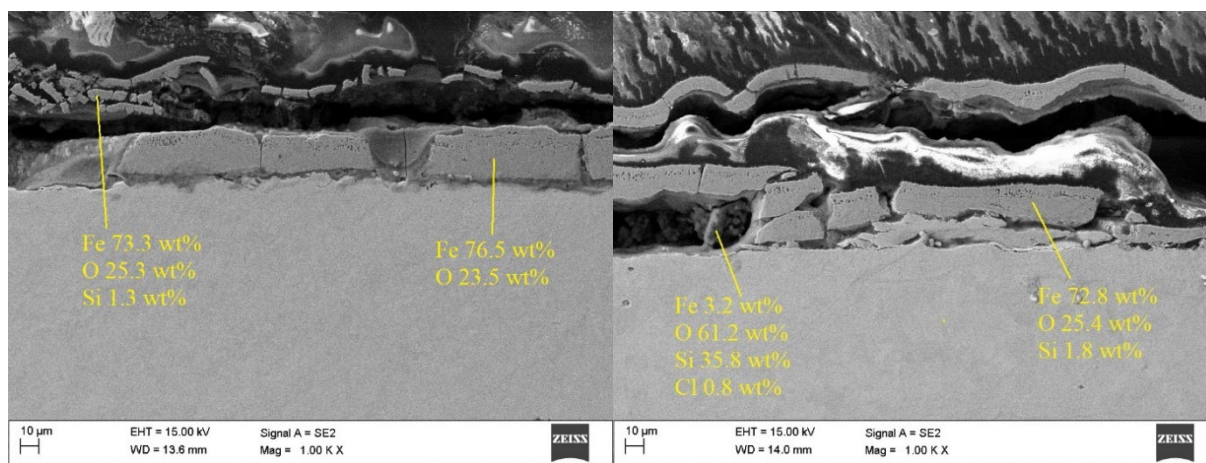
e) węgiel+RDF

f) węgiel+RDF

Rys. 3.15. Zdjęcia SEM próbek stali po 168 h ekspozycji w temperaturze 560°C. Kolor czarny=żywica epoksydowa, szary=stal/warstwa tlenkowa, biały=srebrny film użyty podczas przygotowania próbek

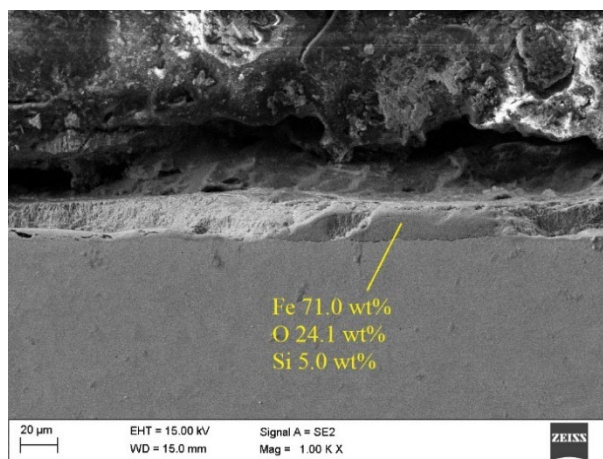
Fig. 3.15. SEM photos of steel samples after 168 hours of exposure at 560°C. Black=epoxy resin, gray=steel/oxide layer, white=silver film used in sample preparation

Dodatek siarki i kaolinu nie wpłynął istotnie na grubość i charakterystykę warstwy tlenkowej (rys. 3.16a, b). Dla obu tych dodatków można zaobserwować warstwy z licznymi pęknięciami, które nie stanowiły wystarczającej bariery przed korozyjnym oddziaływaniem popiołu. Inaczej jest w przypadku popiołu z dodatkiem haloizytu (rys. 3.16c). Produkty korozji utworzyły ciągłą, mało porowatą warstwę, bez widocznych pęknięć. Taka warstwa stanowi dostateczne zabezpieczenie przed dalszym procesem korozyjnym, co ma odzwierciedlenie w wyraźnie wolniejszej kinetyce korozji dla próbek z dodatkiem haloizytu (rys. 3.16c, d). Można więc przypuszczać, że charakterystyka warstwy tlenkowej (porowatość, struktura, skłonność do pęknięć) ma kluczowy wpływ na przebieg procesu korozji.



a) węgiel+RDF z siarką

b) węgiel+RDF z kaolinem



Rys. 3.16. Zdjęcia SEM próbek stali po 168 h ekspozycji w temperaturze 560°C. Kolor czarny=żywica epoksydowa, szary=stal/warstwa tlenkowa, biały=srebrny film użyty podczas przygotowania próbek

Fig. 3.16. SEM photos of steel samples after 168 hours of exposure at 560°C. Black=epoxy resin, gray=steel/oxide layer, white=silver film used in sample preparation

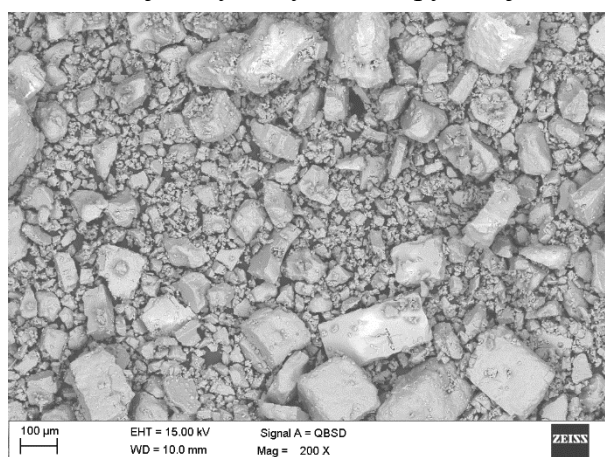
3.3.2. Wpływ dodatków na zachowanie środowiska reakcyjnego KCl

Korozja wysokotemperaturowa powierzchni ogrzewalnych kotłów jest spowodowana występowaniem chloru oraz jego związków podczas termicznej konwersji, co jest bezpośrednio związane ze składem paliwa stałego, używanego w procesie spalania (np. biomasa). Minimalizacja procesów tworzenia się osadów oraz korozji może następować przy wykorzystaniu dodatków paliwowych. Jednymi z nich są dodatki glinokrzemianowe, które przyczyniają się do wychwytu metali alkalicznych oraz tworzenia z nimi trwałych związków; tym samym powodują zmniejszenie ilości chlorków występujących w spalinach [4, 55, 56, 57].

Jednymi z wartościowych dodatków glinokrzemianowych są haloizyt oraz kaolin. Ich zastosowanie może w znacznym stopniu przyczynić się do obniżenia ryzyka występowania korozji wysokotemperaturowej na powierzchniach ogrzewalnych kotła [1, 20, 32, 35, 58]. Przykładowa reakcja, jaka zachodzi podczas stosowania haloizytu lub kaolinu to wytworzenie trwałych związków potasowo-glinokrzemianowych, które mają wysoką temperaturę topnienia (około 1600°C) [59, 60].

W ramach przeprowadzonych badań wykonano analizę wpływu haloizytu oraz kaolinu na ograniczenie powstawania osadów korozyjnych. Podczas eksperymentu wykorzystano mieszaniny chlorku potasu (rys. 3.17) z ww. dodatkami glinokrzemianowymi w czterech stosunkach stechiometrycznych (SR_i). Badania wpływu dodatków na zachowanie środowiska reakcyjnego KCl wykonano w trzech etapach:

- analiza termograwimetryczna,
- badania przy wykorzystaniu pieca laboratoryjnego oraz analiza mikroskopowa próbek SEM-EDS,
- badania w skali półtechnicznej, z wykorzystaniem pyłowej komory badawczej.

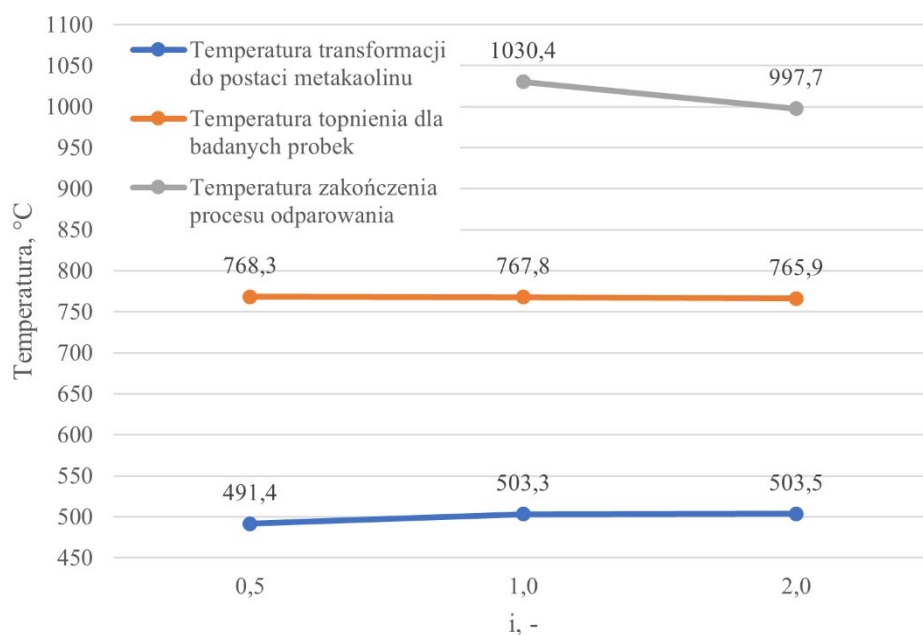


Rys. 3.17. Zdjęcie SEM dla próbki KCl
Fig. 3.17. SEM photo of a KCl sample

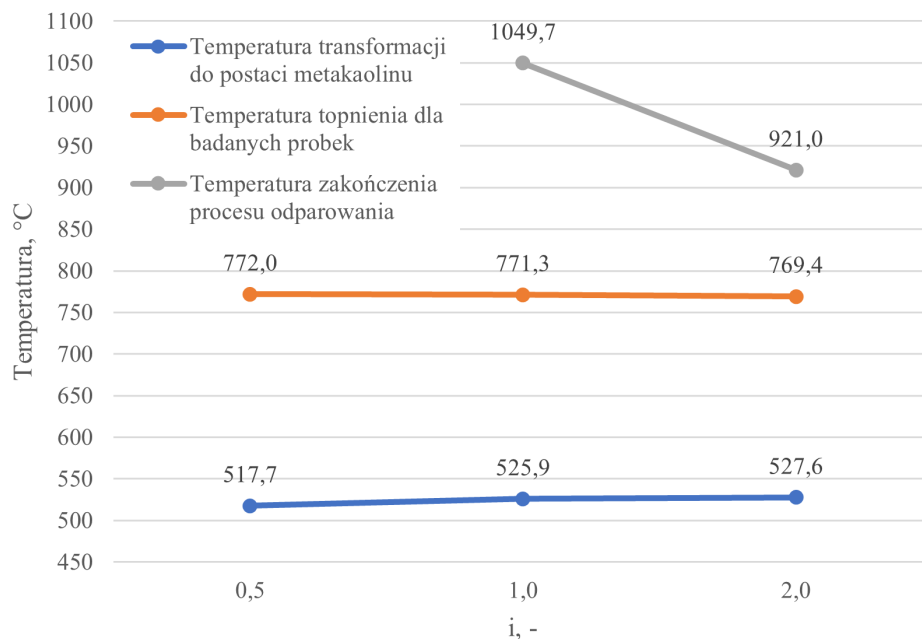
Wykazano, że początek procesu odparowania czystego KCl występuje w temperaturze 773,1°C, natomiast jego koniec jest w temperaturze wyższej niż 1100°C. Analiza

termograwimetryczna (rys. 3.18) pokazała, że transformacja dodatku do metakaolinu następuje w niższych temperaturach dla mieszanek haloizyt/KCl niż w przypadku czystego dodatku ($517,1^{\circ}\text{C}$). Ponadto wpływ haloizytu spowodował obniżenie temperatury topnienia próbek. W przypadku wielokrotności stosunku stechiometrycznego (i), wynoszącego 0,5 ($\text{SR}_{0,5}$) nastąpiło obniżenie tej temperatury o $4,8^{\circ}\text{C}$. Zwiększanie tego parametru spowodowało obniżenie temperatury topnienia. Temperatura końca procesu odparowania dla KCl oraz mieszanki $\text{SR}_{0,5}$ wynosiła więcej niż 1100°C (maksymalna temperatura badań), natomiast pozostałe próbki wykazywały znaczące obniżenie tego parametru.

Mieszanki kaolin/KCl wykazywały podobny charakter jak próbki z dodatkiem haloizytu (rys. 3.19). Zarówno temperatura transformacji do metakaolinu, jak i temperatura początku procesu transformacji były wyższe w przypadku kaolinu. Wielokrotność stosunku stechiometrycznego wynoszącą 2,0 ($\text{SR}_{2,0}$) charakteryzowała się najniższą temperaturą końca procesu odparowania ($997,7^{\circ}\text{C}$). Dodatkowo zaobserwowano zmniejszenie zakresów temperaturowych procesu odparowania mieszanek zarówno dla haloizytu, jak i kaolinu.



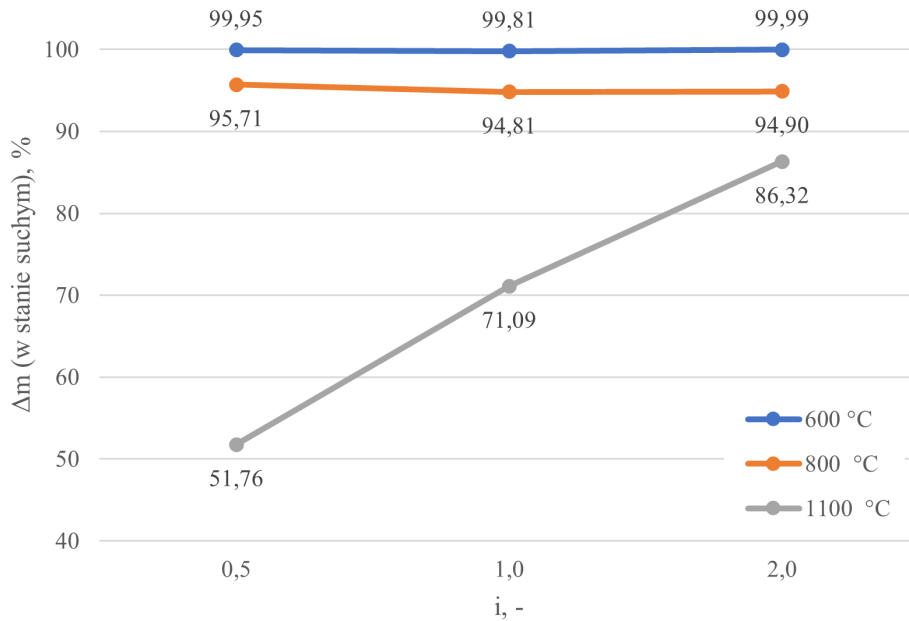
Rys. 3.18. Wyniki badań termograwimetrycznych dla próbek z dodatkiem haloizytu
 Fig. 3.18. Results of thermogravimetric tests for samples with the addition of halloysite



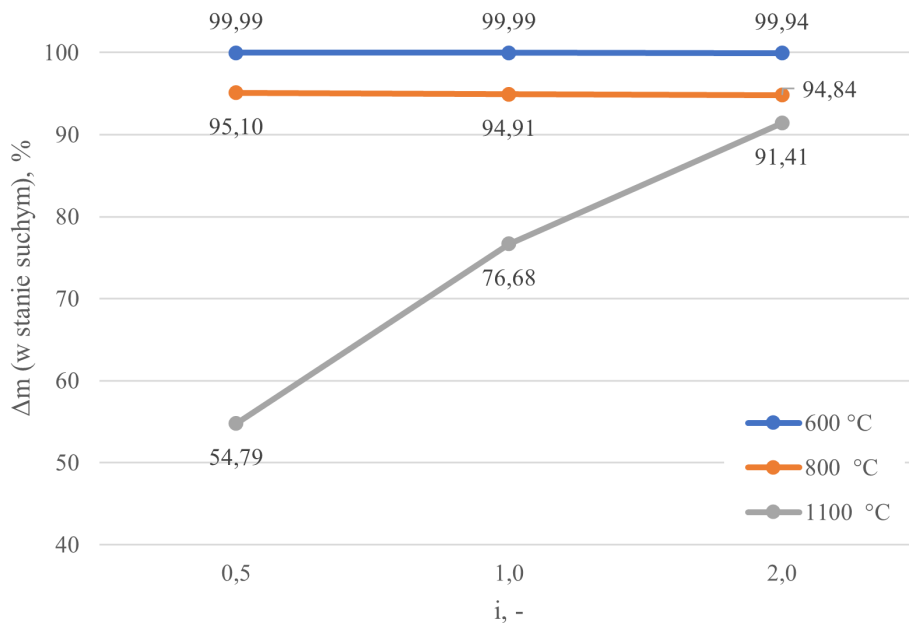
Rys. 3.19. Wyniki badań termogravimetrycznych dla próbek z dodatkiem kaolinu
 Fig. 3.19. Results of thermogravimetric tests for samples with the addition of kaolinite

Badania przy wykorzystaniu pieca laboratoryjnego oraz analizy mikroskopowej próbek SEM-EDS miały m.in. na celu analizę pozostałości po termicznym przekształceniu (Δm), obliczoną jako stosunek masy próbki po procesie do masy próbki zastosowanej do badań wyrażonej w procentach. Wykazano zmianę ilość Δm (w stanie suchym) pod wpływem temperatury (600, 800 oraz 1100°C). Potwierdzono wyniki badań termogravimetrycznych, w których zanotowano brak znaczących reakcji do momentu początku procesu odparowania. W przypadku temperatury procesu wynoszącej 800°C można zauważyć pierwsze większe różnice w wartościach Δm (rys. 3.20 oraz rys. 3.21). Spadek masy próbki wykazano po termicznym przekształceniu wraz z ilością dodatku glinokrzemianowego w temperaturze 800°C oraz znaczny wzrost w 1100°C. Mieszanki kaolin/KCl charakteryzowały się większymi wartościami Δm w temperaturze 1100°C w porównaniu z próbkami z haloizytem (4-5%).

Analiza SEM-EDS wykazała spadek ilości Cl w próbkach po termicznym przekształceniu. Dodatkowo próbki charakteryzowały się znacznymi ilościami K, Si, Al oraz O, co może świadczyć o powstaniu trwałych potasowo-glinokrzemianowych związków.

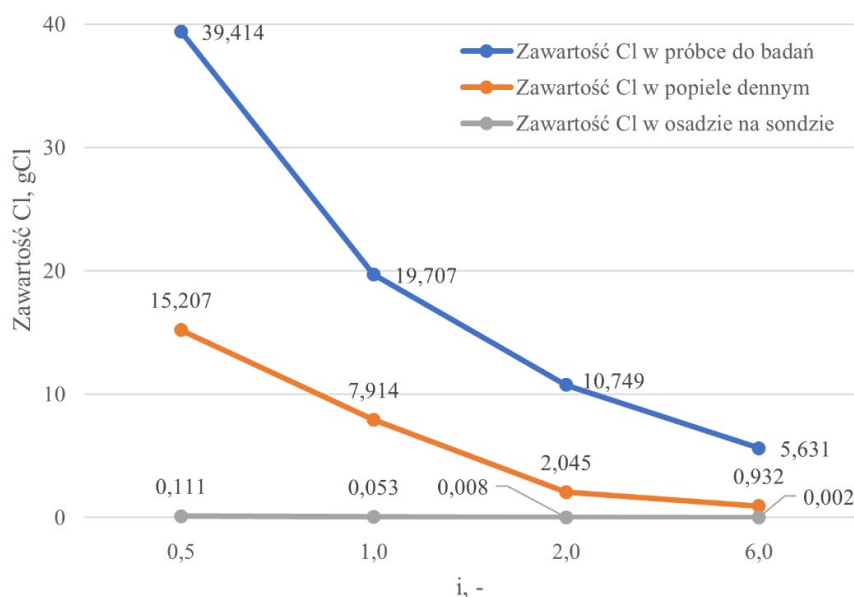


Rys. 3.20. Wyniki badań dla próbek z dodatkiem haloizytu
 Fig. 3.20. Test results for samples with the addition of halloysite



Rys. 3.21. Wyniki badań dla próbek z dodatkiem kaolinu
 Fig. 3.21. Test results for samples with the addition of kaolinite

Ostatni etap badań to analiza zawartości chloru w popiele dennym oraz osadzie na sondzie depozytowej, przy wykorzystaniu stanowiska pyłowej komory badawczej (opis stanowiska przedstawiono w rozdziale 5.2). Do badań zastosowano mieszanki haloizyt/KCl. Spadek zawartości Cl wykazano w popiele dennym wraz z zawartością haloizytu (rys. 3.22). Dodatek ten spowodował obniżenie zawartości chloru z 15,207 gCl dla SR_{0,5} na 0,932 gCl dla SR_{6,0}. Dodatkowo zaobserwowano zmniejszenie ilości Cl w depozytach. Wartość ta zmniejszyła się o ponad 85% (porównanie SR_{0,5} oraz SR_{6,0}).



Rys. 3.22. Zawartość chloru dla mieszanek KCl z dodatkiem haloizytu
 Fig. 3.22. Chlorine content for KCl mixtures with the halloysite addition

Podsumowując przeprowadzone badania, glinokrzemianowe dodatki paliwowe można uznać za skuteczne w obniżeniu ryzyka występowania procesu wysokotemperaturowej korozji. Nawet najmniejsza ich ilość ($SR_{0,5}$) spowodowała otrzymanie pozytywnych wyników oddziaływania haloizytu i kaolinu w porównaniu z czystym KCl. Przedstawione wyniki badań pokazały zasadność stosowania glinokrzemianowych dodatków paliwowych podczas spalania paliw stałych, powodujących zagrożenie występowania korozji elementów kotła. Szczegółowe opracowanie badań zaprezentowano w [20, 35].

3.4. Optymalizacja procesowa przy wykorzystaniu sieci neuronowych

Krzysztof Piotrowski, Piotr Sakiewicz, Sylwester Kalisz, Józef Ober, Janusz Karwot

3.4.1. Wprowadzenie

Sztuczne sieci neuronowe reprezentują nowoczesne systemy przetwarzania danych z wykorzystaniem metod sztucznej inteligencji. Są one w szczególności bardzo przydatnym narzędziem modelowania numerycznego procesów, systemów lub obiektów, w przypadku których nie dysponujemy dostatecznym zbiorem informacji, umożliwiającym zastosowanie klasycznych metod modelowania opartego na zależnościach bilansowych, kinetycznych, termodynamicznych, prawach fizycznych i chemicznych itp. Tym samym, nie mając praktycznie żadnych informacji wstępnych co do natury, specyfiki i mocy oddziaływania poszczególnych zmiennych na analizowany obiekt lub proces, na jego wielowymiarową

charakterystykę, możliwe staje się opracowanie modelu tego obiektu na podstawie zasad formułowania problemu, przy wykorzystaniu techniki obliczeniowej sztucznych sieci neuronowych. W przeciwieństwie do klasycznych metod regresji wielowymiarowej, gdzie w pierwszej kolejności należy założyć konkretny model, a następnie określić metodą np. najmniejszych kwadratów jego współczynniki, metoda obliczeniowa sztucznych sieci neuronowych wymaga jedynie dysponowania reprezentatywnym, wystarczająco obszernym zbiorem danych numerycznych, odzwierciedlającym i identyfikującym możliwie pełną charakterystykę, zarówno statyczną, jak i dynamiczną badanego obiektu lub procesu przez badania jego „odpowiedzi” (jako wieloparametrowy zespół informacji) na zadaną kombinację wartości parametrów wejściowych (sterujących, kontrolnych), czyli innymi słowy – odpowiedzi obiektu w czasie jego kontrolowanego „próbkowania” zmiennymi wartościami parametrów. Oczywiście, zbiór taki mogą stanowić także archiwalne dane pomiarowe, z systemu automatycznej kontroli instalacji technologicznej w skali przemysłowej, z pomiarów laboratoryjnych, przeprowadzanych w ściśle określonych celach naukowych lub jakkolwiek inny zbiór danych, opisujący (możliwie wszechstronnie) zachowanie badanego obiektu. Ponadto stosując podejście modelowania sztucznymi sieciami neuronowymi, nie jest konieczne zakładanie jakiegokolwiek konkretnej formy strukturalnej modelu, jak ma to zwykle miejsce w konwencjonalnych metodach regresyjnych. Podczas iteracyjnych procesów związanych z trenowaniem sztucznych sieci neuronowych zwykle testowane są różne, mniej lub bardziej złożone wewnętrznie, struktury sieci (tzw. topologie), weryfikowana jest ich obiektywna przydatność jako efektywny model, umożliwiający identyfikację w postaci niejawnej (jako złożona struktura wartości wewnętrznych parametrów topologii sieciowej – wag i parametrów funkcji przejścia) i generalizację całokształtu ukrytych w obszernych zbiorach danych pewnych zależności oraz sprzężeń opisujących zjawiska, procesy lub obiekty. Na podstawie takiego modelu sieciowego możliwe staje się modelowanie obiektu, procesu lub zjawiska, przewidywanie jego zachowania w efekcie narzuconej kombinacji wartości parametrów wejściowych. Podstawy teoretyczne oraz przykłady użycia praktycznych obliczeń z zastosowaniem modeli sztucznych sieci neuronowych, w szczególności ich struktury, algorytmy obliczeniowe i ich wzajemne powiązania itp., są przedstawione w innych pracach [61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68].

Sztuczne sieci neuronowe są coraz częściej postrzegane jako efektywne i atrakcyjne narzędzie obliczeniowe, możliwe do stosowania w szeroko pojętej problematyce technicznej związanej z energetyką. W literaturze można znaleźć liczne przykłady zastosowania modelowania neuronowego w rozwiązywaniu złożonych problemów technologicznych, w szczególności dla umożliwienia prawidłowej predykcji wybranych właściwości układów, w których zastosowano uboczne produkty spalania różnych materiałów, a co za tym idzie – różne rodzaje popiołów, o zróżnicowanych właściwościach, uzależnionych zarówno od typu surowca, jak i warunków jego konwersji energetycznej. Jednym z przykładów może być predykcja przy użyciu modelu neuronowego zespołu właściwości, określonego przez

odpowiednie parametry, w szczególności zmian wartości tych parametrów, w odniesieniu do materiałów budowlanych, takich jak beton, cement, beton zbrojony, powstałych po zmieszaniu klasycznych składników tych materiałów z cementem w różnych proporcjach [69, 70, 71, 72, 73, 74]. Innymi przykładami zastosowania sztucznych sieci neuronowych mogą być modelowanie wartości kalorycznej, np. biogazu w celu optymalnego zagospodarowania odpadów z oczyszczalni w późniejszych procesach i charakterystyki powstającego popiołu w odniesieniu do różnych rodzajów paliw [75], jak też identyfikacja, trudnego do efektywnego modelowania, jednoczesnego wpływu warunków procesowych i konstrukcyjnych, jak na przykład gazogenerator ze złożem fluidalnym z aglomeracją popiołu [76], oszacowanie zawartości popiołu dla danego paliwa [77], prognozowanie własności trybologicznych kompozytów na osnowie stopów aluminium wzmacnianych cząstkami popiołu ze spalania pozostałości biomasy ryżu [78], a także szacowanie wytrzymałości geopolimerów [79].

Sztuczne sieci neuronowe mogą mieć także istotne zastosowanie przy racjonalnym doborze, optymalizacji składu i wartości parametrów procesów związanych z preprocessingiem różnego typu paliw i substratów, w celu ustalenia najlepszej ścieżki technologicznej ich przygotowania dla procesu o określonych wymaganiach technicznych. Stosując SSN, można także przewidywać charakterystyki wieloparametrowe potencjalnych, ubocznych produktów procesów energetycznych, otrzymywanych dla ściśle określonych warunków spalania.

3.4.2. Podstawy matematyczne działania sztucznych sieci neuronowych (SSN)

Sztuczne sieci neuronowe (SSN) reprezentują alternatywne dla klasycznych metod regresyjnych, wysokoefektywne techniki obliczeń numerycznych, wykorzystujące podstawy sztucznej inteligencji dla analizy i wykrywania złożonych relacji w wielowymiarowych zbiorach danych, przedstawianych w postaci numerycznej. Są to pewne usystematyzowane struktury obliczeniowe, realizujące różne algorytmy wieloetapowego przetwarzania sygnałów numerycznych. Struktury te można zaadoptować w celu opisu numerycznego, a tym samym do efektywnego modelowania i analizy (np. optymalizacja na podstawie symulowanych powierzchni odpowiedzi) „obiektów”o praktycznie dowolnym poziomie złożoności. Zwykle w przypadku coraz bardziej skomplikowanych zagadnień inżynierskich i technologicznych, gdzie możliwe jest występowanie różnego pochodzenia i typu sprzężenia zwrotnego pomiędzy parametrami, opartego na złożonych nieliniowych relacjach i powiązaniach trudnych zarówno do identyfikacji, jak i późniejszego klasycznego modelowania, zwykle stosowane klasyczne metody oparte na regresji nie prowadzą do satysfakcjonujących efektów. W tego typu problemach, związanych przede wszystkim z naturalnymi ograniczeniami konwencjonalnych podejść do modelowania obiektów lub procesów, zastosować można

metodykę obliczeniową, wykorzystującą unikalne właściwości struktur obliczeniowych, reprezentowanych przez sztuczne sieci neuronowe. Struktura obliczeniowa SSN, której poszczególne parametry (wartości) mogą zostać dopasowane w kolejnych cyklach iteracyjnych algorytmu trenującego, wykorzystując do tego celu reprezentatywny zestaw połączonych danych wejściowych i odpowiadających dokładnie im danych wyjściowych, może tym samym pełnić funkcję „konstrukcji numerycznego przetwarzania danych”, a więc w pełni funkcjonalnego modelu analizowanego „obiektu”. Taka struktura sztucznej sieci neuronowej jest w stanie kompleksowo, równoległe przetwarzać dane wielowejsciowe na dane wielowyjściowe bazując na ustalonych we wcześniejszym procesie treningu sieci wartościach wag dla każdego połączenia międzyneuronowego w złożonej sieci, a także wartościach parametrów funkcji przejścia neuronu. W tym miejscu należy podkreślić zaletę numerycznego modelu sieciowego, polegającą na tym, że w przypadku jej zastosowania nie są wymagane żadne wstępne założenia dotyczące rodzaju funkcji regresji, jak ma to miejsce podczas klasycznych procedur statystycznych.

Z uwagi na dość zróżnicowane obszary zastosowań SSN jako modeli numerycznych, w szczególności biorąc pod uwagę specyfikę modelowanych obiektów, można stosować różne typy sztucznych sieci neuronowych, jak też i ich mniej lub bardziej rozbudowane hierarchicznie struktury warstwowe [80]. Do predykcji właściwości lub procesów w stanie ustalonym rekomenduje się sieci neuronowe liniowe (z liniową funkcją aktywacji) oraz perceptron wielowarstwowy (*multilayer perceptron*, MLP) z nieliniową, ciągłą funkcją aktywacji, najczęściej typu sigmoidalnego, podawaną przez równania (3.12) lub (3.13):

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-\beta x}} \quad (3.12)$$

$$f(x) = \tanh(\beta x), \quad (3.13)$$

w których to równaniach β jest pewnym regulowanym parametrem, uzależniającym kształt funkcji aktywacji.

W przypadku jednokierunkowej sztucznej sieci neuronowej, reprezentowanej przez perceptron wielowarstwowy (MLP), transmisja/transformacja sygnałów numerycznych przebiega wyłącznie w jednym kierunku przez odpowiednio „skonstruowaną”, wielowarstwową strukturę obliczeniową, od warstwy wejściowej do warstwy wyjściowej, w znacznej większości przypadków przez wykorzystanie pewnych dodatkowych warstw pośrednich neuronów noszących nazwę warstw ukrytych.

W strukturze sieci każdy pojedynczy neuron pełni podstawowe funkcje obliczeniowe, polegające na sumowaniu docierających do niego sygnałów, wzmacnianych lub osłabianych przez odpowiednie współczynniki liczbowe, tzw. wagi połączeń międzyneuronowych, a następnie uzyskana suma ważona jest porównywana z progiem aktywacji danego neuronu. Jeśli wartość sumy ważonej przekracza wartość progu, wówczas sygnał ten jest

transformowany przez odpowiednią funkcję przejścia, a to z kolei staje się jednym z wielu wejść neuronów kolejnej warstwy sieci.

W przypadku wybranego i -tego neuronu z warstwy ukrytej sieci, wartość odpowiadającego mu sygnału wyjściowego v_i jest obliczana jako (3.14) [80]:

$$v_i = f\left(\sum_{j=0}^N w_{ij}^{(1)} \cdot x_j\right), \quad (3.14)$$

Gdzie: $w_{ij}^{(1)}$ reprezentuje zmienny parametr liczbowy sieci, odpowiadający połączeniu pomiędzy j -tym wejściem sieci a i -tym neuronem zlokalizowanym w pierwszej warstwie ukrytej, N przedstawia liczbę wejść sieci, podczas gdy x_j reprezentuje sygnał pochodzący z j -tego wejścia sieci.

Tym samym w przypadku struktury sztucznej sieci neuronowej z jedną warstwą ukrytą, wynikowy sygnał wyjściowy, pochodzący od wybranego k -tego neuronu z warstwy wyjściowej, jest obliczany z zależności (3.15) [80]:

$$y_k = f\left(\sum_{i=0}^K w_{ki}^{(2)} \cdot v_i\right) = f\left(\sum_{i=0}^K w_{ki}^{(2)} f\left(\sum_{j=0}^N w_{ij}^{(1)} \cdot x_j\right)\right) \quad (3.15)$$

W równaniu (3.15) y_k reprezentuje sygnał wyjściowy k -tego neuronu, zlokalizowanego w warstwie wyjściowej sieci, natomiast $w_{ki}^{(2)}$ – zmienny parametr (wagę), odnoszący się do połączenia pomiędzy i -tym neuronem w pierwszej warstwie ukrytej a k -tym neuronem w drugiej warstwie ukrytej sieci (lub też, w zależności od całościowej konfiguracji sieci neuronowej, reprezentującym warstwę wyjściową), K zaś oznacza liczbę neuronów ukrytych, rozdystrybuowanych w pierwszej warstwie ukrytej.

Wartości macierzy wag w całościowej strukturze sztucznej sieci neuronowej w_{ij} są parametrami zmiennymi, które umożliwiają przez stopniową (iteracyjną) adaptację „dostosowywanie się” wartości poszczególnych sygnałów wyjściowych sieci neuronowej y_k do wartości sygnałów docelowych d_k (znanych i tym samym stanowiących wzorce dla uczenia struktury sieciowej w wersji uczenia nadzorowanego).

Oprócz perceptronu wielowarstwowego (MLP) w praktyce obliczeń sieciami neuronowymi wykorzystuje się również sieci neuronowe z radialnymi funkcjami bazowymi (RBF), a także sieci neuronowe, realizujące regresję uogólnioną (GRNN) [80].

Jak już wspomniano wcześniej, omawiane konfiguracje (struktury, topologie) sztucznych sieci neuronowych muszą być najpierw odpowiednio przygotowane do pełnienia funkcji modelu. W tym celu są one trenowane z wykorzystaniem odpowiednio opracowanych, mniej lub bardziej rozbudowanych, algorytmów – w najczęstszym przypadku z grupy algorytmów uczenia nadzorowanego. Do tej grupy należy powszechnie używany algorytm wstecznej propagacji (błędu) – *backpropagation (error)* (BP) (czasami rozszerzony parametrem *momentum* i różnymi wariantami parametru szybkości uczenia – *learning rate*).

Algorytm BP jest odpowiedzialny za dokonywanie iteracyjnych zmian „regulujących” w odniesieniu do bieżących wartości wag w strukturze wielowarstwowej sztucznej sieci neuronowej, opierając się na metodach optymalizacji gradientowej, w odniesieniu do ciągłej funkcji celu (tzw. funkcji energetycznej) zwykle przedstawianej w postaci (3.16) [80]:

$$E(w) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \left[f \left(\sum_{i=0}^K w_{ki}^{(2)} \cdot v_i \right) - d_k \right]^2 = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \left[f \left(\sum_{i=0}^K w_{ki}^{(2)} f \left(\sum_{j=0}^N w_{ij}^{(1)} x_j \right) \right) - d_k \right]^2, \quad (3.16)$$

gdzie: w jest macierzą wartości wag połączeń międzyneuronowych, a M reprezentuje liczbę neuronów w warstwie wyjściowej sieci.

Ogólnie, iteracyjne cykle modyfikacji wartości wag w strukturze sieci (całościowa macierz wartości wag) są docelowo ukierunkowane na wyznaczenie takich wartości macierzy wag odpowiadających wszystkim połączeniom międzyneuronowym, aby zminimalizować (do wstępnie wymaganego poziomu) różnice między bieżącymi sygnałami wyjściowymi a pożądanymi sygnałami docelowymi – w odniesieniu do wszystkich wyjść sieci. Na podstawie informacji o aktualnej wartości $E(w)$ w danej iteracji dokonywane są proporcjonalne modyfikacje wszystkich wartości macierzy wag w strukturze sieci neuronowej w_{ij} .

Algorytm wstecznej propagacji błędu BP, zastosowany w procesie uczenia sztucznej sieci neuronowej, czyli identyfikacji optymalnych wartości wag wszystkich połączeń międzyneuronowych, na podstawie analizy identyfikuje kierunek największego gradientu błędu w rozpatrywanym punkcie hiperprzestrzeni macierzy wag. Z praktycznych przyczyn efektywniejszy jest algorytm gradientów sprzężonych (*conjugate gradients*, CG). Inne, dostępne w praktyce algorytmy treningu sztucznej sieci neuronowej, w zależności od typu sieci, obejmują algorytmy: *K-mean* (algorytm uczący dla struktury sieci neuronowej o radialnych funkcjach bazowych) (KM), *K-nearest neighbours* (KN), *pseudoinversion* (PI) lub *sub-sample* (SS). Wymienione tutaj algorytmy uczące SSN mogą być stosowane indywidualnie, jak również we wzajemnym powiązaniu, w określonej sekwencji wykonywania procedur obliczeniowych. Lokalizacja lokalnego minimum zdefiniowanej uprzednio funkcji błędu w hiperprzestrzeni parametrów (wag połączeń międzyneuronowych w sieci) może być wynikiem zastosowania algorytmów Polak-Rebiere, Quasi Newtona i Levenberga-Marquardta [80, 81].

Biorąc pod uwagę macierz początkowych wartości wag połączeń struktury sieci neuronowej w_k i przyjmując w dalszych krokach stosunkowo prosty kształt paraboloidy dla funkcji $E(w)$, punkt minimum tej paraboloidy, który odpowiada konfiguracji wartości macierzy wag w_{k+1} , teoretycznie może być osiągnięty bezpośrednio w jednym kroku – podczas jednej iteracji (3.17) [81]:

$$w_{k+1} = w_k - H^{-1}(w_k) \nabla E(w_k), \quad (3.17)$$

gdzie $H(w_k)$ oznacza macierz drugich pochodnych (Hessian) dla w_k , natomiast $\nabla E(w_k)$ reprezentuje gradient dla w_k .

Równanie (3.17) przedstawia podstawy matematyczne metody Newtona. W zastosowaniach praktycznych rekomenduje się użycie metody Levenberga-Marquardta. Dla stosunkowo „małych odległości” od potencjalnego minimum w algorytmie główną rolę obliczeniową będzie pełnić metoda Newtona, natomiast przy większej odległości – ważniejszą w algorytmie staje się metoda największego gradientu, co opisane jest formułą (3.18) [81]:

$$w_{k+1} = w_k - (H + \lambda I)^{-1}(w_k) \nabla E(w_k) \quad (3.18)$$

W metodzie Levenberga-Marquardta, Hessian jest uzupełniany macierzą I oraz zmiennym współczynnikiem λ (którego wartości ulegają zmianie w trakcie procesu uczenia sieci: $\lambda \rightarrow 0$ odpowiada metodzie Newtona, natomiast wzrost wartości λ skutkuje większym znaczeniem metody gradientowej) [81].

Poszukiwanie współrzędnych optymalnego rozwiązania może uwzględniać konieczność użycia globalnych metod optymalizacji, m.in. opartych na algorytmie symulowanego wyżarzania lub wykorzystujących elementy algorytmów genetycznych.

Bardzo ważnym aspektem stosowania techniki sztucznych sieci neuronowych jest ich struktura, nazywana też architekturą, która musi być odpowiednio dobrana dla danego problemu obliczeniowego. Jest to związane przede wszystkim z doбором szczegółów danej konfiguracji, tj. liczby warstw neuronów (w tym warstw ukrytych), całkowitej liczby neuronów, a także ich wzajemnej dystrybucji w poszczególnych warstwach. Istotny jest także prawidłowy dobór metody połączeń międzyneuronowych. W omawianej problematyce symulacji problemów statycznych liczba wejść i wyjść sieci neuronowej jest determinowana przez wymiar wektora wejściowego i wymiar wektora wyjściowego analizowanych danych. Natomiast wewnętrzna konfiguracja sieci neuronowej (liczba warstw ukrytych i rozmieszczenie w nich neuronów, ogólna liczba neuronów) musi być określana biorąc pod uwagę zarówno ogólne informacje dotyczące potencjalnej złożoności problemu (w szczególności według teorii Kołmogorowa), jak i czysto empiryczne podejście związane z weryfikacją przydatności obliczeniowej różnych roboczych, wstępnie założonych i możliwie zróżnicowanych konfiguracyjnie sieci. Problem doboru konfiguracji sieci może być też rozwiązany w sposób systematyczny, związany z redukcją pewnej „startowej” struktury sieci neuronowej (tzw. przycinanie) lub też powiększaniem tej startowej konfiguracji – według założeń i procedur algorytmu Mezarda-Nadala, Marchanda lub stosując metodę Li-Tufta. Należy jednak pamiętać, że niekorzystne jest zbytnie zwiększanie liczby warstw ukrytych w danej konfiguracji sieciowej – udowodniono matematycznie, że maksymalna liczba warstw ukrytych sieci neuronowej wystarczająca dla celu właściwej transformacji danych numerycznych nie powinna przekraczać dwóch [80].

Bardzo ważną i w określonych zastosowaniach najważniejszą, zasadniczą cechą modelu numerycznego opartego na SSN jest możliwość generalizowania, uogólniania relacji zidentyfikowanych podczas treningu na reprezentatywnych dla danego problemu danych numerycznych. Dzięki zdolności uogólniania sztuczna sieć neuronowa jest w stanie podawać poprawne prognozy zestawów wartości wyjściowych dla dowolnych kombinacji wartości wejść – nie tylko poprawnie odtwarzać dokładnie wartości, których była uczona, generując już znaczny błąd prognozy dla nieco innych wartości wejściowych. Wiąże się to bezpośrednio ze strukturą (topologią) zastosowanego modelu neuronowego. Tym samym zbyt złożona konfiguracja sieciowa (zbyt duża liczba warstw ukrytych, zbyt duża liczba neuronów w każdej warstwie) jest związana z nadmiarem dostępnych parametrów (m.in. wagi połączeń międzyneuronowych) sieci, będących przedmiotem regulacji numerycznej z zastosowaniem odpowiednich algorytmów uczących, co zwykle powoduje zbyt precyzyjne dopasowanie do danych uczących, gdzie tzw. szum informacyjny (np. błędy pomiarowe) jest interpretowany jako istotne trendy w strukturze danych. Jednak zbyt prosta konfiguracja sztucznej sieci neuronowej może nie być wystarczająca do prawidłowej identyfikacji nawet zasadniczych trendów w zbiorze danych, kluczowych dla poprawnego opisu nieliniowych zależności pomiędzy danymi wejściowymi a wyjściowymi. Z tego powodu kluczowym aspektem poprawności danego modelu neuronowego jest jego zdolność uogólniania zdobytej wiedzy (w przeciwieństwie do odtwarzania). W tym celu stosuje się niezależne podzbiory walidacyjne i podzbiory testowe, mające identyczną strukturę ogólną i reprezentatywne dla tego samego problemu technicznego lub technologicznego [80].

W kolejnych dwu rozdziałach przedstawiono możliwości zastosowania techniki obliczeniowej opartej na sztucznych sieciach neuronowych dla przewidywania wartości pewnych parametrów, będących kluczowymi, a nawet krytycznymi parametrami, bezpośrednio warunkującymi zastosowanie ubocznych produktów spalania (UPS) w różnych dziedzinach gospodarki związanych z wdrażaniem strategii *Circular Economy* [82, 83]. Ponadto ich zdolność do równoległego przetwarzania danych, warunkująca szybkość i efektywność działania, jest również ważnym czynnikiem umożliwiającym zastosowanie tej techniki w systemach pomiarowych, kontroli predykcyjnej i sterowania złożonymi systemami automatyki przemysłowej, co jest jednym z kluczowych aspektów strategii *Industry 4.0*.

Opracowane modele sieciowe mogą stanowić podstawę procedur optymalizacyjnych, warunkujących najlepsze rozwiązania zarówno techniczne, jak i ze względu na uwarunkowania ekonomiczne, co ma istotne znaczenie w zastosowaniu UPS w gospodarce obiegu zamkniętego.

3.4.3. Predykcja wartości charakterystycznych temperatur przemian fazowych popiołu ze spalania biomasy na podstawie jej składu chemicznego z zastosowaniem SSN

W projektowaniu nowoczesnych procesów energetycznych ważnym zagadnieniem jest możliwość stosunkowo dokładnej predykcji wartości charakterystycznych temperatur przemian fazowych popiołu. Ogólnie spotykany termin „temperatura topnienia popiołu” (*ash fusion temperature* – AFT) w praktycznych zastosowaniach jest zwykle zastępowany przez bardziej precyzyjne, ukierunkowane praktycznie definicje tego parametru. W użyciu technologicznym stosuje się ściśle zdefiniowane pojęcia w odniesieniu do charakterystycznych temperatur przemian towarzyszących zjawisk fizycznych, jak: (początkowa) temperatura odkształcenia (*(initial) deformation temperature* – (I)DT), temperatura półkuli (*hemispherical temperature* – HT), temperatura mięknięcia (*softening temperature* – ST), a także temperatura płynięcia (*flow temperature* – FT). Należy podkreślić, że określone doświadczalnie wartości tych parametrów są uzależnione zarówno od składu chemicznego substancji ulegającej spalaniu (a więc od składu popiołów), jak i od samego przebiegu procesu spalania, opisanego wieloma odrębnymi parametrami technicznymi.

Charakterystyczne temperatury przemian fizycznych popiołu są parametrami technologicznymi, istotnymi dla poprawnego zaprojektowania procesu spalania (m.in. optymalny zakres warunków eksploatacyjnych kotła z uwagi na rozmaite wymagane kryteria techniczne), a ich wartości są wynikiem złożonych oddziaływań pomiędzy środowiskiem procesowym a właściwościami fizykochemicznymi materiału paliwa. Z uwagi na złożoność procesu, właściwa charakterystyka środowiska spalania i formowania popiołu wymaga uwzględnienia obszernego zestawu wartości poszczególnych jego parametrów. To samo odnosi się też do materiału paliwa (będącego najczęściej mieszaniną, co dodatkowo podnosi poziom złożoności tego zagadnienia technologicznego). Są to tym samym parametry, których wartości bezpośrednio wpływają na charakterystykę fizykochemiczną stałych pozostałości po spalaniu, warunkującą bezpośrednio zakres ich potencjalnych, przyszłych zastosowań w gospodarce, według wytycznych *Circular Economy* [84, 85, 86, 87]. Może to być na przykład charakterystyka przyszłych produktów kompozytowych, lecz również zapewnienie coraz wyższych standardów technologicznych procesów recyklingowych lub chociażby spełnienie wymagań bezpiecznego dla środowiska składowania odpadów [88, 89]. W zależności od właściwości fizykochemicznych różnego rodzaju popiołów można również zaobserwować ich zróżnicowaną podatność na niekorzystne zjawiska i procesy wtórne, obejmujące przede wszystkim procesy spiekania, topienia, aglomeracji, zjawiska korozyjne, wytwarzania żużla, klinkierowanie, a także różnego typu efekty związane z mechanicznym ścieraniem i erozją [90].

Zastosowanie w szerszej skali paliw opartych na różnych gatunkach biomasy, wynikające przede wszystkim z ich neutralności w odniesieniu do globalnej emisji CO₂, umożliwia zapewnienie nowych, strategicznych kierunków zrównoważonego rozwoju przemysłu

energetycznego. W szczególności, z uwagi na coraz częstsze zastępowanie – choćby częściowe – tradycyjnych paliw kopalnych różnego typu biomasą, o bardzo zróżnicowanych składach chemicznych oraz wewnętrznej i często specyficznej budowie biostrukturalnej, wzrasta złożoność problemu przewidywania wartości AFT. Wynika to przede wszystkim z konieczności uwzględnienia wielu skomplikowanych powiązań pomiędzy składem chemicznym różnego typu gatunków biomasy a ich charakterystyką strukturalną, wynikającą przede wszystkim ze specyficznych proporcji różnych związków nieorganicznych i organicznych. Kolejnym czynnikiem wpływającym na wynikową charakterystykę AFT popiołu są techniczne uwarunkowania procesu przemian termicznych, pośrednio wpływające na układ reakcyjny, sprzężone przemiany chemiczne (w szczególności topochemiczne), fazowe reakcje wtórne, jak też modyfikacje morfologiczne w samej strukturze reagenta stałego, warunkujące całokształt zjawisk dyfuzyjnego ruchu masy w tym układzie heterogenicznym. Ponadto celowe wprowadzenie do tak złożonego układu różnego typu dodatków technologicznych lub modyfikatorów procesu spalania jest związane z poszerzeniem stopnia złożoności omawianego układu i wprowadzeniem potencjalnie nowych interakcji pomiędzy parametrami technologicznymi, zmian w układzie reakcyjnym, a także ustaleniem się nowych sprzężeń procesowych, które w rezultacie prowadzą do zróżnicowania wartości AFT – wyrażonych w szczególności jako (I)DT, HT, ST i FT.

Ponowne zastosowanie technologiczne pozostałości poprocesowych (m.in. popiół) ma istotne znaczenie w odniesieniu do zaleceń wspomnianej strategii *Circular Economy*. Z tego punktu widzenia skład chemiczny pozyskanych ze spalania biomasy popiołów, a ponadto ich skład fazowy mogą być wspólnie odpowiedzialne za liczne zjawiska warunkujące zróżnicowanie tzw. charakterystycznych temperatur przemian fazowych popiołu. Nie bez znaczenia jest też odpowiednia kombinacja wartości parametrów technologicznych procesu spalania (temperatura lub szybkość zmiany temperatury, ciśnienie, rozkład czasu przebywania, a także specyfika układu reakcyjnego oraz obecność, formy fizyczne i selektywne oddziaływanie chemiczne odpowiednio wybranych dodatków procesowych), warunkujących odpowiednie środowisko tego typu reakcji egzoenergetycznych [91, 92, 93, 94]. Do najczęściej spotykanych w popiołach, typowych związków chemicznych zaliczyć można w szczególności: krzemiany, różne połączenia tlenkowe, wodorotlenkowe i tlenowodorotlenkowe, różne związki siarki – przede wszystkim jako siarczany i siarczki, ale też siarczyny, związki tiosiarczanowe i sulfosole, związki fosforu (fosforany), azotany, związki chloru (chlorki, chloryny, chlorany), a także węglany, wodorowęglany i inne fazy mineralne [88].

Wszystko to bezpośrednio lub pośrednio wpływa na właściwości stałych produktów spalania, a więc na obszary ich przyszłych, potencjalnych aplikacji docelowych. W literaturze opisano mniej lub bardziej udane próby stosowania różnych korelacji i modeli empirycznych dla powiązania wielu ważnych technologicznie, parametrów składu popiołu z różnie

zdefiniowanymi charakterystycznymi temperaturami jego przemian fazowych [95, 96]. Niemniej, z uwagi na złożoność problemu, wpływ licznych parametrów zarówno termodynamicznych, jak i kinetycznych, opracowanie ogólnego modelu umożliwiającego stosunkowo dokładne przewidywania wartości AFT na podstawie dostępnych informacji o popiele, w szczególności o jego składzie chemicznym, to zadania trudne. Rekomendowane w literaturze podejścia definiujące wiele nowych „roboczych” parametrów i wskaźników są jednak ograniczone w użyciu do stosunkowo wąskich zakresów poszczególnych parametrów. Z uwagi na skomplikowane związki pomiędzy analizowanymi potencjalnymi parametrami, opracowanie ogólnego podejścia modelowego jest tym samym znacznie utrudnione.

Złożoność problemu efektywnej predykcji wartości AFT skierowała uwagę na możliwość zastosowania do tego celu nowoczesnych metod modelowania i efektywnego przetwarzania danych pomiarowych opartego na zasadach sztucznej inteligencji. Są to metody wykorzystujące sztuczne sieci neuronowe (SSN) jako samodzielne modele numeryczne obserwowanych zjawisk, procesów bądź obiektów lub też użyte jako elementy składowe bardziej skomplikowanych programów obliczeniowych tzw. Modeli (lub algorytmów) hybrydowych.

Sieci neuronowe jako uniwersalne aproksymatory złożonych funkcji wielu zmiennych mogą stanowić podstawę modelową w technicznych zagadnieniach sterowania, kontroli i optymalizacji procesów energetycznych związanych ze spalaniem (bądź też współspalaniem) biomasy. Ich zdolności predykcyjne, równoległość przetwarzania złożonych zestawów wielowymiarowych danych z układu kontrolno-pomiarowego procesu technologicznego umożliwia ich bezpośrednią współpracę obliczeniową z układami np. SCADA, stosowanymi w kontroli i w tzw. sterowaniu predykcyjnym w czasie rzeczywistym procesów energetyki przemysłowej lub też w pracach projektowych. Tym samym SSN mogą stanowić jeden z podstawowych elementów konfiguracyjnych układów sterowania nowoczesnymi procesami energetycznymi, zgodnymi ze standardami Przemysłu 4.0, umożliwiając dzięki równoległemu przetwarzaniu bieżących danych procesowych ustalenie w czasie rzeczywistym optymalnych kombinacji wartości parametrów sterujących procesem technologicznym opierające się na algorytmach sterowania predykcyjnego.

Efektywne przewidywanie charakterystyki technicznej popiołu – jako różne wartości AFT – jest istotne jako ważny element prac badawczych, związanych z zastosowaniem ubocznych produktów spalania (UPS) w różnych aplikacjach docelowych. Jest to związane z możliwością efektywnej predykcji wielu szczegółowych wariantów AFT i na tej podstawie możliwa jest identyfikacja dogodnych możliwych obszarów zastosowań oraz potencjalnej charakterystyki wytwarzanych w połączeniu z innymi tworzywami produktów finalnych (np. zastosowanie różnych popiołów jako elementów kompozytów z tworzywami polimerowymi).

W celu weryfikacji możliwości zastosowania sztucznych sieci neuronowych dla efektywnej predykcji wartości charakterystycznych temperatur przemian fazowych popiołu (AFT) przeprowadzono serię prac obliczeniowo-studialnych [82].

Baza informacji numerycznych, wymagana w celu utworzenia, nauczania i weryfikacji poprawności przewidywania dla modelu numerycznego reprezentowanego przez sztuczną sieć neuronową (w szczególności wymagana dla zsynchronizowanych procedur uczenia, walidacji i testowania) obejmowała dane ogólnodostępne w literaturze - praca przeglądowa [95], uzupełniona własnymi wynikami autorów związanymi w szczególności ze stosowaniem dodatków nanostrukturalnych – haloizytu [97] (bardziej szczegółowe dane dotyczące specyficznych właściwości fizykochemicznych haloizytu i związane z tym typowe obszary jego zastosowania są opisane w [98, 99, 100]). Dane te obejmowały w szczególności informację dotyczącą składu chemicznego popiołu, powstałego w wyniku spalania zróżnicowanych typów biomasy i odpowiadające tym kombinacjom składu odpowiednie zestawy szczegółowych parametrów AFT. Wektory danych miały następującą strukturę: 12 wejść reprezentowanych przez skład chemiczny popiołu z 3 wyjściami, odpowiadającymi temperaturom przemian fazowych popiołu: IDT, HT, FT. Dostępne dane zarówno literaturowe, jak i własne dane eksperymentalne uwzględniały stosunkowo szeroki zakres różnych, możliwie reprezentatywnych gatunków biomasy, w szczególności reprezentując biomasę pochodzenia leśnego, biomasę rolniczą (różne gatunki trawy, słoma o różnej jakości i pochodzeniu, pozostałości poprocesowe biomasy), ściółkę z hodowli drobiu, a także ważne dla zastosowań przemysłowych przykłady biomasy zanieczyszczonej. Zbiór ten obejmował również własne dane analityczne, pochodzące z badań autorów, w szczególności uwzględniające wpływ pewnych dodatków (haloizytu) wprowadzanych do procesu spalania z uwagi na niektóre uwarunkowania technologiczne i tym samym wpływających bezpośrednio na skład wytwarzanych ubocznych produktów spalania – popiołów.

Prace związane z testowaniem możliwości obliczeniowych różnych struktur topologicznych sztucznych sieci neuronowych (przygotowanie określonej konfiguracji próbnej sieci neuronowej danego typu, jej uczenie, walidację i testowanie) przeprowadzono przy użyciu programu obliczeniowego *STATISTICA Neural Networks*. Zasadniczym celem utworzonego modelu neuronowego była weryfikacja, na drodze obliczeniowo-symulacyjnej, dokładności przewidywania trzech charakterystycznych AFT (wybrano: IDT, HT, FT) wyłącznie na podstawie potencjalnie dostępnej charakterystyki chemicznej składu biomasy. W prezentowanej pracy obliczeniowej [82] charakterystyka ta była reprezentowana przez frakcje (w % suchej masy [95]) następujących związków i pierwiastków: SiO_2 , CaO , K_2O , P_2O_5 , Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 , SO_3 , Na_2O , TiO_2 , Sd i Cl. Dostępnych dla celów prac obliczeniowych 101 numerycznych wektorów danych o strukturze „wejścia – wyjścia”, reprezentatywne dla analizowanego układu fizykochemicznego, zostały losowo rozdzielone na odpowiednie podzbiory uczące, walidujące i testujące, z zachowaniem odpowiednich proporcji w podzbiorach: 50%: 25%: 25% [82].

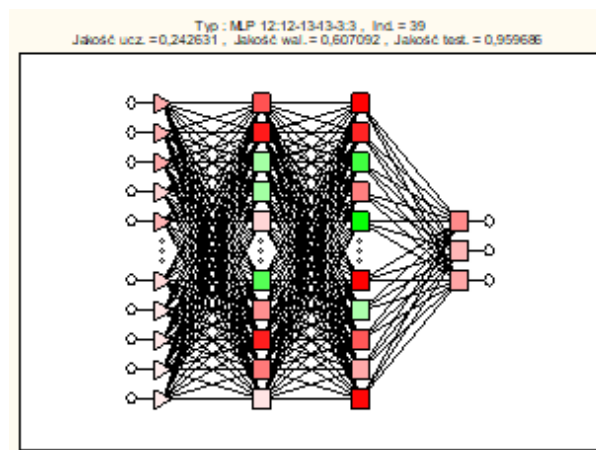
Podczas prac obliczeniowych [82] przetestowano przydatność różnych typów i konfiguracji wewnętrznych (topologii) sztucznych sieci neuronowych. W pierwszej kolejności zweryfikowano możliwości modelowania przez sieci neuronowe liniowe,

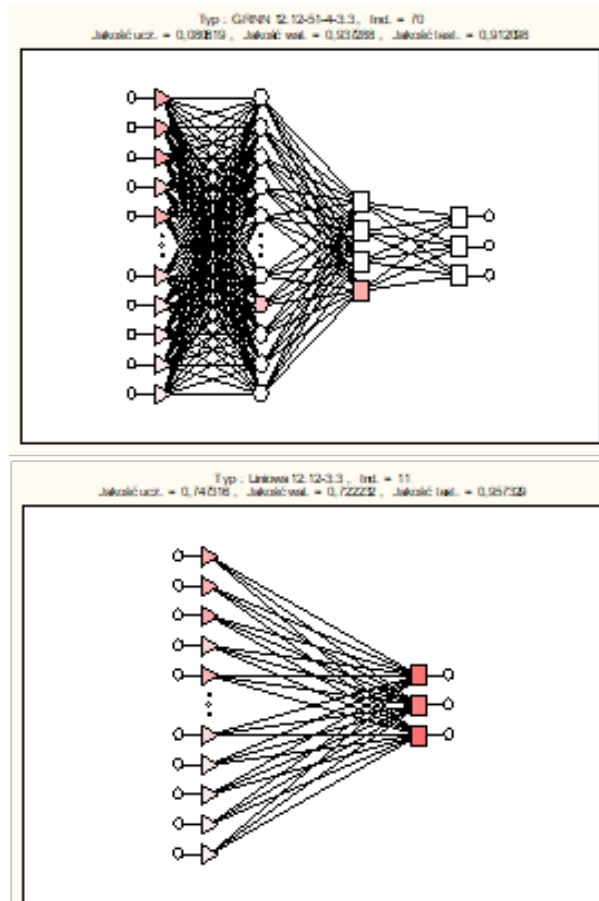
o stosunkowo prostych konfiguracjach (bez warstw ukrytych neuronów). Ich zdolności modelowania złożonych nieliniowych zależności ukrytych w zbiorze danych pomiarowych – obiektywnie zweryfikowane z zastosowaniem wskaźnika jakościowego dla podzbioru walidacyjnego okazały się stosunkowo niskie.

Oczekiwaną, znaczącą poprawę zdolności modelowania sieci przyniosło wprowadzenie sigmoidalnej funkcji przejścia (aktywacji) neuronu i zastosowanie perceptronów wielowarstwowych (MLP). W tym przypadku wprowadzona warstwa ukryta neuronów znacznie zwiększyła możliwości odwzorowania i modelowania przez sieć potencjalnie silnie nieliniowych zależności – zostało to wyraźnie wskazane przez znaczną poprawę wskaźnika w odniesieniu do podzbioru walidacyjnego. Wprowadzenie modyfikacji struktury sieciowej przez dodanie drugiej warstwy neuronów ukrytych, z różnymi wariantami całkowitej liczby neuronów i ich liczbowego rozłożenia w tych warstwach ukrytych, nie doprowadziło do wyraźnej poprawy. Prace studialne wskazały również, że zastosowanie sieci o radialnych funkcjach bazowych (RBF) jest nieadekwatne do rozwiązania badanego problemu. Podobne wnioski mogły zostać sformułowane po testach wstępnych z sieciami neuronowymi realizującymi regresję uogólnioną (GRNN), w szczególności w kontekście możliwości uogólniania.

Optymalna konfiguracja sztucznej sieci neuronowej została określona, analizując konfiguracje robocze, w szczególności był to perceptron wielowarstwowy (MLP) z 12 wejściami, pojedynczą ukrytą warstwą z 11 neuronami i 3 wyjściami sieci, reprezentującymi IDT, HT i FT. Sieć ta została trenowana w trybie nauczania nadzorowanego, stosując sekwencyjny schemat hybrydowy treningu. Obejmował on pierwsze 100 iteracji uczących według algorytmu wstecznej propagacji błędu BP, po których nastąpiło kolejne 34 iteracje z zastosowaniem zmienionego algorytmu uczącego – tym razem był to algorytm gradientów sprzężonych (CG).

Przykładowe badane konfiguracje sztucznych sieci neuronowych, różnych typów, analizowanych podczas testów są przedstawione na rys. 3.23.





Rys. 3.23. Przykładowe badane konfiguracje sztucznych sieci neuronowych
 Fig. 3.23. Examples of tested configurations of artificial neural networks

Całościowa praca [82] związana z przygotowaniem modelu sieciowego badanego układu objęła weryfikację możliwości obliczeniowych 400 poszczególnych, indywidualnych konfiguracji sieci neuronowych, w szczególności: 100 konfiguracji sieci reprezentujących zróżnicowane strukturalnie warianty modelu 3-wyjściowego IDT-HT-FT, 100 sieci z jednym wyjściem, odpowiadających modelowi dla predykcji IDT, 100 sieci z jednym wyjściem dla modelu prognozującego HT oraz 100 sieci dla jednowyjściowego modelu podającego wartości FT.

Analiza statystyczna ważności poszczególnych wejść modelu sieciowego dostarcza cennych informacji technologicznych dotyczących samego procesu czy zjawiska będącego przedmiotem modelowania [82]. W tym przypadku analiza ta wskazuje, że kluczowymi parametrami, bezpośrednio wpływającymi na wszystkie trzy charakterystyczne temperatury przemian fazowych popiołu, są wartości frakcji masowych K_2O i SiO_2 (tzw. rangi 1 i 2). Analiza ta wskazuje również na praktycznie jednakową ważność obu parametrów, reprezentujących zawartość w popiele ze spalania biomasy zarówno K_2O , jak i SiO_2 . Druga, wyraźnie wyodrębniona grupa zmiennych wejściowych, o raczej umiarkowanym wpływie na wynikowe IDT-HT-FT, obejmuje zawartości CaO i Al_2O_3 (reprezentując odpowiednio rangi 3 i 4). Analiza statystyczna ważność wejść sieci neuronowej wskazała także, że najmniejszy wpływ na przewidywane wartości charakterystycznych temperatur przemian fazowych

popiołu mają: SO_3 , Sd (w biomase), P_2O_5 , Fe_2O_3 , Na_2O , TiO_2 i MgO (rangi, odpowiednio, 5–11). Najmniejszy wpływ na prognozy modelu neuronowego wykazuje Cl z rangą 12.

Badania konfiguracji sieci jednowyjściowych, reprezentujących indywidualne podejścia modelowe dla prognoz IDT, HT lub też FT umożliwiły ponadto przeprowadzenie identycznej analizy wrażliwości modelu, ale w tym przypadku indywidualnie – w odniesieniu do każdej z charakterystycznych temperatur przemian fazowych popiołu z biomasy. Wyraźnie można zaobserwować, że każda charakterystyczna temperatura – IDT, HT i FT – wykazuje nieco odmienną hierarchię ważności parametrów wejściowych, co może mieć znaczenie dla dokładniejszych prac studialnych i obliczeń projektowych.

Interpretując wyniki podawane przez model sieciowy [82], trzeba pamiętać, że biomasa będąca paliwem w procesie spalania jest złożonym surowcem, ze względu na strukturę i na skład chemiczny. W tym aspekcie należy uwzględnić zarówno związki nieorganiczne naturalnego pochodzenia, mające struktury krystaliczne lub nie, a w szczególności Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} tworzące wiązania jonowe lub niemetaliczne Cl, P, S, dla których charakterystyczne są wiązania kowalencyjne. Ponadto w skład biomasy roślinnej mogą wchodzić związki pochodzące bezpośrednio z lokalnej struktury gleby, związki, które są rozpuszczone w roztworach penetrujących wewnętrzną i zewnętrzną strukturę roślin albo też wprowadzane w sposób czysto mechaniczny, z uwagi na porowatą strukturę biomasy roślinnej [101]. Wiele powiązanych wzajemnie zjawisk fizycznych zachodzących podczas procesu spalania (m.in. uzależnionych od składu chemicznego biomasy i celowo wprowadzonych dodatków procesowych, jak np. haloizyt, jak przykładowo agregacja, pękanie, spiekanie, kinetyka przemian fazowych, procesy wymiany masy i ciepła w układach heterogenicznych, w szczególności uzależnione od danej konstrukcji pieca warunkującej rozkład czasu przebywania, odmiennosc stref spalania z rozkładem temperatury) potencjalnie wykazują pewien złożony wpływ na układ reakcyjny.

W chwili obecnej jako naturalne surowce energetyczne stosuje się biomasę pochodzącą z celowych upraw rolniczych. Powoduje to wzrost złożoności problemu, gdyż podstawowy skład chemiczny danej rośliny może ulegać zmianom związanym z odmiennymi, regionalnymi technikami uprawy rolnej, techniki zbioru plonów, harmonogramem dozowania nawozów mineralnych i ich składem. Ponadto wpływ mogą mieć warunki transportu i przechowywania plonów, co m.in. wpływa na efekty niekontrolowanego kontaktu zbiorów z innymi gatunkami (np. pozostałościami).

Wszystkie te zależności są ukryte w strukturze reprezentatywnych danych numerycznych, na podstawie których sieć neuronowa jest uczona, walidowana i testowana, a uzyskany model umożliwi poprawną predykcję temperatur przemian fazowych popiołu.

W celu praktycznej, uzasadnionej aspektami teoretycznymi, weryfikacji poprawności jakościowej prognoz modelu neuronowego, biorąc pod uwagę obserwowane korelacje pomiędzy specyficznym wpływem proporcji różnych tlenków w popiele z biomasy a wartościami charakterystycznych temperatur przemian fazowych popiołu IDT, HT i FT,

przeprowadzono serie obliczeń symulacyjnych z zastosowaniem, uprzednio pozytywnie walidowanego, modelu neuronowego, opartego na zestawie danych [95, 97]. Przede wszystkim zweryfikowano wpływ wartości $\log(B/A)$ na charakterystyczne zmiany wartości IDT, HT i FT – indywidualnie, gdzie B/A jest zdefiniowany jako proporcja zawartości (3.19) [101]:

$$\frac{B}{A} = \frac{Na_2O + K_2O + CaO + MgO + Fe_2O_3}{Al_2O_3 + SiO_2 + TiO_2 + P_2O_5} \quad (3.19)$$

i interpretowany jako wskaźnik – stosunek „zasada-kwas” [101]. Tak zdefiniowany wskaźnik umożliwia określenie wypadkowego wpływu zróżnicowanych jakościowo i ilościowo kombinacji różnych tlenków w związku z ich charakterystyczną rolą w tworzeniu lub modyfikowaniu struktury ciała stałego. Z tego punktu widzenia związki te spełniają rolę donora tlenu/modyfikatora sieci (związki o charakterze zasadowym) lub alternatywnie rolę akceptora tlenu/czynnika tworzącego sieć (związki o charakterze kwasowym). Te charakterystyczne wpływy na sieć strukturalną są rozpatrywane w ujęciu definicji zasad i kwasów zgodnie z założeniami teorii Brønsteda [101]. Zgodnie z podstawami teoretycznymi dotyczącymi budowy sieci SiO_2 [102], jej struktura może potencjalnie często ulegać lokalnym destrukcjom przez wpływ różnych związków o charakterze alkalicznym. Biorąc to wszystko pod uwagę, stabilność krystalicznej sieci strukturalnej SiO_2 jest uwarunkowana głównie przez ustaloną proporcję liczbową, uwzględniającą poszczególne elementy odpowiedzialne za utworzenie sieci, a cząstkami związanymi z różnymi modyfikacjami tej samej sieci. Proporcja ta jest tym samym określana bezpośrednio – ilościowo – z zastosowaniem definicji wskaźnika – parametru (B/A) (8), umożliwiającego wykorzystanie pewnego rodzaju korelacji pomiędzy wyrażonym za pomocą jednej wartości liczbowej „wypadkowej charakterystyce chemicznej składu” a charakterystycznymi temperaturami przemian fazowych popiołu, reprezentowanymi np. przez parametry IDT, HT i FT.

Należy zauważyć, że zgodnie z założeniami teoretycznymi [102], odniesionymi do układu sieci strukturalnej SiO_2 , można oczekiwać, że w bliskim sąsiedztwie charakterystycznego punktu $(B/A) = 1$ ($\log(B/A)=0$) obserwowane będą najniższe wartości poszczególnych, zdefiniowanych temperatur modyfikacji fazowych popiołu ze spalania biomasy. Struktura krystaliczna może być modyfikowana przez różne metale alkaliczne i ziem alkalicznych. Powoduje to jednak niekorzystne zmiany z uwagi na wytrzymałość [102]. Dla wartości w zakresie $(B/A) < 1$ ($\log(B/A)$ ujemne) temperatury przemian fazowych popiołu będą wzrastać. Natomiast w zakresie $(B/A) > 1$ ($\log(B/A)$ dodatnie), na podstawie badań doświadczalnych, potwierdzono jakościowo podobną tendencję wzrostową wartości omawianych temperatur – w tym przypadku jest to teoretycznie uzasadnione obecnością i wpływem CaO i MgO, w szczególności efektem ich stosunkowo wysokich wartości temperatur topnienia [102]. Z przedstawionych rozważań teoretycznych wynika tym samym, że popioły o składzie chemicznym warunkującym pośrednie wartości wskaźnika (B/A)

powinny charakteryzować się względnie najniższymi wartościami temperatur przemian fazowych [102].

W analizowanym przypadku technologicznym dotyczącym predykcji wybranych parametrów charakterystyki fizykochemicznej popiołu ze spalania biomasy stosunkowo mała wartość (B/A) wynika przede wszystkim z wpływu, identyfikowanych w popiele, SiO₂ i glinianów [102]. Jej konsekwencją są relatywnie wysokie wartości charakterystycznej temperatury przemiany fazowej popiołu, przede wszystkim HT. Jednak, dla zakresu wyższych wartości wskaźnika (B/A) obserwuje się identyczny trend wzrostowy charakterystycznych temperatur, w tym jednak przypadku efekt ten wynika bezpośrednio ze specyficznych charakterystyk termicznych topnienia MgO, a także CaO [102]. Należy zwrócić uwagę, że analogicznych obserwacji dokonano podczas szeroko zakrojonych prac badawczych, obejmujących różne próbki węgla [102], gdzie sąsiedztwo mniej lub bardziej wyraźnego minimum wartości temperatury przemiany fazowej popiołu z biomasy jest zwykle skorelowane z lokalizacją punktu (B/A) = 1 (log(B/A)=0). Jednak w przypadku popiołu pochodzącego z procesów termicznej konwersji energetycznej biomasy efekt ten wynika dodatkowo z obecności zróżnicowanych jakościowo składników mineralnych, odpowiedzialnych za występowanie w badanych układach pewnych kombinacji składników o niskich temperaturach przemian fazowych [102], jak (SIL + OXI + OTH) albo (SIL + OTH), gdzie:

SIL – (Ca₂MgSi₂O₇), (CaMgSi₂O₆), (Ca₃MgSi₂O₈), (CaMgSiO₄), (Ca₃Fe₂Si₃O₁₂), (CaAl₂Si₂O₈), (Mg₂Al₄Si₅O₁₈), (Fe₂Al₄Si₅O₁₈), (Ca₂Al₂SiO₇), (Mg₄Al₁₀Si₂O₂₃), (KAlSi₂O₆), (FeSiO₃), (Mg₂SiO₄), (Ca₃SiO₅), (Ca₂SiO₄), (K₂Si₂O₅), (MgSiO₃), (CaSiO₃) [102],

OXI – (CaO), (MgO), (Al₂O₃), (SiO₂), (FeO, Fe₂O₃) [102],

OTH – (MgAl₂O₄/FeAl₂O₄), (Ca₂Mg₂Al₂₈O₄₆), (CaMg₂Al₁₆O₂₇), (Ca(Al,Fe)₁₂O₁₉), (NaAl₉O₁₄, KAl₉O₁₄), (Ca₂(Al,Fe)₂O₅), K₂SO₄, CaS [102].

Przedstawione powyżej rozważania teoretyczne umożliwiają zaproponowanie wskaźnika (B/A) jako swego rodzaju parametru umożliwiającego walidację jakościową modelu neuronowego tych zjawisk – weryfikację możliwości poprawnej predykcji trendów jakościowych, charakterystycznych dla badanego, specyficznego układu fizykochemicznego. Przeprowadzone prace studialne oparte na wynikach obliczeń symulacyjnych predykcji poszczególnych, charakterystycznych temperatur przemian fazowych popiołu (dla różnych kombinacji stężeń poszczególnych związków wchodzących w skład chemiczny popiołu) potwierdziły zdolność modelu sieciowego do poprawnego jakościowo odwzorowania numerycznego przedstawionych zależności, w szczególności wspomniane powyżej charakterystyczne ekstremum.

Niemniej należy zauważyć, że uwzględniając złożoność składu chemicznego reprezentatywnej biomasy (a tym samym wartości danych uczących, walidujących i testujących struktury sztucznych sieci neuronowych), jej dość zróżnicowaną strukturę i wynikające z obu tych czynników potencjalnie odmienne zachowanie podczas procesów

energetycznych spalania, widać dość duże zróżnicowanie dostępnych danych i wynikające stąd trudności związane z przygotowaniem modeli sieciowych na ich podstawie, polegające przede wszystkim na problemach obliczeniowych związanych z korelacją wielowymiarowych danych o naturalnie rozproszonych wartościach, wynikających m.in. z błędów pomiaru składu chemicznego lub odpowiadających im charakterystycznych temperatur przemian fazowych, co częściowo utrudniało identyfikację wyraźnych trendów jakościowych zarówno w samym zbiorze dostępnych danych numerycznych, jak i w opracowanych, walidowanych oraz przetestowanych na podstawie tych danych modeli. Dotyczy to zwłaszcza problemów ze zidentyfikowaniem wyraźnej lokalizacji lokalnego minimum każdej indywidualnie rozpatrywanej temperatury przemian fazowych popiołu w bliskim sąsiedztwie wskazanego przez założenia teoretyczne punktu $\log(B/A) = 0$ (obserwowane tzw. płytkie minima funkcji).

Przeprowadzone badania symulacyjno-obliczeniowe ukierunkowane na weryfikację możliwości zastosowania sztucznych sieci neuronowych dla modelowania wpływu kompozycji popiołu ze spalania różnej gatunkowo biomasy na wartości charakterystycznych temperatur przemian fazowych popiołu (IDT, HT, FT) wskazują na pełną przydatność praktyczną zastosowanej techniki obliczeniowej. W odniesieniu do modelowania tego zakresu danych obejmujących wyłącznie biomasę, według dostępnych źródeł literaturowych, nie było dotychczas prób zastosowania techniki neuronowej. Należy w tym miejscu podkreślić, że przedstawione w dostępnej literaturze naukowej i technicznej modele neuronowe są ograniczone wyłącznie do modelowania właściwości fizykochemicznych nieco odmiennych układów – popiołów będących wynikiem procesów spalania węgla [103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110]. Stąd też opracowane, zinterpretowane i przedstawione w [82] wyniki są pierwszym przykładem modelowania z zastosowaniem SSN złożonego wpływu składu chemicznego popiołu powstającego podczas procesów energetycznego wykorzystania biomasy na wynikowe wartości IDT, HT i FT. W przedstawionej analizie jako paliwo brano pod uwagę wyłącznie biomasę (niemniej bardzo zróżnicowaną gatunkowo, odzwierciedlając tym samym możliwości zastosowania poszczególnych gatunków w energetyce odnawialnej w różnych rejonach świata), skupiając tym samym uwagę badawczą wyłącznie na opracowaniu modeli będących w stanie odzwierciedlić specyficzne właściwości fizykochemiczne popiołu wytwarzanego w procesach energetycznego wykorzystania biomasy.

Biomasa wykorzystywana na cele energetyczne jako nośnik energii stanowi bardziej złożony układ do analizy niż węgiel. Jest to wynikiem zarówno specyficznego składu chemicznego różnych naturalnych struktur roślinnych, jak i silnego wpływu ewentualnych pośrednich procesów technologicznych, którymi jest poddawana przed finalnym wykorzystaniem w sektorze energetycznym. Wszystko to jest potem odzwierciedlone w specyficznym składzie popiołu, warunkującym z kolei jego charakterystyczne temperatury przemian fazowych. Złożoność zagadnienia uzasadnia zastosowanie techniki obliczeniowej sieci neuronowych dla modelowania omawianych zjawisk.

W ramach wykonanych prac studialnych [82] analizie poddano różne struktury obliczeniowe SSN, sprawdzając m.in. jakość predykcji modeli trójwyjściowych i modeli jednowyjściowych. Ostatnie modele jednowyjściowe reprezentowały SSN przygotowane indywidualnie dla każdej charakterystycznej temperatury przemian fazowych popiołu z biomasy (IDT, HT, FT). Badania te były ukierunkowane na potencjalną możliwość lepszego odwzorowania złożonych, nieliniowych korelacji „skład – temperatura” dla każdej AFT oddzielnie, co potencjalnie może wpływać na utworzenie wysoce wyspecjalizowanych struktur obliczeniowych, dedykowanych wyłącznie jednemu parametrowi wyjściowemu – tym samym niezakłócanych przez pewnego rodzaju „kompromisy” w uśrednianiu wartości „wspólnej” macierzy wag połączeń międzyneuronowych, wynikające z równoległego przetwarzania danych celem jednoczesnej predykcji 3 wyjść, tj. IDT, HT, FT naraz.

Z uwagi na potencjalną odmienną różnorodność różnych procesów i zjawisk fizycznych wpływających indywidualnie na obserwowane różne wartości charakterystycznych temperatur IDT, HT, FT popiołu z biomasy zweryfikowano także indywidualny, mniejszy lub większy, wpływ poszczególnych wejść modelu sieciowego, czyli poszczególnych składników chemicznych popiołu. Badanie to, oparte na statystycznej identyfikacji tzw. wrażliwości modelu SSN z uwagi na rozpatrywane indywidualnie każde wejście modelu, umożliwiło określenie siły wpływu, czyli hierarchii ważności poszczególnych składników chemicznych popiołu z biomasy w indywidualnym odniesieniu do wynikowej wartości każdej temperatury przemiany fazowej IDT, HT, FT oddzielnie. Dzięki tej części prac studialno-symulacyjnych możliwa stała się identyfikacja najbardziej i najmniej istotnych związków, których obecność, stężenia i wzajemne proporcje determinują poszczególne wartości AFT. Na podstawie tych informacji możliwe stało się częściowe wytłumaczenie i interpretacja teoretyczna wpływu składu popiołu na jego przekształcenia fazowe. Uzyskane modele numeryczne mogą być tym samym bezpośrednio zastosowane w pracach obliczeniowo-projektowych, związanych z racjonalnym doбором składników UPS dla zastosowań w ramach gospodarki obiegu zamkniętego.

Przeprowadzone, przykładowe obliczenia z wykorzystaniem numerycznego modelu sieciowego, ukierunkowane na identyfikację wpływu celowo modyfikowanego składu chemicznego pozostałości stałych, pochodzących z procesów spalania biomasy (w tym przypadku był to omawiany uprzednio charakterystyczny parametr B/A) na zmiany wartości IDT, HT i FT potwierdziły poprawność jakościową uzyskanych wyników, co tym samym pozytywnie zweryfikowało możliwości predykcyjne otrzymanych modeli SSN. Obserwowane w praktyce i opisane w licznych przedstawionych w literaturze technicznej pracach charakterystyczne i potwierdzone na gruncie rozważań teoretycznych trendy, zarówno wzrostowe, jak i spadkowe, są odzwierciedlone w sposób poprawny, co ugruntowuje wiarygodność modelu i jego przydatność praktyczną dla odwzorowywania złożonych, nieliniowych korelacji wielowymiarowych typu „skład popiołu – IDT, HT i FT”.

Analizując i porównując różne podejścia modelowe przedstawione w dostępnej literaturze [95], związane z mniej lub bardziej trafnymi możliwościami uzyskania korelacji pomiędzy składem chemicznym popiołu a jego charakterystycznymi AFT, stwierdzono, że uzyskany model numeryczny SSN – jako odpowiednio skonstruowana, wytrenowana i pozytywnie przetestowana struktura sztucznej sieci neuronowej – ma możliwości obliczeniowe pozwalające na osiągnięcie porównywalnego pod względem statystycznym, a w niektórych przypadkach nawet lepszego jakościowo, przewidywania wartości AFT.

W tym miejscu należy zwrócić uwagę na fakt, że model neuronowy dzięki unikalnej, wielowarstwowej strukturze i nieliniowym funkcjom przejścia jest w stanie odwzorować bezpośrednio złożone relacje pomiędzy IDT, HT i FT a składem chemicznym pozostałości po procesie spalania – wyrażonym jako 12-elementowa kombinacja zidentyfikowanych analitycznie wartości stężeń poszczególnych tlenków i pierwiastków. Jest to tym samym bezpośrednia korelacja składu popiołu z wynikowymi, charakterystycznymi temperaturami jego potencjalnych przemian fazowych. Nie korzysta się tutaj z rozpowszechnionych w literaturze podejść pośrednich [95], opartych na wstępnym definiowaniu rozmaitych indeksów i znajdowaniu mniej lub bardziej złożonych, wtórnych korelacji pomiędzy samymi indeksami. Należy przypuszczać, że to ostatnie podejście może być związane z potencjalnym „rozpraszaniem” lub też z „maskowaniem” pewnych „pierwotnych”, bezpośrednich relacji pomiędzy surowymi danymi, co może obniżać dokładność prognozowania właściwości uzyskiwanych popiołów, a co ma duże znaczenie w trafnym przewidywaniu obszarów potencjalnych zastosowań ubocznych produktów spalania w różnych dziedzinach gospodarki. Można jednak zaobserwować inny trend, związany z uzyskiwaniem bardziej precyzyjnych modeli obliczeniowych, które są jednakże również bardziej wyspecjalizowane tylko w niektórych obszarach danych wejściowych. Modele takie z zasady są opracowywane dla wybranych, węższych podgrup danych, wykazujących wyraźne, charakterystyczne cechy, odróżniające te podgrupy od innych i tym samym są wyspecjalizowane w modelowaniu trendów charakterystycznych wyłącznie dla takiej specyficznej podgrupy. Tym samym uzyskując zwiększoną dokładność predykcji, jednocześnie traci się na zdolnościach uogólniających modelu, co znacznie ogranicza jego obszar potencjalnych zastosowań obliczeniowych, co może z kolei być istotne w przypadku konieczności możliwie trafnego przewidzenia IDT, HT i FT dla popiołu powstałego ze spalania niezidentyfikowanej uprzednio biomasy (tylko i wyłącznie na podstawie uzyskanego po spaleniu składu chemicznego ubocznych stałych produktów spalania).

Istotnym aspektem modelowania omawianego zagadnienia, ważnego z punktu widzenia przyszłych zastosowań popiołu, np. w elementach kompozytowych, gdzie właściwości fizykochemiczne każdego materiału muszą być możliwie dokładnie określone, w celu uzgodnienia optymalnych proporcji pomiędzy nimi dla ściśle określonego zastosowania, jest wspomniana już odmienność jakościowa biomasy w stosunku do materiałów pochodzenia węglowego. Potencjalnie inne kombinacje składników, proporcje

i stężenia związków obserwowane w popiołach pochodzących z procesów spalania biomasy sprawiają, że bezpośrednie stosowanie, prezentowanych w dostępnej literaturze, prostych modeli analitycznych, opartych na empirycznych korelacjach oraz wspomnianych wcześniej wskaźnikach, indeksach itp., ale opracowanych matematycznie na podstawie danych doświadczalnych związanych ze spalaniem innego paliwa – węgla różnego typu i jakości – mogą być potencjalnym źródłem różnych błędów prognozowania. Może to być związane przede wszystkim z innymi powiązaniem korelacyjnymi w zbiorze danych obejmujących węgle różnego typu, a nieco innymi w danych charakteryzujących procesy spalania energetycznego biomasy. Biorąc to pod uwagę, opracowane modele numeryczne SSN umożliwiające skuteczną predykcję wartości charakterystycznych temperatur przemian fazowych popiołu (IDT, HT i FT) pochodzącego ze spalania biomasy efektywnie wypełniają braki modelowe w tym zakresie i tym samym mogą stanowić przydatne narzędzie w pracach obliczeniowych i projektowych związanych z zagadnieniami Circular Economy oraz zaawansowanych technicznie zastosowaniach ubocznych produktów spalania odnawialnej biomasy. Mogą być także stosowane jako efektywny element systemów sterowania procesem i kontroli SCADA jako część odpowiedzialna za fragment równoległego przetwarzania danych pomiarowych w czasie rzeczywistym, zgodnie z założeniami Industry 4.0.

Warto również zwrócić uwagę na włączenie do zbioru danych uczących, walidujących i testujących modele sieciowe również pewnych danych charakteryzujących skład popiołu ze spalania biomasy z dodatkami nanostrukturalnymi (haloizyt) (wyniki prac badawczych związanych z tym zagadnieniem technologicznym, z unikalnymi danymi pomiarowymi wpływu haloizytu na różne aspekty procesu spalania biomasy [1, 32, 82, 99, 100, 111, 112], podsumowano w [97]). Stanowi to istotne rozszerzenie możliwości obliczeniowych i zdolności predykcyjnych opisywanych modeli numerycznych SSN.

Przedstawione podejście modelowe [82], wykorzystujące zasady sztucznej inteligencji w postaci narzędzia, jakim są sztuczne sieci neuronowe, może być praktycznie dowolnie rozszerzane, w zależności od dostępności wielu parametrów potencjalnie – pośrednio lub bezpośrednio – wpływających na wynikowe wartości charakterystycznych temperatur przemian fazowych popiołu pochodzącego ze spalania biomasy. W celu zwiększenia zakresu stosowania, jak też dokładności predykcji modelowej – w aspekcie możliwości interpolacyjnych i ekstrapolacyjnych struktur sztucznych sieci neuronowych – należy uwzględnić większą liczbę parametrów decydujących w złożony sposób o efekcie wynikowym danej kombinacji wejść modelu. Zastosowanie w tym aspekcie techniki obliczeniowej opartej na sztucznych sieciach neuronowych umożliwia rozpoczęcie opracowania struktury modelowej danego zagadnienia technicznego, bez konieczności uprzedniego sformułowania układu równań, opisujących szczegółowo omawiane zagadnienia. Nie jest konieczne również określenie typu poszczególnych zależności, co jest zwykle niezbędne w podejściach empirycznych. Niemniej pewna podstawowa wiedza dotycząca podstaw fizykochemicznych, termodynamicznych lub kinetycznych omawianych zagadnień

jest niezbędna z uwagi na racjonalny, wstępny dobór parametrów potencjalnie mających jakiś wpływ na obserwowane efekty końcowe. W omawianym przypadku uwaga powinna być zwrócona na ewentualne uzupełnienie zestawu wejść sieci o liczne parametry oddające w sposób ilościowy i jakościowy bardziej szczegółowe przybliżenie całokształtu jednoczesnych zjawisk transportowych masy (dyfuzja/konwekcja) i energii cieplnej (przewodnictwo/konwekcja/promieniowanie), przebiegających w tym ogólnie zdefiniowanym, heterogenicznym układzie reagującym. Wartości tych parametrów (w złożony sposób) będą w pewnym stopniu charakteryzowały środowisko reakcji chemicznych, od których już bezpośrednio zależą ich selektywność, wydajność, równowagi, uwarunkowania kinetyczne konwersji, szybkość i efekty przemian fazowych w układzie.

Niniejszy rozdział przedstawia fragment pracy badawczej wykonanej w ramach Projektu FNP UPS-PLUS. Cały opis badań oraz poszerzone wnioski przedstawiono w cytowanym w rozdziale artykule [82]: Sakiewicz P., Piotrowski K., Kalisz S.: Neural network prediction of parameters of biomass ashes, reused within the circular economy frame. *Renew. Energy*, 162, 2020, 743-753. DOI: 10.1016/j.renene.2020.08.088.

3.4.4. Sieciowy model predykcyjny oczyszczalni ścieków zintegrowanej z biogazownią – wielokryterialna optymalizacja procesu wytwarzania i jakości osadu pofermentacyjnego jako paliwa energetycznego w kierunku celowego wykorzystania popiołu jako UPS

Produkcja biogazu, zintegrowana technologicznie z procesami oczyszczania ścieków różnego pochodzenia, stanowi atrakcyjny przykład możliwości powiązania aspektów ochrony środowiska z jednoczesnym wytwarzaniem metanu – gazowego nośnika energii. Biorąc pod uwagę założenia strategii *Circular Economy*, bezpośrednio po uzyskaniu pierwszego, korzystnego efektu gospodarki obiegu zamkniętego, jakim jest produkcja metanu do rozwiązania nadal pozostaje problem techniczny możliwie efektywnej utylizacji i zagospodarowania stałych pozostałości fermentacji anaerobowej. Po wstępnym suszeniu konwekcyjnym redukującym stężenie wilgoci, pozostałości pofermentacyjne mogą być stosunkowo efektywnie stosowane jako paliwo energetyczne, a z kolei pozostałości stałe po spalaniu – jako uboczne produkty spalania UPS – mogą znaleźć finalne zastosowanie w różnych dziedzinach gospodarki, m.in. jako nośnik nawozów mineralnych (właściwości adsorpcyjne i spowolnionego uwalniania związanego z kontrolowaną desorpcją) lub też jako wypełniacz materiałów kompozytowych dla różnych zastosowań docelowych.

Właściwości fizykochemiczne popiołów powstających w tak zorganizowanym procesie spalania wynikać będą bezpośrednio ze składu chemicznego popiołów, ich skład zaś od składu chemicznego pozostałości pofermentacyjnych, a sam proces spalania będzie częściowo uzależniony od zawartości wilgoci usuwanej w operacji jednostkowej suszenia

konwekcyjnego. Z kolei sam skład chemiczny pozostałości pofermentacyjnych będzie uzależniony zarówno od składu chemicznego ścieków poddawanych oczyszczaniu i będących surowcem (w szczególności jako osad po procesach oczyszczania) w komorach fermentacji metanowej, jak i licznych kombinacji ustawień procesu technologicznego zintegrowanego oczyszczania ścieków i fermentacji metanowej, które bezpośrednio wpływają na efektywność produkcji biogazu, co ma odzwierciedlenie w składzie chemicznym i morfologii struktury tychże pozostałości pofermentacyjnych.

Efektywne sterowanie procesem fermentacji anaerobowej zintegrowanym z oczyszczaniem ścieków jest więc pierwszym, podstawowym elementem kontroli tego ciągu technologicznego, już na wstępie warunkującym jakość i skład pozostałości stałych fermentacji metanowej. W związku z tym ten złożony proces technologiczny został poddany analizie z zastosowaniem specjalnie przygotowanego do tego celu modelu numerycznego, opartego na technice obliczeniowej sztucznych sieci neuronowych.

Na podstawie dostępnych doniesień literaturowych można zauważyć kilka zasadniczych trendów w zastosowaniu SSN w modelowaniu różnych procesów związanych z produkcją biogazu. Najczęściej SSN są stosowane dla predykcji zdolności produkcyjnych biogazu (warunkujących ekonomicznie uzasadnione zastosowanie bioreaktora), biorąc pod uwagę czynniki konstrukcyjne (m.in. uwarunkowania geometryczne elementów wyposażenia, bioreaktor UASB), eksploatacji technologicznej, łącznie z zagadnieniami związanymi z działalnością metaboliczną mikroorganizmów, problematyką sterowania [113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120]. Samo modelowanie neuronowe (ewentualnie z zastosowaniem algorytmów genetycznych dla optymalizacji globalnej) i usprawnianie procesu fermentacji lub bardziej złożonej procesowo współfermentacji beztlenowej jest celem osobnych, niezależnych badań, opisanych w [121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129]. Zauważyć można także stosunkowo dużo niezależnych prac studialnych, dotyczących tylko wybranych aspektów technologii biogazowej, jak na przykład przewidywanie stężenia związków śladowych w biogazie [130], predykcję przebiegów kinetycznych w reaktorze okresowym dla zróżnicowanych substratów lignocelulozowych [131], wydajność biogazu [132, 133, 134], lub tylko frakcji metanowej [135, 136, 137, 138, 139, 140] dla różnych warunków eksploatacyjnych, przewidywanie składu odcieku [141, 142].

Oczyszczanie ścieków połączone z produkcją biogazu, z uwagi na możliwości techniczne, staje się coraz bardziej popularną opcją technologii biogazowej. Z uwagi na złożoność różnych oddziaływań w środowisku procesowym opracowanie klasycznymi metodami bilansowo-regresyjnymi modelu tego typu układu technologicznego jest znacznie utrudnione z powodu konieczności indywidualnej identyfikacji i opisu matematycznego każdej z relacji pomiędzy zmiennymi procesowymi a poszczególnym efektem ich działania. Biorąc to pod uwagę, uzasadnione staje się opracowanie numerycznego modelu pracy takiej instalacji z zastosowaniem techniki sztucznych sieci neuronowych. W literaturze przedstawione są opisy zastosowania techniki SSN w sterowaniu bioreaktorem hybrydowym używanym

w oczyszczaniu ścieków, zintegrowanym z wytwarzaniem biogazu [143], pracy reaktora UASB [144], możliwości wykorzystania w tych zintegrowanych procesach ścieków z procesów przetwórczych skrobi [145], ścieków farmaceutycznych zawierających antybiotyki β -laktamowe [146], ścieki z soków cytrusowych [147] i innych substancji organicznych [148]. Natomiast w pozycji [149] zostało przedstawione systematyczne podejście opracowania zintegrowanego modelu umożliwiającego predykcję i optymalizację biogazowni wprowadzanej celowo w strukturę technologiczną instalacji oczyszczania ścieków.

Niemniej przeprowadzone studia literaturowe [83, 112-177] pozwoliły jednocześnie stwierdzić, że brak jest dostępnych doniesień opisujących systematyczną, jednoczesną analizę różnych aspektów pracy instalacji wytwarzającej biogaz. W szczególności kluczowym czynnikiem analizy powinno być modelowanie efektu wypadkowego kombinacji różnych wartości poszczególnych parametrów pracy instalacji, poprzedzające kompleksową analizę ich wzajemnych połączeń i wynikających stąd interakcji procesowych. Zasadnicza część publikowanych badań ukierunkowuje się na identyfikację samego wpływu charakterystyki ścieków jako surowca. Analizy wpływu kombinacji wartości parametrów pracy instalacji wykonywane są raczej sporadycznie. Znalezione przykłady modelowania neuronowego tego zagadnienia reprezentują stosunkowo proste aspekty sterowania, uwzględniające w analizie tylko jeden lub dwa parametry pracy instalacji. Ponadto są one zwykle traktowane pojedynczo, czasami w połączeniu, najczęściej reprezentując m.in.: dopływ do oczyszczalni, różnie zdefiniowany czas retencji, szybkość przepływu osadu z osadnika do beztlenowej komory fermentacyjnej, czas mieszania, czas fermentacji lub też czas retencji osadu [171].

Na podstawie przeprowadzonych analiz uwarunkowań technologicznych obiektów przemysłowych można stwierdzić, że jednym z istotnych, zidentyfikowanych w praktyce, problemów technicznych może być racjonalny dobór kombinacji (wektora) wartości niezależnych parametrów pracy instalacji. Chodzi tu zasadniczo o tzw. nastawy sterowników, odpowiadające głównie za ustalenie wewnętrznej redystrybucji strumieni przepływów, recyrkulacji, pętli z odpowiednio dobranymi współczynnikami powrotu, warunkujących m.in. odpowiednie czasy retencji substratów i innych cieczy oraz zawiesin procesowych w obrębie instalacji. Przez odpowiedni dobór wartości z tej grupy parametrów technologicznych można w pewnym zakresie zwiększać produkcję biogazu, maksymalizując (tym samym optymalizując) ją dla każdej narzuconej kombinacji parametrów fizykochemicznych ścieków.

Należy w tym miejscu zwrócić uwagę, że dla celów praktycznych sterowania układem technologicznym jest to główne, a właściwie jedyne realne narzędzie wpływu na zwiększenie efektywności fermentacji beztlenowej. Problem optymalnych ustawień parametrów przepływowych oczyszczalni zintegrowanej z biogazownią został tym samym głównym nurtem prezentowanych w tym rozdziale badań modelowych [177] z zastosowaniem techniki obliczeniowej sztucznych sieci neuronowych. Należy podkreślić, że badania te są pierwszym przedstawionym w literaturze systematycznym i całościowym podejściem do modelowania

tego typu obiektów technologicznych, biorącym pod uwagę, w jednoczesnej analizie wielowymiarowej, zarówno charakterystykę ścieków, jak i wpływ możliwie najszerszej kombinacji parametrów eksploatacyjnych (ustawienia przepływów) oczyszczalni – biogazowni.

Dostępne dane numeryczne opisujące rzeczywisty obiekt w skali przemysłowej [177] można umownie podzielić na dwie odmienne grupy technologiczne. Pierwsza reprezentowała jakość oczyszczanych ścieków na wejściu do instalacji (wartości narzucone zewnętrznie, w pewnym sensie reprezentujące ograniczenia technologiczne procesu) i obejmowała pięć wskaźników liczbowych ją charakteryzujących: stężenie fosforu ogólnego (P_g), ChZT, BZT₅, stężenie azotu ogólnego (N_g) oraz stężenie TSS. Druga grupa była natomiast związana ze zmiennymi parametrami eksploatacyjnymi instalacji technologicznej jako zmiennymi sterującymi (objętościowe natężenie dopływu ścieków, przepływu osadu recyrkulowanego, przepływu osadu surowego do SCFC, przepływu osadu zagęszczonego do SCFC, przepływu cieczy nadosadowej do recyrkulacji, przepływu osadu do zagęszczacza i przepływu osadu do prasy filtracyjnej). Wydajność instalacji technologicznej (O) była przedstawiona jako wydajność produkcji biogazu.

Dane numeryczne były pozyskiwane w sposób automatyczny każdego dnia, obejmując tym samym pełny 3-letni okres ciągłej pracy instalacji technologicznej (było to łącznie 1096 zestawów danych zarchiwizowanych przez system automatyki przemysłowej SCADA [177]). Niemniej weryfikacja kompletności uzyskanej bazy danych spowodowała wyodrębnienie 210 kompletnych (tzn. dla pełnych 12 wejść) zestawów, które stanowiły podstawę do zbudowania i weryfikacji modelu neuronowego procesu zintegrowanego.

Należy podkreślić, że zasadniczą ideą przeprowadzonych testów symulacyjnych z zastosowaniem modelowania neuronowego była identyfikacja hierarchii ważności wszystkich rozpatrywanych, 12 zmiennych wejściowych sieci oraz predykcja funkcjonowania złożonego procesu zintegrowanego (oczyszczanie ścieków – produkcja biogazu) dla różnych kombinacji dwu grup zasadniczych parametrów wejściowych układu – parametrów technologicznych rozpatrywanych jako zmienne sterujące i umożliwiające uzyskanie realnego wpływu (uwzględniając istniejące ograniczenia) na pracę układu, jak też narzuconych „zewnętrznie” parametrów jakościowych oczyszczanych ścieków, w tym kontekście rozpatrywanych jedynie jako pewnego rodzaju kombinacja wartości stałych bez możliwości żadnego wpływu na ich wartości – ograniczenia technologiczne.

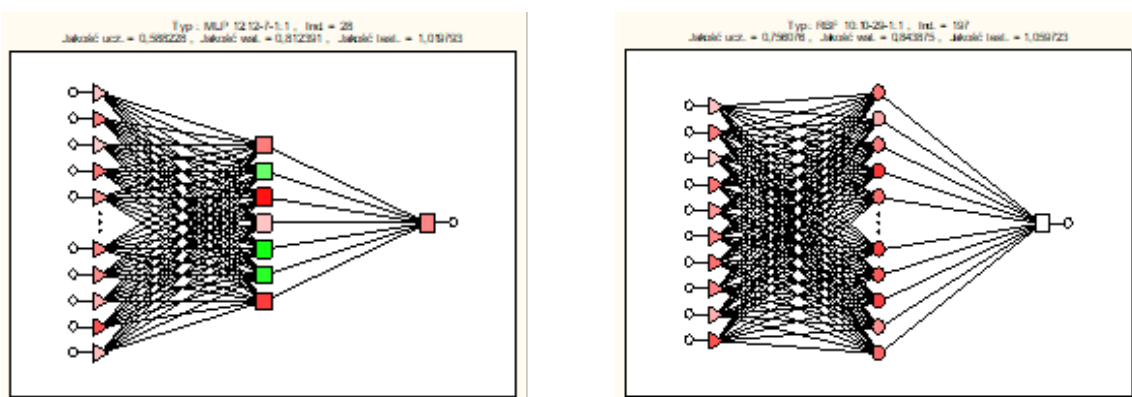
Obliczenia związane z przygotowaniem roboczych konfiguracji sztucznych sieci neuronowych, ich uczeniem, walidacją i testowaniem przeprowadzono, stosując oprogramowanie *STATISTICA 7.1 NEURAL NETWORKS*. Będące do dyspozycji 210 zestawów pełnych danych, zostało w sposób losowy podzielonych na podzbiory uczący (50%), walidacyjny (25%) i testowy (25%).

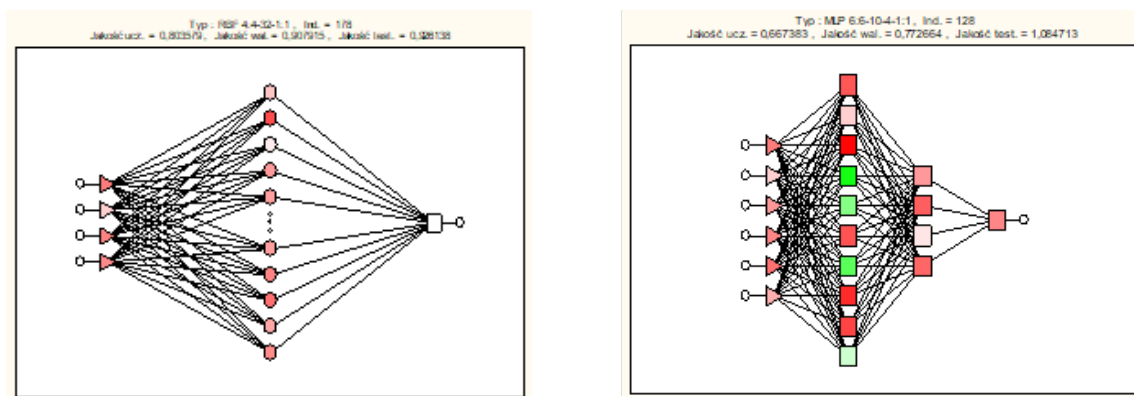
Podczas opracowywania modelu sieciowego złożonego układu technologicznego biogazowni zintegrowanej z oczyszczalnią ścieków wzięto pod uwagę różne typy i struktury

SSN [177]. Testowaniu statystycznemu podlegały struktury SSN z jednym, pojedynczym neuronem wyjściowym (reprezentującym, zgodnie ze strukturą danych, pojedynczy efekt pracy instalacji – produkcję biogazu) oraz zarówno stałymi (12), jak i celowo zmienianymi ilościowo (od 12 do 2) wejściami, reprezentującymi zróżnicowane czynniki, potencjalnie wpływające na całościową wydajność technologiczną produkcji biogazu.

W ramach pierwszej serii obliczeń – treningu różnych topologii sieciowych – uwzględniono wszystkie 12 parametrów wejściowych, tym samym ustalając stałą liczbę wejść (12) sieci neuronowej. Podczas prób zweryfikowano przydatność różnych typów sieci, obejmujących: sieć liniową, perceptron wielowarstwowy (MLP), sieć o radialnych funkcjach bazowych (RBF) i sieć neuronową realizującą regresję uogólnioną (GRNN). Struktury sieciowe zostały uczone stosując dostępne w programie algorytmy treningowe: propagacji wstecznej błędu (BP), *conjugate gradients* (CG), *K-means* (KM), *K-nearest neighbours* (KN), *pseudoinversion* (PI), *subsamples* (SS). Stosunkowo proste konfiguracje sieci liniowych trenowano z zastosowaniem algorytmu PI. Modele numeryczne reprezentowane przez struktury MLP, najczęściej spotykane w obliczeniach neuronowych, trenowano w różny sposób zarówno stosując wyłącznie algorytm BP, jak i sekwencyjny trening hybrydowy wynikający z integracji dwóch odmiennych algorytmicznie procedur, rozpoczynający się od startowych, wstępnych 100 iteracji BP, po których bezpośrednio następowała kontynuacja treningu sieci z wykorzystaniem bardziej zaawansowanego algorytmu CG (od 22 do 112 iteracji). Struktury sieciowe typu RBF zostały trenowane z zastosowaniem kombinacji algorytmów dedykowanych dla nich – KM, KN oraz PI. Natomiast w przypadku obliczeń roboczych w zakresie stosowania sieci neuronowych typu GRNN używany był wyłącznie algorytm SS [177].

Przykładowe badane konfiguracje sztucznych sieci neuronowych przedstawiono na rys. 3.24.





Rys. 3.24. Przykładowe badane konfiguracje sztucznych sieci neuronowych
 Fig. 3.24. Examples of tested configurations of artificial neural networks

Ważną informacją technologiczną (m.in. dla ustalenia priorytetów w projektowaniu systemów automatycznej kontroli procesu, zgodnie z założeniami *Industry 4.0*), pochodzącą z opracowanego modelu neuronowego [177], jest uszeregowanie względem ważności zmiennych wejściowych wpływających na analizowany efekt – wydajność biogazu. Analizy wrażliwości wykazały, że najważniejszym parametrem, mającym zdecydowany wpływ na wydajność procesu produkcji biogazu, był strumień recykulowanego osadu, dla którego parametr, tzw. wskaźnik wzrostu błędu, osiągał poziom 1,4566. Nieco mniej ważne dla kontroli procesu, jakkolwiek prawie tak samo mocno wpływające na wydajność produkcji biogazu, były dwa przepływy wewnętrzne instalacji, reprezentujące odpowiednio przepływ osadów surowych do SCFC oraz przepływ osadów do zagęszczacza technologicznego. W tych przypadkach można stwierdzić, że oba parametry mają praktycznie jednakowy wpływ na efektywność pracy instalacji, biorąc pod uwagę praktycznie jednakowe wskaźniki przyrostu błędu, wynoszące 1,3040 i 1,2999. Nieco mniej ważnymi parametrami dla produkcji biogazu w tej zintegrowanej instalacji okazały się być recykulowany przepływ sklarowanej wody nadosadowej (wskaźnik wzrostu błędu 1,2478), dopływ skoncentrowanego osadu do SCFC (1,1003) i dopływ osadu do prasy filtracyjnej (1,0831). Przedstawionych (we właściwej kolejności – zgodnie ze zidentyfikowaną przez model sieciowy hierarchią ważności technologicznej względem modelowanej zintegrowanej instalacji) sześć najważniejszych parametrów wykazuje największy realny wpływ na wydajność instalacji mierzoną produkcją biogazu. Wpływając na efektywność procesu, wpływają także (w złożony sposób) na ilość i jakość pozostałości stałych, a więc pośrednio na ich wartość energetyczną (spalanie) i skład po procesie spalania, warunkując tym samym możliwości zastosowania ubocznych produktów spalania (UPS) w formie popiołów w różnych dziedzinach gospodarki. Pozostałe parametry uwzględniane w modelu neuronowym, reprezentujące rangi 7-12, okazały się mieć znacznie niższy wpływ na wydajność procesu fermentacji metanowej w tego typu zintegrowanym, nowoczesnym układzie technologicznym. Analiza modelem sieciowym danych dotyczących uwarunkowań funkcjonowania rzeczywistego obiektu w skali przemysłowej wykazała, że niewielki wpływ na ten proces mają: TSS, ChZT, objętościowe

natężenie dopływu ścieków, stężenie azotu ogólnego N_g , BZT₅, stężenie fosforu ogólnego P_g (wskaźniki przyrostu błędu w zakresie 1,0690-1,0008).

Na podstawie przeprowadzonych prac studialnych [177] z zastosowaniem modelu sieciowego można sformułować istotny wniosek. Głównymi czynnikami warunkującymi wydajność procesu produkcji biogazu były zasadniczo ustawienia parametrów kontrolnych, od których zależały wewnętrzne warunki przepływu i akumulacji w układzie technologicznym. Te właśnie zmienne reprezentują parametry sterowania procesem technologicznym oczyszczania ścieków zintegrowanego z produkcją biogazu. Wyraźnie wskazane jest, uwzględniając dane pomiarowe opisujące 3 lata działania instalacji technologicznej w skali przemysłowej, że właściwe ustawienie i regulacja wewnętrznych warunków przepływu/akumulacji w całości instalacji w sposób efektywny mogą zwiększyć produkcję biogazu. Traktowane jako ograniczenia technologiczne wskaźniki jakościowe „surowych” ścieków wykazują znacznie niższy wpływ na produkcję biogazu w instalacji. Tym samym na podstawie modelu sieciowego zidentyfikowano, że zasadniczy wpływ na wydajność biogazu będzie miał odpowiednio obliczony i zaprojektowany (m.in. z zastosowaniem prezentowanego modelu sieciowego) system redystrybucji przepływu w całościowej strukturze zintegrowanej instalacji produkcji biogazu. Odpowiednie, zoptymalizowane wartości przepływów mają potencjalnie decydujący wpływ zarówno na procesy związane z separacją, jak i na rozkład czasu przebywania substratów w pracującym bioreaktorze do produkcji biogazu (warunkowany wymaganiami kinetyki fermentacji anaerobowej).

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń symulacyjnych [177] pracy tego układu technologicznego dla różnych kombinacji zmiennych wejściowych (reprezentujących uwarunkowania eksploatacyjne instalacji) można poczynić pewne obserwacje. Ich interpretacja zarówno teoretyczna, jak i technologiczna wskazuje na prawidłową predykcję trendów jakościowych przez model sieciowy. Wyniki modelowania procesu wskazały wyraźnie, że wzrost stężenia w ściekach substratów mogących być przedmiotem biokonwersji do metanu jest korzystny dla zwiększenia produkcji biogazu, ale tylko do pewnego poziomu. Zbyt duże stężenie może tym samym powodować zauważalne, stopniowe zmniejszanie produkcji metanu w instalacji. Jest to tym samym problem optymalizacji pracy instalacji technologicznej. Wynikowe ekstrema są potwierdzeniem prawidłowego działania modelu, będącego w stanie odzwierciedlić zidentyfikowane w praktyce eksploatacyjnej i możliwe do wytłumaczenia oraz interpretacji teoretycznej charakterystyczne zachowanie się układu w zadanych warunkach działania. Jest to związane m.in. z określonymi wymaganiami i możliwościami metabolicznymi populacji mikroorganizmów. Tym samym wprowadzenie do układu biotechnologicznego nadmiarowej masy substratów procesu fermentacji beztlenowej, niemetalizowanej na bieżąco przez mikroorganizmy (zgodnie z uwarunkowaniami kinetycznymi i w dostępnych ramach czasowych, wynikających z kolei z układu przepływów ustalonego w instalacji technologicznej), może być związane z jej równoległą,

niekontrolowaną konwersją przez inne układy reakcyjne z potencjalną możliwością syntezy różnych niekorzystnych związków, wykazujących działanie inhibujące w stosunku do różnych faz procesu fermentacji metanowej. Tym samym dzięki zastosowaniu modelu numerycznego procesu opartego na sztucznej sieci neuronowej już podczas prac projektowych można dokonać odpowiednich obliczeń symulujących działanie układu technologicznego w zróżnicowanych warunkach eksploatacyjnych, co bezpośrednio się wiąże z określeniem warunków bezpiecznych, wpływających na ekonomiczną wydajność procesu. Tym samym możliwe jest zastosowanie sterowania predykcyjnego procesem zintegrowanym, względem wybranych strategii technologicznych, zgodnie z założeniami *Industry 4.0*.

Należy jeszcze raz podkreślić, że procedury badania metodami statystycznymi ważności parametrów wejściowych modelu neuronowego [177] pozwoliły stwierdzić, że najważniejszymi czynnikami wpływającymi na wielkość produkcji biogazu w instalacji zintegrowanej były konfiguracje strumieni przepływu w obrębie instalacji. Natomiast mniejsze znaczenie miały parametry określające liczbowo jakość ścieków (ChZT, BZT₅, TSS, N_g, P_g). Wynikają stąd nowe możliwości zwiększenia uzysku biogazu przez zastosowanie odpowiednio dobranego (za pomocą opracowanej sztucznej sieci neuronowej) rozkładu natężeń strumieni przepływów w strukturze układu technologicznego. Ma to bezpośrednie przełożenie technologiczne na zróżnicowane czasy przebywania różnych zawiesin i roztworów w odpowiednich sekcjach złożonego układu technologicznego, co w powiązaniu z uwarunkowaniami kinetycznymi procesu wpływa na intensyfikację produkcji biogazu z substratów ściekowych o różnym stopniu zagęszczenia. Niemniej należy zawsze pamiętać, że dopiero łączne uwzględnienie w analizie symulacyjnej wszystkich 12 parametrów wejściowych modelu neuronowego określi skuteczną strategię sterowania predykcyjnego procesem fermentacji anaerobowej, którą można zastosować w systemach kontroli procesu według ogólnych wytycznych *Industry 4.0*. Używanie w projektowaniu informacji pochodzących z modelowania procesu sztuczną siecią neuronową umożliwi bezpośrednio określenie zakresów parametrów eksploatacyjnych warunkujących możliwie maksymalną użyteczność aktywności metabolicznej bakterii.

Dane numeryczne dotyczące pracy reprezentatywnej dla omawianego zagadnienia instalacji technologicznej w 3-letnim okresie zebrane przez system SCADA i stanowiące podstawę procesu trenowania, walidacji oraz testowania modelu neuronowego [177] przedstawiają ogólnie obserwowane trendy jakościowe, jakie można zwykle zidentyfikować, analizując typowe zachowanie oczyszczalni ścieków komunalnych zintegrowanych z produkcją biogazu, bazujących na technologiach beztlenowej fermentacji osadów. Niemniej należy również pamiętać o innych czynnikach, które (w mniejszym lub większym stopniu) mogą wpłynąć na charakterystykę technologiczną podobnego obiektu pracującego w nieco odmiennym środowisku eksploatacyjnym, obejmującym m.in. lokalną zmienność składu ścieków komunalnych. Ilościowe zachowanie się modelowanego obiektu może być częściowo odmienne, co stwarza konieczność każdorazowej adaptacji już

wytrenowanej sztucznej sieci neuronowej do specyfiki lokalnego środowiska procesowego (wyrażonego dla zastosowań obliczeń neuronowych jedynie jako reprezentatywny zbiór danych numerycznych SCADA, odpowiadający i odzwierciedlający lokalne uwarunkowania procesowe). Należy jednak podkreślić, że sieć neuronowa nauczona na podstawie danych numerycznych, odniesionych do wartości jednostkowych kluczowego przepływu, działa jako wielowymiarowy aproksymator podający „intensywną” charakterystykę procesu. Jej rozszerzenie do charakterystyki „ekstensywnej” można uzyskać, biorąc pod uwagę m.in. równania bilansowe, odniesione do rzeczywistych przepływów w instalacji i sprzężone z modelem neuronowym. Należy jednak także uwzględnić pewne czynniki, m.in. proporcje pomiędzy różnymi parametrami, które w zależności od skali procesu mogą mieć odmienne wartości (tzw. czynnik skali procesu). Tym samym są one kluczowe dla poprawnej predykcji modelu numerycznego. Ich jednoznaczna identyfikacja jest dość utrudniona, z uwagi na wiele czynników je warunkujących, a ponadto wpływ różnych sprzężeń procesowych. Należy jednak pamiętać, że różne aspekty wpływu skali procesu są już „ukryte” w strukturze danych numerycznych opisujących pracę danej instalacji technologicznej w zdefiniowanych ramach czasowych i środowisku pracy. Tym samym poszerzenie obecnego modelu o inne zmienne, bezpośrednio związane ze skalą realizowanego na instalacji technologicznej procesu, a także dysponowanie pełnymi zbiorami danych opisujących pracę podobnych instalacji o wyraźnie różnych zdolnościach eksploatacyjnych, powinno zaowocować możliwością opracowania stopniowo coraz bardziej rozbudowanego modelu procesu, mogącego być już bez przeszkód stosowanego dla celów jego modelowania w różnych skalach.

Należy także pamiętać, że identyfikacja optymalnych warunków procesu (przy ścisłym sprecyzowaniu w każdym przypadku obranego kryterium optymalizacji) musi być wynikiem zastosowania bardziej złożonych algorytmicznie procedur optymalizacji globalnej (takie jak, przykładowo, symulowane wyżarzanie lub algorytmy genetyczne). Trzeba mieć również na uwadze, że podczas stosowania tego typu zaawansowanych algorytmów kombinacje wszystkich siedmiu dostępnych parametrów eksploatacyjnych instalacji, a także narzuconych zewnętrznie pięciu wskaźników jakości ścieków muszą być jednocześnie uwzględniane w domenie obliczeń optymalizacyjnych. Natomiast w ramach samej wielowymiarowej domeny obliczeniowej należy uwzględnić podzbiory będących do dyspozycji wartości, limitowanych przez ograniczenia eksploatacyjne i inżynierskie, technologiczne, ekonomiczne itp., wszystkich 12 parametrów (wliczając niemożliwe do zmian charakterystyki surowych ścieków).

Niniejszy rozdział przedstawia fragment pracy badawczej wykonanej w ramach Projektu FNP UPS-PLUS. Cały opis badań oraz poszerzone wnioski przedstawiono w cytowanym w rozdziale artykule [83]: Sakiewicz P., Piotrowski K., Ober J.P., Karwot J.: Innovative artificial neural network approach for integrated biogas – wastewater treatment system modelling: effect of plant operating parameters on process intensification. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 124, 2020, 1-14. DOI: 10.1016/j.rser.2020.109784.

3.4.5. Podsumowanie

Przedstawiono dwa przykłady [82, 83] zastosowania techniki obliczeniowo-modelowej opartej na sztucznych sieciach neuronowych do modelowania zjawisk i procesów mających istotne zastosowanie w zagospodarowaniu ubocznych produktów spalania UPS w ramach globalnej strategii zrównoważonego rozwoju oraz gospodarki obiegu zamkniętego Circular Economy.

Przykłady przedstawiają zastosowanie modelu SSN dla identyfikacji i modelowania złożonych zależności zarówno w określonym układzie fizykochemicznym (predykcja właściwości popiołów ze spalania biomasy o określonym/zadanim składzie chemicznym), jak i w złożonym układzie technologicznym, gdzie przez odpowiednią strategię sterowania tym układem jest możliwe zwiększenie wydajności produkcji biogazu z zamiarem skierowania pozostałości po fermentacji, po tak zoptymalizowanym procesie, do dalszej konwersji termicznej jako paliw lub domieszek dla paliw w procesach spalania z zamiarem późniejszego wykorzystania powstałych UPS-ów w następnych cyklach GOZ. Oba przykłady zastosowania SSN w modelowaniu procesów, mających związek z zagospodarowaniem ubocznych produktów spalania (UPS), wskazują na przydatność tej techniki w predykcji, sterowaniu, jak też w rozwiązywaniu złożonych zagadnień optymalizacyjnych związanych z jak najlepszym wykorzystaniem powstających w zróżnicowanych warunkach popiołów ze spalania różnego rodzaju paliw (biomasa, stałe pozostałości pofermentacyjne).

Z uwagi na możliwości równoległego przetwarzania danych w praktyce o dowolnym poziomie złożoności, o silnie nieliniowych charakterystykach, układy obliczeniowe oparte na elementach sztucznych sieci neuronowych mogą stanowić elementy strukturalne algorytmów predykcyjnych związanych z układami sterowania i analizy sygnałów z instalacji w czasie rzeczywistym, co ma znaczenie w nowoczesnych technologiach *Industry 4.0*.

Bibliografia

1. Gądek W.: Badania nad zastosowaniem haloizytu jako dodatku paliwowego do biomasy. Praca doktorska, 2019. Politechnika Śląska.
2. Urbanek B.: Zachowanie się substancji mineralnej paliw stałych w czasie spalania i współspalania. Praca doktorska, Politechnika Wroclawska, Wydział Mechaniczno-Energetyczny, 2017.
3. Clery D.S., Mason P.E., Rayner P.M.: The effects of an additive on the release of potassium in biomass combustion, *Fuel*, vol. 214, 2018, pp. 647-655.
4. Niu Y., Tan H., Hui S.: 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*, vol. 52, pp. 1-61, 2016.

5. Hardy T., Jakubiak T., Filipowski K.: Zapobieganie korozji chlorkowej w kotłach spalających biomasę za pomocą wtrysku SO₃, *13th International Conference on Boiler Technology*, Szczyrk 2018.
6. Shao Y., Wang J., Preto F., Zhu J.: Ash Deposition in Biomass Combustion or Co-Firing for Power/Heat Generation, *Energies*, tom 5, 2012, pp. 5171-5189.
7. Raask E.: Mineral impurities in coal combustion: behaviour, problems, and remedial measures, Washington: Hemisphere, London 1985.
8. Kordylewski W.K., Mościcki K.J., Witkowski K.J.: Lab-Scale investigations during combustion of agricultural residues and selected polish coals, *Chemical and Process Engineering*, tom 35, nr 2, 2014, pp. 249-262.
9. Sobieraj J.: Waloryzacja popiołów w celu ich dalszego wykorzystania w materiałach antropogenicznych. Praca doktorska, 2023. Politechnika Śląska.
10. Sobieraj J., Gądek W., Jagodzińska K., Kalisz S.: Investigations of optimal additive dose for Cl-rich biomasses. *Renewable Energy*, 2021, 163, 2008-2017.
11. Jensen P.D., Temmerman M., Westborg S.: Internal particle size distribution of biofuel pellets. *Fuel*, 2011, 90, 980-986.
12. Verhoest C., Ryckmans Y.: Industrial wood pellets report. Laborelec, PellCert, and Inteleger Energy Europe, 2012.
13. Garcia-Maraver 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.
14. 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.
15. Machines A.: Biopellet. DIN plus pellets or EN plus pellets.
16. Certification DIN plus for wood pellets, (2010).
17. EN ISO 17830 Solid biofuels – Particle size distribution of disintegrated pellets.
18. PN-EN ISO 18134-3:2015-11 - Biopaliwa stałe -- Oznaczanie zawartości wilgoci - Metoda suszarkowa - Część 3: Wilgoć w próbce do analizy ogólnej.
19. PN-EN ISO 17831-1:2015: Solid biofuels - Determination of mechanical durability of pellets and briquettes - Part 1: Pellets.
20. Wnorowska J.: Badania wybranych właściwości paliw w celu wypełnienia założeń gospodarki obiegu zamkniętego. Praca doktorska, 2023. Politechnika Śląska.
21. Wnorowska J., Tymoszek M., Kalisz S.: Struktura wewnętrzna peletów z addytywem oraz wpływ zawartości wilgoci przed procesem peletowania na produkt końcowy. Instal, 2018.
22. 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.

23. 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.
24. 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.
25. Kok M.V.: Temperature-controlled combustion and kinetics of different rank coal samples. *J Therm Anal Calorim*, 2005, 79, 175-180.
26. 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.
27. Wnorowska J., Ciukaj S., Kalisz S.: Thermogravimetric analysis of solid biofuels with additive under air atmosphere. *Energies*, 2021, 14.8, 2257.
28. Niu S., Chen M., Li Y., Xue F.: Evaluation on the oxy-fuel combustion behavior of dried sewage sludge. *Fuel*, 2016, 178, 129-138.
29. 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.
30. 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.
31. 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.
32. Wnorowska J., Gądek W., Kalisz S.: Statistical Model for Prediction of Ash Fusion Temperatures from Additive Doped Biomass. *Energies* 2020, 13, 6543. DOI:10.3390/en13246543.
33. Hernik B., Wnorowska J.: Numerical research on combustion processes and deposit formation on the deposition probe in the pulverized drop chamber. *Renewable Energy*, 2022.
34. Mroczek K., Kalisz S., Pronobis M., Sołtys J.: The effect of halloysite additive on operation of boilers firing agricultural biomass. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92.5, 845-855.
35. Wnorowska J., Sakiewicz P., Piotrowski K., Lis M., Kalisz S., Tymoszek M., Maier J., Płaza P.: High-temperature reactions and phase transformations of nanostructural aluminosilicate fuel additives with potassium chloride in biomass combustion. 14th International Conference on Boiler Technology ICBT, October 25-28, 2022, Szczyrk, Poland.

36. 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* 183, 2019, 854-868.
37. Kalisz S., Ciukaj S., Tymoszuć M., Kubiczek H.: Fouling and Its Mitigation in PC Boilers Co-Firing Forestry and Agricultural Biomass. *Heat Transf. Eng.* 2015, 36, 763-770.
38. Kalisz S., Ciukaj S., Mroczek K., Tymoszuć M., Wejkowski R., Pronobis M., Kubiczek H.: Full-Scale Study on Halloysite Fireside Additive in 230 t/h Pulverized Coal Utility Boiler. *Energy* 2015, 92, 33-39.
39. Szul M., Iluk T., Sobolewski A.: High-Temperature, Dry Scrubbing of Syngas with Use of Mineral Sorbents and Ceramic Rigid Filters. *Energies* 2020, 13, 1528.
40. Xue L., Liu T., Guo X., Zheng C.: Hg oxidation reaction mechanism on Fe₂O₃ with H₂S: Comparison between theory and experiments. *Proceedings of the Combustion Institute* 2015, Vol. 35, Issue 3.
41. Wejkowski R.: *Doskonalenie pierwotnych i wtórnych metod redukcji tlenków azotu.* Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2019.
42. Kuroпка J.: Denitrogenation of Flue Gases from Power and Heat Generation/Odazotowanie Spalin z Elektrociepłowni. *Ochr. Środowiska* 1999, 72, 23-24, (in Polish).
43. Wejkowski R., Kalisz S., Tymoszuć M., Ciukaj Sz., Maj I.: Full-Scale Investigation of Dry Sorbent Injection for NO_x Emission Control and Mercury Retention. *Energies* 2021, 14(22), 7787. <https://doi.org/10.3390/en14227787>.
44. Punjak W.A., Shadman F.: Aluminosilicate Sorbents for Control of Alkali Vapors during Coal Combustion and Gasification. *Energy Fuels* 1988, 2, 702-708.
45. Grieco E., Poggio A.: Simulation of the influence of flue gas cleaning system on the energetic efficiency of a waste-to-energy plant. *Applied Energy* 2009, 86, 1517-23. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2008.12.035>.
46. Thiel S., Thomé-Kozmiensky E., Winter F., Juchelkova D.: *Waste Management.* vol. 5 2015.
47. Walawska B., Szymanek A., Pajdak A., Nowak M.: Flue Gas Desulfurization by Mechanically and Thermally Activated Sodium Bicarbonate. *Polish Journal of Chemical Technology* 2014;16:56–62. <https://doi.org/10.2478/pjct-2014-0051>.
48. <https://www.ahperformance.com/markets/industrial/dry-sorbent-technology/> n.d.
49. Kong Y., Wood M.: Dry injection of sodium sorbents for air pollution control. *Solvair solutions/solvay chemicals, Inc. ENVIRONMENTAL Engineer* 2011.
50. Kim A.: The effect of alkalinity of Class F PC fly ash on metal release. *Fuel* 2006;85:1403–10. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.11.023>.

51. Andersson S., Blomqvist E.W., Bäfver L., Jones F., Davidsson K., Froitzheim J., et al.: Sulfur recirculation for increased electricity production in Waste-to-Energy plants. *Waste Management* 2014;34:67–78. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.09.002>.
52. Viklund P., Pettersson R., Hjörnhede A., Henderson P., Sjövall P.: Effect of sulphur containing additive on initial corrosion of superheater tubes in waste fired boiler. *Corrosion Engineering, Science and Technology* 2009, 44, 234–40. <https://doi.org/10.1179/174327809X419203>.
53. Antunes R.A., de Oliveira M.C.L.: Corrosion in biomass combustion: A materials selection analysis and its interaction with corrosion mechanisms and mitigation strategies. *Corrosion Science* 2013, 76, 6–26. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.07.013>.
54. Plaza P., Maier J., Maj I., Gądek W., Kalisz S.: Potassium and chlorine distributions in high temperature halloysite formed deposits. *E3S Web of Conferences* 2019, 82, 01011. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20198201011>.
55. 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.
56. Frandsen F.J.: Ash formation, deposition and corrosion when utilizing straw for heat and power production (Doctoral dissertation, DTU), 2010.
57. 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.
58. Kalisz S., Gądek W., Wnorowska J., Maj I., Ciukaj S., Płaza P., Mack A., Maier J.: Investigation of deposits formation in steam superheaters during combustion of halloysite doped biomass. In: 27th European Biomass Conference & Exhibition, Lisbon 2019.
59. Glass H.D.: High-temperature phases from kaolinite and halloysite. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 1954, 39, 193-207.
60. 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.
61. Piotrowski K., Piotrowski J., Schlesinger J.: Modelling of complex liquid-vapour equilibria in the urea synthesis process with the use of artificial neural network. *Chemical Engineering and Processing*, 42(4), 2003, 285-289.
62. Wiltowski T., Piotrowski K., Lorethova H., Stonawski L., Mondal K., Lalvani S.B.: Neural network approximation of iron oxide reduction proces. *Chemical Engineering and Processing*, 44(7), 2005, 775-783.
63. Piotrowski K., Wiltowski T., Mondal K., Stonawski L., Szymanski T., Dasgupta D.: Simultaneous influence of gas mixture composition and process temperature on $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$ reduction kinetics – neural network modeling. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 22(3), 2005, 419-432.

64. Piotrowski J., Piotrowski K., Lipowska B.: Neural network modelling of NaNO_2 inversion process kinetics. *Polish Journal of Chemical Technology*, 6(1), 2004, 37-41.
65. Piotrowski K., Wierzbowska B., Koralewska J., Matynia A.: Influence of methanol and ethanol on vitamin C crystallization temperature – neural network model. *Pol. J Chem. Technol.*, 8(4), 2006, 23-26.
66. Piotrowski K., Koralewska J., Wierzbowska B., Matynia A.: Kinetics of the continuous reaction crystallization of barium sulphate in $\text{BaCl}_2 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ system – neural network model. *Polish Journal of Chemical Technology*, 11(4), 2009, 13-19.
67. Piotrowski K., Hutnik N., Matynia A.: Effect of sulphate(VI) ions on CSD of struvite – neural network model of continuous reaction crystallization process in a DT MSMPR crystallizer. *Procedia Engineering*, 42, 2012, 573-584.
68. Piotrowski K., Matynia A., Hutnik N.: Gas-liquid jet pump crystallizer in phosphorus recycling technology – neural network model. *Procedia Environmental Sciences*, 18, 2013, 756–765.
69. Douma O.B., Boukhatem B., Ghrici M., Tagnit-Hamou A.: Prediction of properties of self-compacting concrete containing fly ash using artificial neural network. *Neural Comput. & Applic.* 28 (Suppl 1), 2017, S707-S718.
70. Najjigivi A., Khaloo A., Irajizad A., Rashid S.A.: An artificial neural networks model for predicting permeability properties of nano silica – rice husk ash ternary blended concrete. *International Journal of Concrete Structures and Materials* 7(3), 2013, 225-238.
71. Subaşı S.: Prediction of mechanical properties of cement containing class C fly ash by using artificial neural network and regression technique. *Scientific Research and Essay* 4(4), 2009, 289-297.
72. Karahan O., Tanyildizi H., Atis C.D.: An artificial neural network approach for prediction of long-term strength properties of steel fiber reinforced concrete containing fly ash. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 9(11), 2008, 1514-1523.
73. Kellouche Y., Boukhatem B., Ghrici M., Tagnit-Hamou A.: Exploring the major factors affecting fly-ash concrete carbonation using artificial neural network. *Neural Computations & Application*, 31(Suppl 2), 2019, S969-S988.
74. Bai J., Wild S., Ware J.A., Sabir B.B.: Using neural networks to predict workability of concrete incorporating metakaolin and fly ash. *Advances in Engineering Software*, 34, 2003, 663-669.
75. Gulec M., Gulbandilar E.: Determination of the lower calorific and ash values of the lignite coal by using artificial neural networks and multiple regression analysis. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, DOI: 10.5277/ppmp18149, 2018, 1-7.

76. Li G., Liu Z., Li J., Fang Y., Shan J., Guo S., Wang Z.: Modeling of ash agglomerating fluidized bed gasifier using back propagation neural network based on particle swarm optimization. *Applied Thermal Engineering*, 129, 2018, 1518-1526.
77. Siregar I., Niu Y., Mostaghimi P., Armstrong R.T.: Coal ash content estimation using fuzzy curves and ensemble neural networks for well log analysis. *International Journal of Coal Geology*, 181, 2017, 11-22.
78. S.D. Saravanan, M. Senthilkumar, Prediction of tribological behaviour of rice husk ash reinforced aluminum alloy matrix composites using artificial neural network, *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 56(1) (2015) 97-106.
79. Nazari A.: Artificial neural networks for prediction compressive strength of geopolymers with seeded waste ashes. *Neural Computing & Applications*, 23, 2013, 391-402.
80. Osowski S.: *Sieci neuronowe do przetwarzania informacji*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2000.
81. *STATISTICA Neural Networks – Guide Book – Introduction to Neural Networks*, StatSoft 2001.
82. Sakiewicz P., Piotrowski K., Kalisz S.: Neural network prediction of parameters of biomass ashes, reused within the circular economy frame. *Renew. Energy*, 162, 2020, 743-753. DOI: 10.1016/j.renene.2020.08.088.
83. Sakiewicz P., Piotrowski K., Ober J.P., Karwot J.: Innovative artificial neural network approach for integrated biogas – wastewater treatment system modelling: effect of plant operating parameters on process intensification. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 124, 2020, 1-14. DOI: 10.1016/j.rser.2020.109784.
84. Qin Y., Feng M., Zhao Z., Vassilev S.V., Feng J., Vassileva C.G., Li W.: Effect of biomass ash addition on coal ash fusion process under CO₂ atmosphere. *Fuel* 231, 2018, 417–426.
85. Sandhu R.K., Siddique R.: Influence of rice husk ash (RHA) on the properties of self-compacting concrete: A review. *Construction and Building Materials* 153, 2017, 751-764.
86. Zhou H., Ma W.: An experimental study on the effects of adding biomass ashes on ash sintering behavior of Zhundong coal. *Applied Thermal Engineering* 126, 2017, 689-701.
87. Voshell S., Mäkelä M., Dahl O.: A review of biomass ash properties towards treatment and recycling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 96, 2018, 479-486.
88. Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G.: An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel* 105, 2013, 40-76.
89. Reijnders L.: Disposal, uses and treatments of combustion ashes: a review. *Resources, Conservation and Recycling* 43, 2005, 313-336.

90. Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G.: An overview of the composition and application of biomass ash. Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges. *Fuel* 105, 2013, 19-39.
91. Roman M., Bobașu E., Selișteanu D.: Modelling of biomass combustion proces. *Energy Procedia* 6, 2011, 432-440.
92. Wang L., Skreiberg Ø., Becidan M., Li H.: Investigation of rye straw ash sintering characteristics and the effect of additives. *Applied Energy* 162, 2016, 1195-1204.
93. Ding L., Gong Y., Wang Y., Wang F., Yu G.: Characterisation of the morphological changes and interactions in char, slag and ash during CO₂ gasification of rice straw and lignite. *Applied Energy* 195, 2017, 713-724.
94. Wang L., Hustad J.E., Skreiberg Ø., Skjevraak G., Grønli M.: A critical review on additives to reduce ash related operation problems in biomass combustion applications. *Energy Procedia* 20, 2012, 20-29.
95. Garcia-Maraver A., Mata-Sanchez J., Carpio M., Perez-Jimenez J.A.: Critical review of predictive coefficients for biomass ash deposition tendency. *Journal of the Energy Institute*, 90, 2017, 214-228.
96. Rizvi T., Xing P., Pourkashanian M., Darvell L.I., Jones J.M., Nimmo W.: Prediction of biomass ash fusion behaviour by the use of detailed characterization methods coupled with thermodynamic analysis. *Fuel* 141, 2015, 275-284.
97. Report from BioEffGen Project “Advanced pretreatment and characterization of Biomass for Efficient Generation of heat and power” (BioEf-fGen) funded by The National Centre for Research and Development within Polish-German Sustainability Research Programme (STAIR).
98. Sakiewicz P., Cebula J., Piotrowski K., Nowosielski R., Wilk R., Nowicki M.: Application of micro- and nanostructural multifunctional halloysite-based sorbents from DUNINO deposit in selected biotechnological processes. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 69(2), 2015, 69-78.
99. Sakiewicz P., Nowosielski R., Pilarczyk W., Gołombek K., Lutyński M.: Selected properties of the halloysite as a component of Geosynthetic Clay Liners (GCL). *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 48(2), 2011, 177-191.
100. Sakiewicz P., Lutyński M., Sołtys J., Pytliński A.: Purification of halloysite by magnetic separation. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 52(2), 2016, 991-1001.
101. Reinmöller M., Schreiner M., Guhl S., Neuroth M., Meyer B.: Ash behavior of various fuels: The role of the intrinsic distribution of ash species. *Fuel* 253, 2019, 930-940.
102. Reinmöller M., Klinger M., Schreiner M., Gutte H.: Relationship between ash fusion temperatures of ashes from hard coal, brown coal, and biomass and mineral phases under different atmospheres: A combined FactSageTM computational and network theoretical approach. *Fuel* 151, 2015, 118-123.

103. Miao S., Jiang Q., Zhou H., Shi J., Cao Z.: Modeling and prediction of coal ash fusion temperature based on BP neural network. *MATEC Web of Conferences* 40, 2016, 05010, DOI: 10.1051/mateconf/20164005010.
104. Liu Y.P., Wu M.G., Qian J.X.: Predicting coal ash fusion temperature based on its chemical composition using ACO-BP neural network. *Thermochimica Acta* 454, 2007, 64-68.
105. Yin C., Luo Z., Ni M., Cen K.: Predicting coal ash fusion temperature with a back-propagation neural network model. *Fuel* 77(15), 1998, 1777-1782.
106. Liang W., Wang G., Ning X., Zhang J., Li Y., Jiang C., Zhang N.: Application of BP neural network to the prediction of coal ash melting characteristic temperature. *Fuel* 260, 2020, 116324.
107. Qian J., Jiang X., Wang F., Chi Y., Yan J.: Effect of fluorine and chlorine on slag melting characteristics: Experimental study and simulation by neural networks. *Thermochimica Acta*, 526, 2011, 29-34.
108. Sasi T., Mighani M., Örs E., Tawani R., Gräbner M.: Prediction of ash fusion behavior from coal ash composition for entrained-flow gasification. *Fuel Processing Technology* 176, 2018, 64-75.
109. Cheng J., Wang X., Si T., Zhou F., Zhou J., Cen K.: Ignition temperature and activation energy of power coal blends predicted with back-propagation neural network models. *Fuel* 173, 2016, 230-238.
110. Xiao H., Chen Y., Dou C., Ru Y., Cai L., Zhang C., Kang Z., Sun B.: Prediction of ash–deformation temperature based on Grey–Wolf algorithm and support–vector machine. *Fuel* 241, 2019, 304-310.
111. Gądek W.: Investigations on halloysite additive in biomass fuels (Badania nad zastosowaniem haloizytu jako dodatku paliwowego do biomasy, in Polish). PhD thesis, Silesian University of Technology, Gliwice 2019.
112. Mroczek K., Kalisz S., Pronobis M., Sołtys J.: The effect of halloysite additive on operation of boilers firing agricultural biomass. *Fuel Processing Technology* 92, 2011, 845-855. DOI:10.1016/j.fuproc.2010.11.020.
113. Sathish S., Vivekanandan S.: Parametric optimization for floating drum anaerobic biogas digester using Response Surface Methodology and Artificial Neural Network. *Alexandria Eng J*, 2016, 55: 3297-3307.
114. Zhang L., Loh K.C., Wei Lim J., Zhang J.: Bioinformatics analysis of metagenomics data of biogas-producing microbial communities in anaerobic digesters: a review. *Renewable Energy Review* 2019, 100, 110-26.
115. Idris Oloko-Oba M., Ezekiel Taiwo A., Olalekan Ajala S., Ogbe Solomon B., Betiku E.: Performance evaluation of three different-shaped bio-digesters for biogas production and optimization by artificial neural network integrated with genetic algorithm. *Sustainable Energy Technol Assess*, 2018, 26, 116-24.

116. Yi-fan H., Chang-zhu Y., Jin-feng D., Wen-hong P., Jia-kuang Y.: Modeling of expanded granular sludge bed reactor using artificial neural network. *J Env Chem Eng* 2017, 5, 2142-50.
117. Dhussa A.K., Sambhi S.S., Kumar S., Kumar S., Kumar S.: Nonlinear Autoregressive Exogenous modeling of a large anaerobic digester producing biogas from cattle waste. *Biores Technol*, 2014, 170, 342-49.
118. Holubar P., Zani L., Hager M., Fröschl W., Radak Z., Braun R.: Start-up and recovery of a biogas-reactor using a hierarchical neural network-based control tool. *J Chem Technol Biotechnol*, 2003, 78, 847-54.
119. Kanat G., Saral A.: Estimation of biogas production rate in a thermophilic UASB reactor using artificial neural networks. *Environ Model Asses*, 2009, 14, 607-14.
120. Gaida D., Wolf C., Bongards M.: Feed control of anaerobic digestion processes for renewable energy production: a review. *Renew Sust Energy Rev*, 2017, 68, 869-75.
121. Jeong Kim M., Kyoo Yoo C.: Multi-objective controller for enhancing nutrient removal and biogas production in wastewater treatment plants. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2014, 45, 2537-48.
122. Abu Qdais H., Bani Hani K., Shatnawi N.: Modeling and optimization of biogas production from a waste digester using artificial neural network and genetic algorithm. *Res Cons Recycl*, 2010, 54, 359-63.
123. Olatunde Dahunsi S., Oranusi S., Enontiemonria Efeovbokhan V.: Cleaner energy for cleaner production: Modeling and optimization of biogas generation from Carica papayas (Pawpaw) fruit peels. *J Clean Prod*, 2017, 156, 19-29.
124. Gueguim Kana E.B., Oloke J.K., Lateef A., Adesiyun M.O.: Modeling and optimization of biogas production on saw dust and other co-substrates using artificial neural network and genetic algorithm. *Renew Energy*, 2012, 46, 276-81.
125. Kucharska K., Hołowacz I., Konopacka-Łyskawa D., Rybarczyk P., Kamiński M.: Key issues in modeling and optimization of lignocellulosic biomass fermentative conversion to gaseous biofuels. *Renew Energy*, 2018, 129, 384-408.
126. Jacob S., Banerjee R.: Modeling and optimization of anaerobic codigestion of potato waste and aquatic weed by response surface methodology and artificial neural network coupled genetic algorithm. *Biores Technol*, 2016, 214, 386-95.
127. Barik D., Murugan S.: An artificial neural network and genetic algorithm optimized model for biogas production from co-digestion of seed cake of karanja and cattle dung. *Waste Biom Valor*, 2015, 6, 1015-27.
128. Valim I.C., Fidalgo J.L.G., Rego A.S.C., Vilani C., Martins A.R.F.A., Santos B.F.: Neural network modeling to support an experimental study of the delignification process of sugarcane bagasse after alkaline hydrogen peroxide pre-treatment. *Biores Technol*, 2017, 243, 760-70.

129. Tufaner F., Avşar Y., Talha Gönüllü M.: Modeling of biogas production from cattle manure with co-digestion of different organic wastes using an artificial neural network. *Clean Techn Environ Policy*, 2017, 19, 2255-64.
130. Strik D.P.B.T.B., Domnanovich A.M., Zani L., Braun R., Holubar P.: Prediction of trace compounds in biogas from anaerobic digestion using the MATLAB Neural Network Toolbox. *Environ Model Soft*, 2005; 20, 803-10.
131. Das Ghatak M., Ghatak A.: Artificial neural network model to predict behavior of biogas production curve from mixed lignocellulosic co-substrates. *Fuel* 2018, 232, 178-89.
132. Dahunsi S.O., Oranusi S., Efeovbokhan V.E.: Optimization of pretreatment, process performance, mass and energy balance in the anaerobic digestion of *Arachis hypogaea* (Peanut) hull. *Energy Conv Manag*, 2017, 139, 260-75.
133. Najafi B., Faizollahzadeh Ardabili S.: Application of ANFIS, ANN, and logistic methods in estimating biogas production from spent mushroom compost (SMC). *Res Cons Rec*, 2018, 133, 169-78.
134. Beltramo T., Ranzan C., Hinrichs J., Hitzmann B.: Artificial neural network prediction of the biogas flow rate optimised with an ant colony algorithm. *Bios Eng* 2016, 143, 68-78.
135. Nair V.V., Dhar H., Kumar S., Kumar Thalla A., Mukherjee S., Wong J.W.C.: Artificial neural network based modeling to evaluate methane yield from biogas in a laboratory-scale anaerobic bioreactor. *Biores Technol.* 2016, 217, 90-9.
136. Ozkaya B., Demir A., Sinan Bilgili M.: Neural network prediction model for the methane fraction in biogas from field-scale landfill bioreactors. *Environ Model Soft*, 2007, 22, 815-22.
137. Dach J., Koszela K., Boniecki P., Zaborowicz M., Lewicki A., Czekala W., Skwarcz J., Qiao W., Piekarska-Boniecka H., Białobrzewski I.: The use of neural modelling to estimate the methane production from slurry fermentation processes. *Renew Sust Energy Rev*, 2016, 56, 603-10.
138. Xu F., Wang Z.W., Li Y.: Predicting the methane yield of lignocellulosic biomass in mesophilic solid-state anaerobic digestion based on feedstock characteristics and process parameters. *Biores Technol*, 2014, 173, 168-76.
139. Curcio S., Saraceno A., Calabrò V., Iorio G.: Neural and hybrid modeling: an alternative route to efficiently predict the behavior of biotechnological processes aimed at biofuels obtainment. *Sci World J*, 2014, 303858, 1-9.
140. Li H., Ke L., Chen Z., Feng G., Xia D., Wang Y., Zheng Y., Li Q.: Estimating the fates of C and N in various anaerobic codigestions of manure and lignocellulosic biomass based on artificial neural networks. *Energy Fuels* 2016, 30, 9490-501.

141. Alejo L., Atkinson J., Guzmán-Fierro V., Roeckel M.: Effluent composition prediction of a two-stage anaerobic digestion process: machine learning and stoichiometry techniques. *Env Sci Pol Res*, 2018, 25, 21149-63.
142. Erdirencelebi D., Yalpir S.: Adaptive network fuzzy inference system modeling for the input selection and prediction of anaerobic digestion effluent quality. *Appl Mat Model*, 2011, 35, 3821-32.
143. Waewsak C., Nopharatana A., Chaiprasert P.: Neural-fuzzy control system application for monitoring process response and control of anaerobic hybrid reactor in wastewater treatment and biogas production. *J Env Sci*, 2010, 22(12), 1883-90.
144. Antwi P., Li J., Opoku Boadi P., Meng J., Shi E., Deng K., Kwesi Bondinuba F.: Estimation of biogas and methane yields in an UASB treating potato starch processing wastewater with backpropagation artificial neural network. *Biores Technol*, 2017, 228, 106-15.
145. Antwi P., Li J., Meng J., Deng K., Koblah Quashie F., Li J., Opoku Boadi P.: Feedforward neural network model estimating pollutant removal process within mesophilic upflow anaerobic sludge blanket bioreactor treating industrial starch processing wastewater. *Biores Technol*, 2018, 257, 102-12.
146. Huang B., Wang H.C., Cui D., Zhang B., Chen Z.B., Wang A.J.: Treatment of pharmaceutical wastewater containing β -lactams antibiotics by a pilot-scale anaerobic membrane bioreactor (AnMBR). *Chem Eng J*, 2018, 341, 238-47.
147. Elnekave M., Ozden Celik S., Tatlier M., Tufekci N.: Artificial neural network predictions of up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor performance in the treatment of citrus juice wastewater. *Pol J Env Stud*, 2012, 21(1), 49-56.
148. Kumar Behera S., Kumar Meher S., Park H.S.: Artificial neural network model for predicting methane percentage in biogas recovered from a landfill upon injection of liquid organic waste. *Clean Techn Environ Policy*, 2015, 17, 443-53.
149. Akbaş H., Bilgen B., Melih Turhan A.: An integrated prediction and optimization model of biogas production system at a wastewater treatment facility. *Biores Technol*, 2015, 196, 566-76.
150. Makisha N., Semenova D.: Production of biogas at wastewater treatment plants and its further application. *MATEC Web of Conf*, 2018, 144, 04016.
151. Bodík I., Sedláček S., Kubaská M., Hutňan M.: Biogas production in municipal wastewater treatment plants – current status in EU with a focus on the Slovak Republic. *Chem Biochem Eng Q*, 2011, 25(3), 335-40.
152. Mirmasoumi S., Ebrahimi S., Khoshbakhti Saray R.: Enhancement of biogas production from sewage sludge in a wastewater treatment plant: Evaluation of pretreatment techniques and co-digestion under mesophilic and thermophilic conditions. *Energy* 2018, 157, 707-17.

153. Martí-Herrero J., Alvarez R., Flores T.: Evaluation of the low technology tubular digesters in the production of biogas from slaughterhouse wastewater treatment. *J Clean Prod*, 2018, 199, 633-42.
154. Eeckhaut M.: Meat processing: green energy from wastewater. *Filt Sep*, 2012, 5/6, 44-5.
155. Motunrayo Enitan A., Adeyemo J., Mahomed Swalaha F., Bux F.: Anaerobic digestion model to enhance treatment of brewery wastewater for biogas production using UASB reactor. *Environ Model Asses*, 2015, 20, 673-85.
156. Maragkaki A.E., Fountoulakis M., Gypakis A., Kyriakou A., Lasaridi K., Manios T.: Pilot-scale anaerobic co-digestion of sewage sludge with agro-industrial by-products for increased biogas production of existing digesters at wastewater treatment plants. *Waste Man*, 2017, 59, 362-70.
157. Maragkaki A.E., Vasileiadis I., Fountoulakis M., Kyriakou A., Lasaridi K., Manios T.: Improving biogas production from anaerobic co-digestion of sewage sludge with a thermal dried mixture of food waste, cheese whey and olive mill wastewater. *Waste Man*, 2018, 71, 644-51.
158. Hagos K., Zong J., Li D., Liu C., Lu X.: Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives. *Ren Sust Energy Rev*, 2017, 76, 1485-96.
159. Budyh Gorzna M., Smoczynski M., Oleskowicz Popiel P.: Enhancement of biogas production at the municipal wastewater treatment plant by co-digestion with poultry industry waste. *Appl Energy*, 2016, 161, 387-94.
160. Shen Y., Linville J.L., Urgun Demirtas M., Mintz M.M., Snyder S.W.: An overview of biogas production and utilization at full-scale wastewater treatment plants (WWTPs) in the United States: challenges and opportunities towards energy-neutral WWTPs. *Ren Sust Energy Rev*, 2015, 50, 346-62.
161. Rennuit C., Mi Triolo J., Eriksen S., Jimenez J., Carrère H., Hafner S.D.: Comparison of pre and inter stage aerobic treatment of wastewater sludge: effects on biogas production and COD removal. *Biores Technol*, 2018, 247, 332-9.
162. Agamuthu P.: Specific biogas production and role of packing medium in the treatment of rubber thread manufacturing industry wastewater. *Bioproc Engng*, 1999, 21, 151-5.
163. Callegari A., Bolognesi S., Ceconet D., Capodaglio A.G.: Production technologies, current role, and future prospects of biofuels feedstocks: A state-of-the art review. *Crit Rev Env Sci Technol*, 2019, DOI: 10.1080/10643389.2019.1629801.
164. Jeong Y., Hermanowicz S.W., Park C.: Treatment of food waste recycling wastewater using anaerobic ceramic membrane bioreactor for biogas production in mainstream treatment process of domestic wastewater. *Wat Res* 2017, 123, 86-95.

165. Fernando Bustillo-Lecompte C., Mehrvar M.: Treatment of actual slaughterhouse wastewater by combined anaerobic-aerobic processes for biogas generation and removal of organics and nutrients: An optimization study towards a cleaner production in the meat processing industry. *J Clean Prod*, 2017, 141, 278-89.
166. Yazdani M., Ebrahimi-Nik M., Heidari A., Hossein Abbaspour-Fard M.: Improvement of biogas production from slaughterhouse wastewater using biosynthesized iron nanoparticles from water treatment sludge. *Renew Energy*, 2019, 135, 496-501.
167. Hlavínek P., Stříteský L., Pešoutová R., Houdková L.: Biogas production from algal biomass from municipal wastewater treatment. *Wast Biom Valor*, 2016, 7, 747-52.
168. Sewsynker-Sukai Y., Faloye F., Bosco Gueguim Kana E.: Artificial neural networks: an efficient tool for modelling and optimization of biofuel production (a mini review). *Biot Biot Equip*, 2017, 31(2), 221-35.
169. Nguyen D., Gadhamshetty V., Nitayavardhana S., Kumar Khanal S.: Automatic process control in anaerobic digestion technology: a critical review. *Biores Techn*, 2015, 193, 513-22.
170. Waewsak C., Nopharatana A., Chaiprasert P.: Neural-fuzzy control system application for monitoring process response and control of anaerobic hybrid reactor in wastewater treatment and biogas production. *J Env Sci*, 2010, 22(12), 1883-90.
171. Akbas H., Bilgen B., Melih Turhan A.: An integrated prediction and optimization model of biogas production system at a wastewater treatment facility. *Biores Techn*, 2015, 196, 566-76.
172. Hien S., Hansen J., Drewes J.E., Koch K.: BioTOOL – a readily and flexible biogas rate prediction tool for end-users. *Env Model Asses*, 2019, 24, 87-94.
173. Wang X., Bai X., Li Z., Zhou X., Cheng S., Sun J., Liu T.: Evaluation of artificial neural network models for online monitoring of alkalinity in anaerobic co-digestion system. *Biochem Eng J*, 2018, 140, 85-92.
174. Lewicki A., Bugała A., Piekarska-Boniecka H., Lewicka A., Boniecki P., Cieślik M.: Optimization of the selection process of the co-substrates for chicken manure fermentation using neural modeling. *MATEC Web of Conferences ICCBS*, 2016, 60, 04007.
175. Mehryar E., Ding W., Hemmat A., Hassan M., Talha Z., Kafashan J., Huang H.: Modeling and multiresponse optimization for anaerobic codigestion of oil refinery wastewater and chicken manure by using artificial neural network and the Taguchi method. *BioMed Res Int*, 2017, 2036737, 1-15.
176. Palaniswamy D., Ramesh G., Sivasankaran S., Kathiravan N.: Optimising biogas from food waste using a neural network model. *Proc Inst Civ Eng Munic Eng*, 2017, 170(ME4), 221-9.

177. Dahunsi S.O., Oranusi S., Owolabi J.B., Efeovbokhan V.E.: Mesophilic anaerobic co-digestion of poultry dropping and *Carica papaya* peels: Modelling and process parameter optimization study. *Biores Technol*, 2016, 216, 587-600.
178. Sakiewicz P., Piotrowski K., Ober J.P., Karwot J., Innovative artificial neural network approach for integrated biogas - wastewater treatment system modelling: effect of plant operating parameters on process intensification. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 124, 2020, 1-14. DOI: 10.1016/j.rser.2020.109784.

4. WALORYZACJA POPROCESOWA UPS

4.1. Kontrola mialkości UPS

Szymon Ciukaj, Jakub Sobieraj, Izabella Maj, Sylwester Kalisz

Jednym z podstawowych parametrów decydujących o jakości popiołów lotnych z kotłów energetycznych jest zawartość części palnych. Ilość niespalonego węgla w popiele lotnym z kotłów energetycznych jest istotna, nie tylko z uwagi na możliwość uzyskania bieżącej informacji o wielkości straty paleniskowej kotła, ale także ze względu na konieczność zachowania handlowej jakości popiołu.

Pomiar niespalonego węgla w popiołach lotnych odbieranych w urządzeniach odpylających spaliny jest jednym z istotnych parametrów optymalizacji procesu spalania i kontroli współspalania różnych rodzajów biomasy. Duża zmienność proporcji podawanego biopaliwa do kotła w stosunku do węgla powoduje częste występowanie dużych odchyłeń koncentracji tlenu i CO w spalinach z kotła od wartości optymalnej. Z jednej strony dąży się do utrzymywania stosunkowo wysokiej zawartości O₂ w spalinach, aby zminimalizować straty paleniskowe, a z drugiej zapewnienie jak najniższej zawartości O₂ w spalinach gwarantuje obniżenie straty wylotowej. Jednym z podstawowych mechanizmów optymalizacji procesu spalania jest optymalizowanie współczynnika nadmiaru powietrza w różnych strefach komory paleniskowej, co może przyczyniać się do generowania podwyższonych zawartości części palnych w popiele i żużlu. Kontrola zawartości części palnych w popiele lotnym pozwala na natychmiastowe stwierdzenie zakłóceń w procesie spalania, jego optymalizację oraz atestację jego jakości dla potrzeb budownictwa.

Przez dziesiątki lat popioły lotne traktowane były jako odpad i stanowiły poważny problem środowiskowy, bowiem stopień ich gospodarczego wykorzystania był niski, a większa ich część była lokowana na składowiskach. W pracy [1] przedstawiono, jak nastąpił w Polsce znaczny wzrost użytkowania tych odpadów. Równolegle krajowa energetyka próbowała zmienić wizerunek tych materiałów przez stosowanie w odniesieniu do nich terminu „uboczne produkty spalania” (UPS). Jednym z najważniejszych odpadów energetycznych stały się popioły lotne, powstające ze spalania węgla w paleniskach energetycznych, wychwytywane ze spalin metodą elektrostatyczną lub mechaniczną. Od lat podejmowane są próby wielokierunkowego zastosowania gospodarczego tych odpadów, przy czym jednym z głównych ich użytkowników jest przemysł materiałów budowlanych. Ze

względem na stosunkowo niski udział czystych popiołów lotnych w strukturze otrzymywanych odpadów energetycznych w Polsce, stopień ich gospodarczego wykorzystania w kraju jest wyjątkowo wysoki (96%) [1]. Niepodzielną rolę w tym zakresie odgrywa przemysł materiałów budowlanych, użytkujący obecnie ponad 55% [1] wytwarzanych popiołów lotnych. W tym świetle popioły lotne ze spalania węgla, szczególnie węgla kamiennych, jawią się w warunkach polskich jako pełnowartościowy surowiec mineralny dla przemysłu materiałów budowlanych, choć warunkowane jest to spełnieniem przez popioły wymagań w zakresie parametrów jakościowych surowców stosowanych do produkcji poszczególnych materiałów budowlanych (klinkier cementowy i cement, beton w tym komórkowy, kruszywa lekkie, ceramika budowlana).

Wymogi stawiane popiołom zawarte są w odpowiednich normach [2, 3], które określają m.in. maksymalną wartość strat prażenia. Współspalanie biomasy w kotłach energetycznych opalanych paliwem węglowym, gdzie popiół jest często wykorzystywany do produkcji materiałów budowlanych, wymaga znajomości wpływu współspalania biopaliw na jakość powstających popiołów lotnych. Będzie to tym bardziej ważne, jeśli udział współspalanej biomasy będzie się znacząco zwiększał, to poza udziałem części palnych następuje również pogorszenie składu chemicznego popiołów. Z węgla kamiennego z reguły uzyskuje się popioły, gdzie dominującym składnikiem są związki SiO_2 i Al_2O_3 (rodzaj „k” i „g” wg normy BN-79/6722-09 - tab. 4.1), a z węgla brunatnego oraz przy współspalaniu biomasy na ogół bogatsze w CaO (rodzaj „w”, tab. 4.1). Skład chemiczny popiołu uzyskiwanego w danej elektrowni jest bezpośrednią pochodną jakości spalanego węgla, a także ilości oraz rodzaju współspalanej biomasy. Popioły lotne z kotłów pyłowych i fluidalnych składają się głównie z glinokrzemianów (tab. 4.3), co w analizie tlenkowej przekłada się na wysokie udziały kwarcu SiO_2 , Al_2O_3 , a także hematytu Fe_2O_3 . Z kolei dla popiołów z kotłów fluidalnych, które w analizie tlenkowej wykazują wysokie zawartości CaO i SO_3 (siarczanów) stwierdza się obecność anhydrytu CaSO_4 , tlenku wapnia CaO , węglanu wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$, kalcytu CaCO_3 i portlandytu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [4]. Ze względu na niską temperaturę spalania brak w tych popiołach szkła oraz mullitu ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

Tabela 4.1

Rodzaje popiołów lotnych ze spalania węgla (wg normy BN-79/6722-09)

Rodzaj popiołu	Symbol	SiO_2 [%]	Al_2O_3 [%]	CaO [%]	SO_3 [%]
Krzemianowy	<i>k</i>	>40	<30	<10	<4
Glinowy	<i>g</i>	>40	>30	<10	<3
Wapniowy	<i>w</i>	>30	<30	>10	>3

W zależności od wielkości ziaren wyróżnia się sortymenty: popiół drobny (pozostałość na sicie $63 \mu\text{m}$ <30%), popiół średni (30-50%), popiół gruby (>50%). Cząstki popiołów są najczęściej kuliste, zwykle o średnicy w przedziale 1-100 μm [5].

Niektóre popioły ze spalania węgla kamiennego mogą zawierać pierwiastki promieniotwórcze w ilościach przekraczających graniczne wartości dla materiałów budowlanych. Możliwości zastosowania popiołu lotnego z węgla kamiennego zależą także (w dużym stopniu) od jego fizycznych właściwości. Szczególnie istotna jest duża powierzchnia właściwa, rzędu 2000-3000, a niekiedy nawet do 6000 m²/kg, przez co materiał ten charakteryzuje się dobrą aktywnością pucolanową (niekiedy są one nazywane sztuczną pucolaną). Reasumując, o dobrej jakości popiołów decydują przede wszystkim: mała zawartość węgla, wysoka zawartość fazy szklistej, niska zawartość alkaliów oraz wysoka powierzchnia właściwa [5].

Poniżej zaprezentowano wymogi normowe popiołów lotnych dla betonu.

Tabela 4.2

Rodzaje popiołów lotnych ze spalania węgla (wg normy BN-79/6722-09)

Właściwości	Wymagania [% masy]		
	Odmiana popiołu		
	Odmiana A	Odmiana B	Odmiana C
I. Chemiczne			
Straty prażenia	≤ 5	2 - 7	4 - 9
Zawartość Cl	≤ 0,1		
Zawartość siarczanów SO ₃	≤ 3,0		
Zawartość wolnego wapnia CaO	≤ 1,0% (2,5% - po zbadaniu stałości objętości)		
Zawartość reaktywnego tlenku wapnia CaO	≤ 10,0		
Zawartość reaktywnego tlenku krzemu SiO ₂	≥ 25,0		
Zawartość SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	≥ 70,0		
Całkowita zawartość alkaliów	≤ 5,0		
Zawartość MgO	≤ 4,0		
Zawartość P ₂ O ₅	≤ 0,01		
II. Fizyczne	Odmiana popiołu		
	Odmiana N	Odmiana S	
	≤ 40% masy	≤ 12% masy	
Miałkość (pozostałość na sicie 45µm)			
Wskaźnik aktywności pucolanowej	po 28 dniach ≥ 75% po 90 dniach ≥ 85%		
Gęstość (wartość deklarowana)	±200 kg/m ³		
Początek czasu wiązania zaczynu z 25% popiołu i 75% cementu CEMI42,5R	≤ 120 min		

4.1.1. Właściwości popiołów przy współspalaniu biomasy

Współspalanie biomasy z węglem często prowadzi do wzrostu zawartości części palnych w popiele ponad wartości dopuszczalne przez normę. Przeprowadzone badania nad wpływem współspalania biomasy pozwoliły na wyciągnięcie pewnych wniosków dotyczących zmiany jakości popiołu dla różnych rodzajów biomasy. Optymalizacja procesu spalania dla kotła, wykonana przy założeniu spalania samego węgla, nie będzie skuteczna w przypadku spalania zrębków drzewa, tak samo jak dla wzrostu udziału współspalania biomas typu AGRO.

Przyczyną takich zmian jest przede wszystkim zmiana podstawowych parametrów paliwa, takich jak wartość opałowa, gęstość, zawartość części lotnych czy popiołu. Trudno jednak oczekiwać, aby dla każdej zmiany paliwa przeprowadzać kolejne obliczenia związane z optymalizacją procesu spalania. Znaczący wpływ na proces spalania ma wilgotność paliwa – w przypadku węgla wynosi ona kilkanaście procent ($\leq 15\%$), podczas gdy dla świeżej biomasy może wynosić nawet kilkadziesiąt ($\leq 75\%$). Może to skutkować wydłużeniem procesu suszenia paliwa w komorze paleniskowej, opóźnieniem zapłonu, a tym samym wydłużeniem czasu potrzebnego na całkowite i zupełne spalanie. Efektem tego jest niewystarczający czas przebywania cząstek w komorze paleniskowej i wzrost zawartości części palnych w popiele. W przypadku technologii kotłowych, gdzie biomasa jest współmielona z węglem, pogarsza się także sam proces mielenia, przez co zwiększa się granulacja produkowanego przez młyny pyłu węglowego, podawanego do komory paleniskowej. Nie bez znaczenia pozostaje także różnica gęstości węgla i biomasy. W przypadku kiedy biomasa wprowadzana jest razem z węglem przez młyny do kotła, najpierw transportowana jest różnego rodzaju podajnikami taśmowymi. Transport taki nie jest bez wad i powoduje, iż we wszelkiego rodzaju przesypach na skutek różnicy gęstości, następuje rozwarstwienie paliwa węglowego i dużo lżejszego biomasowego. W efekcie, nawet wstępnie wymieszana biomasa z węglem w zasobnikach jest już rozwarstwiona i tak niejednorodne paliwo wdmuchiwane do komory paleniskowej powoduje zakłócenia w procesie spalania.

Poniżej (tab. 4.3) zaprezentowano zakres zmian w składzie chemicznym popiołów z węgla oraz otrzymany z różnych typów biomas.

Tabela 4.3

Zestawienie wyników analiz tlenkowych popiołów z węgla i biomas [6]

Składnik	Jednostka	Zakres zmian popiołu z węgla kamiennego	Zakres zmian popiołu z biomas
SiO ₂	%wag.	45,5-57,0	0,9-42,2
Fe ₂ O ₃	%wag.	3,6-5,0	0,2-0,9
Al ₂ O ₃	%wag.	14,1-34,0	0,2-2,4
CaO	%wag.	1,7-6,3	4,5-32,8
MgO	%wag.	0,8-3,4	2,3-15,5
K ₂ O	%wag.	1,2-3,8	8,2-39,5
Na ₂ O	%wag.	0,5-1,8	0,0-1,7
SO ₃	%wag.	0,2- 4,10	1,0-11,8
P ₂ O ₅	%wag.	0,5-1,2	3,3-37,6
TiO ₂	%wag.	0,8-1,3	0,0-0,1
Mn ₃ O ₄	%wag.	0,0-0,2	0,0-0,8
Części palne	% wag.	0,1- 5,0	2,0-11,0
Stosunek S/Cl	-	<<2,0	2,1-22,0 (*0,9)

* tylko dla słomy rzepakowej

Popioły lotne otrzymywane w polskich elektrowniach mają zróżnicowany skład chemiczny. W elektrowniach użytkujących węgiel kamienny uzyskiwane są z reguły popioły zasobne w SiO_2 i Al_2O_3 (rodzaj „k”). Popioły otrzymywane ze spalania węgla brunatnych oraz przy współspalaniu biomasy wykazują dużą zawartość CaO i SO_3 . Zdecydowana większość otrzymywanych obecnie w elektrowniach popiołów lotnych to popioły o podwyższonej zawartości alkaliów z uwagi na współspalaną biomasę.

4.1.2. Badania składu chemicznego popiołu lotnego

Głównymi składnikami popiołu z węgla kamiennego są SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 , natomiast dla biomasy, oprócz dużej ilości K_2O i SiO_2 , stwierdzono duże ilości CaO . Do badań wykorzystano suche popioły lotne spod elektrofiltru kotła pyłowego OP 650 dla różnych udziałów współspalanej biomasy.

Celem badań popiołów lotnych jest określenie wpływu dodatku biomasy na zmianę jego składu chemicznego. Takie badanie umożliwia określenie maksymalnego udziału współspalanej biomasy pod względem klasyfikacji popiołu z tytułu jego alkaliczności, a w dalszych badaniach pozwoli na sprawdzenie wpływu poszczególnych gatunków biomasy na stopień zmiany składu chemicznego popiołu lotnego. Badania takie zostały przedstawione już w [7], gdzie zilustrowano, jak poszczególne rodzaje biomasy wpływają na zmianę składu tlenkowego oraz stopień zanieczyszczenia powierzchni ogrzewanych kotła. Obliczenia zostały wykonane na podstawie współczynników spiekalności, na zasadzie addytywności i mogą się różnić od badań prowadzonych na prawdziwym obiekcie. Ewentualne różnice mogą być spowodowane chociażby wcześniejszym osadzaniem się popiołów na rurach powierzchni wymiany ciepła lub wcześniejszą kondensacją lotnych składników popiołu w obszarze powierzchni grodziowych, co zmienia skład popiołu lotnego uzyskiwanego spod elektrofiltra.

Do badania wybrano popioły zebrane spod elektrofiltrów dwóch kotłów OP-650 z frontową konfiguracją palników wirowych, przy czym jeden z kotłów zasilany był samym węglem, natomiast w drugim współspalano biomasę drzewną o udziale masowym 6%. Kotły pracowały w jednej elektrowni i były zasilane tym samym gatunkiem węgla, co pozwalało na dokładne określenie wpływu biomasy na jakość popiołu. Wyniki przeprowadzonej analizy tlenkowej próbek popiołów zaprezentowano w tab. 4.4 i 4.5.

Tabela 4.4

Skład tlenkowy popiołu z mieszanki paliwa (węgiel + 6% biomasa)

Oznaczenie	Symbol	Jednostka	Wartość oznaczona
Zawartość ditlenku krzemu	SiO ₂	%wag.	35,48
Zawartość tritlenku diglinu	Al ₂ O ₃	%wag.	21,17
Zawartość tritlenku diżelaza	Fe ₂ O ₃	%wag.	4,23
Zawartość tlenku wapnia	CaO	%wag.	19,70
Zawartość wolnego CaO	CaO	%wag.	10,56
Zawartość tlenku magnezu	MgO	%wag.	0,51
Zawartość tlenku dipotasu	K ₂ O	%wag.	-
Zawartość dekatlenku tetrafosforu	P ₄ O ₁₀	%wag.	0,63
Zawartość tritlenku siarki	SO ₃	%wag.	4,85
Zawartość tetratlenku trimanganu	Mn ₃ O ₄	%wag.	0,06
Zawartość ditlenku tytanu	TiO ₂	%wag.	1,07
Zawartość tlenku baru	BaO	%wag.	-
Zawartość tlenku strontu	SrO	%wag.	0,08
Zawartość tlenku disodu	Na ₂ O	%wag.	0,49
Zawartość tlenku dipotasu	K ₂ O	%wag.	2,98

Tabela 4.5

Skład tlenkowy popiołu z paliwa (węgiel)

Oznaczenie	Symbol	Jednostka	Wartość oznaczona
Zawartość ditlenku krzemu	SiO ₂	%wag.	34,16
Zawartość tri tlenku diglinu	Al ₂ O ₃	%wag.	19,95
Zawartość tri tlenku diżelaza	Fe ₂ O ₃	%wag.	4,35
Zawartość tlenku wapnia	CaO	%wag.	22,99
Zawartość wolnego CaO	CaO	%wag.	12,79
Zawartość tlenku magnezu	MgO	%wag.	0,35
Zawartość tlenku dipotasu	K ₂ O	%wag.	-
Zawartość dekatlenku tetrafosforu	P ₄ O ₁₀	%wag.	0,56
Zawartość tritlenku siarki	SO ₃	%wag.	6,62
Zawartość tetratlenku trimanganu	Mn ₃ O ₄	%wag.	0,05
Zawartość ditlenku tytanu	TiO ₂	%wag.	1,00
Zawartość tlenku baru	BaO	%wag.	-
Zawartość tlenku strontu	SrO	%wag.	0,07
Zawartość tlenku disodu	Na ₂ O	%wag.	0,44
Zawartość tlenku dipotasu	K ₂ O	%wag.	2,52

4.1.3. Badania mialkości popiołu lotnego

Popiół lotny to produkt powstający w procesie spalania węgla kamiennego w elektrowni. Ma postać mialkiego pyłu mineralnego w kolorze od jasno- do ciemnoszarego lub w jasnobrązowym. W przeważającej części składa się z tlenków krzemu, glinu i żelaza. Poza tym zawiera, tak samo jak naturalne skały, różnego rodzaju pierwiastki śladowe oraz wykazuje niewielki udział niespalonych części węgla kamiennego w postaci cząsteczek koksiku. Wskutek termicznej obróbki w komorze paleniskowej popiół lotny z węgla

kamiennego w obecności wapnia, w temperaturze pokojowej wchodzi w reakcje pucolanowe. Powstają przy tym, tak jak przy hydratacji cementu, mikroskopijnie małe, krystaliczne wapienno-krzemianowe i wapienno-glinianowe hydraty, które scalają się w twardą skałę. Pod względem składu chemicznego popiół lotny odpowiada znanym od ponad 2000 lat popiołom wulkanicznym i skałom, takim jak trass i pumeks.

W zastosowaniu popiołu lotnego z węgla kamiennego dużą rolę odgrywiają także jego właściwości fizyczne. Szkliste, w przeważającej większości kuliste cząsteczki mają średnicę między 0,5 a 200 μm . Przeciętna średnica ziarna leży pomiędzy 5 a 20 μm . Popioły lotne z węgla kamiennego wykazują gęstość właściwą ziarna od 2200 do 2500 kg/m^3 oraz gęstość objętościową od 800 do 1100 kg/m^3 [8]. Jedną z podstawowych własności fizycznych jest jego mialkość, definiowana jako pozostałość na sicie $R_{0,09}$, która może być ustalana indywidualnie dla każdej z elektrowni – tab. 4.6.

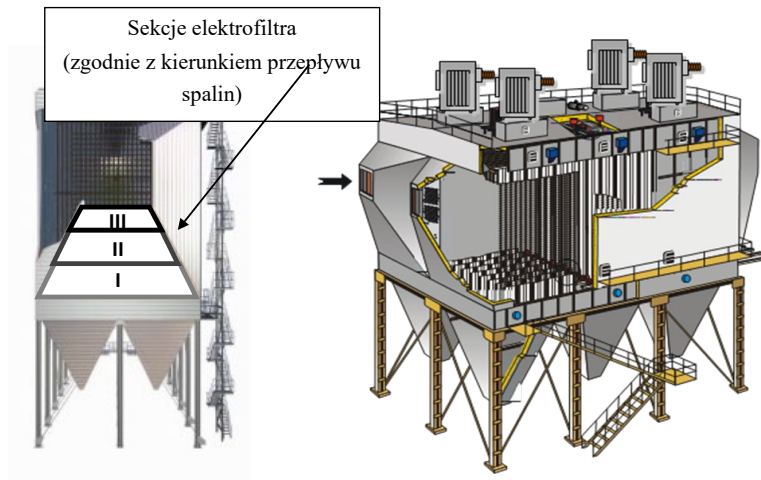
Tabela 4.6

Skład tlenkowy popiołu z paliwa (węgiel)

Właściwości:				
Parametr oznaczany	Wymagania PN-EN 450-1	Wartości graniczne parametrów dla popiołu lotnego z EJ III		
		Min	Standard	Max
Wygląd	-	Proszek, szary do ciemnoszarego z odcieniem beżowym		
Straty prażenia	< 5% (kat. A)	1,0%	2,0 – 4,0%	5%
Cl-	$\leq 0,1\%$	0,002%	0,007-0,008%	0,07%
SO ₃	$\leq 3\%$	0,7%	0,8%	1,0%
CaO wolny	$\leq 2,5\%$	< 0,01%	0,01%	0,04%
CaO reaktywny	$\leq 10\%$	0,9%	2,3%	3,5%
SiO ₂ reaktywna	$\geq 25\%$	26%	29%	34%
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	$\geq 70\%$	80%	83%	85%
Na ₂ O (eq)	$\leq 5\%$	2,3%	2,9%	3,5%
MgO	$\leq 4\%$	2,2%	3,0%	4,0%
P ₂ O ₅	$\leq 100 \text{ mg/kg}$	1 mg/kg	2 mg/kg	5 mg/kg
Miałkość	Kat. N $\leq 40\%$	20%	35%	40%
Wskaźnik aktywności pucolanowej	Po 28 dniach $\geq 75\%$ Po 90 dniach $\geq 85\%$	75% 90%	82% 100%	92% 109%
Gęstość	wg deklaracji $\pm 200 \text{ kg/m}^3$	2 200 kg/m^3		
Początek czasu wiązania w stosunku do cementu wzorcowego	\leq dwukrotny czas wiązania cementu wzorcowego, min	w zależności od cementu 15 - 80 min		
Współczynnik promieniotwórczości naturalnej	-	f1 = 1,3 - 1,4 Bq/kg f2 = 150 - 160 Bq/kg		

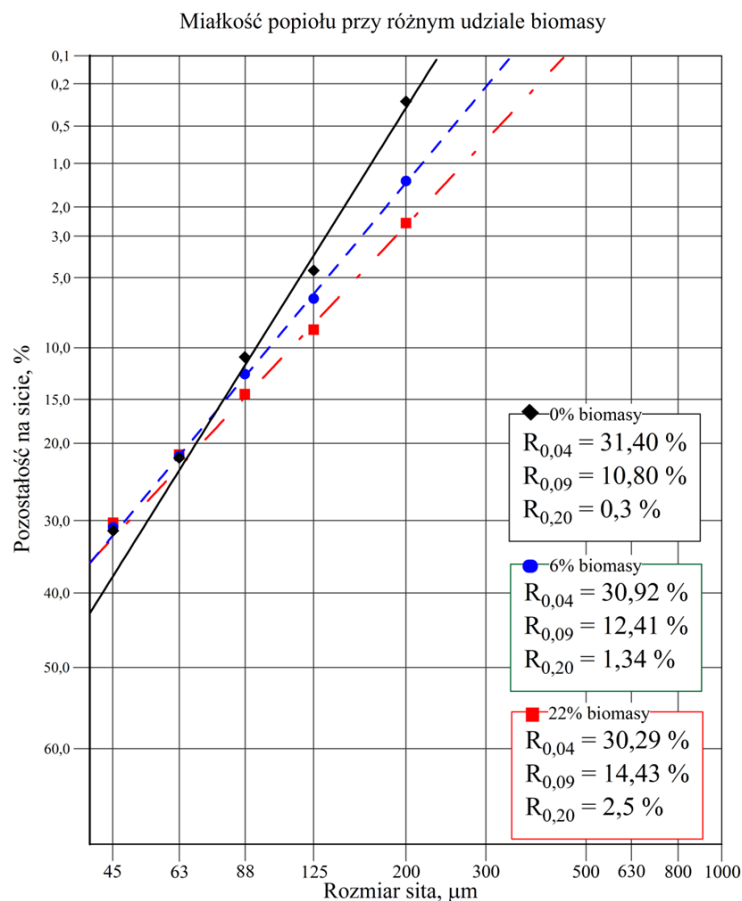
Do badania mialkości stosuje się tradycyjne metody przesiewania, podobnie jak dla pyłów węglowych, lub zgodnie z normą budowlaną bada się jedynie mialkość popiołu na sicie o rozmiarze oczka 44 μm , przy wykorzystaniu metody mokrej [9]. Dla oceny wpływu dodatku biomasy na zmianę granulacji popiołu wykorzystano analizę sitową, a jej wyniki

przedstawiono na rys. 4.2. Próbkki popiołów pobierano ze wszystkich sekcji elektrofiltru, a po ich uśrednieniu poddawano analizie sitowej.



Rys. 4.1. Widok elektrofiltru wraz z rozdziałem na poszczególne sekcje

Fig. 4.1. View of the electrostatic precipitator with the division into individual sections



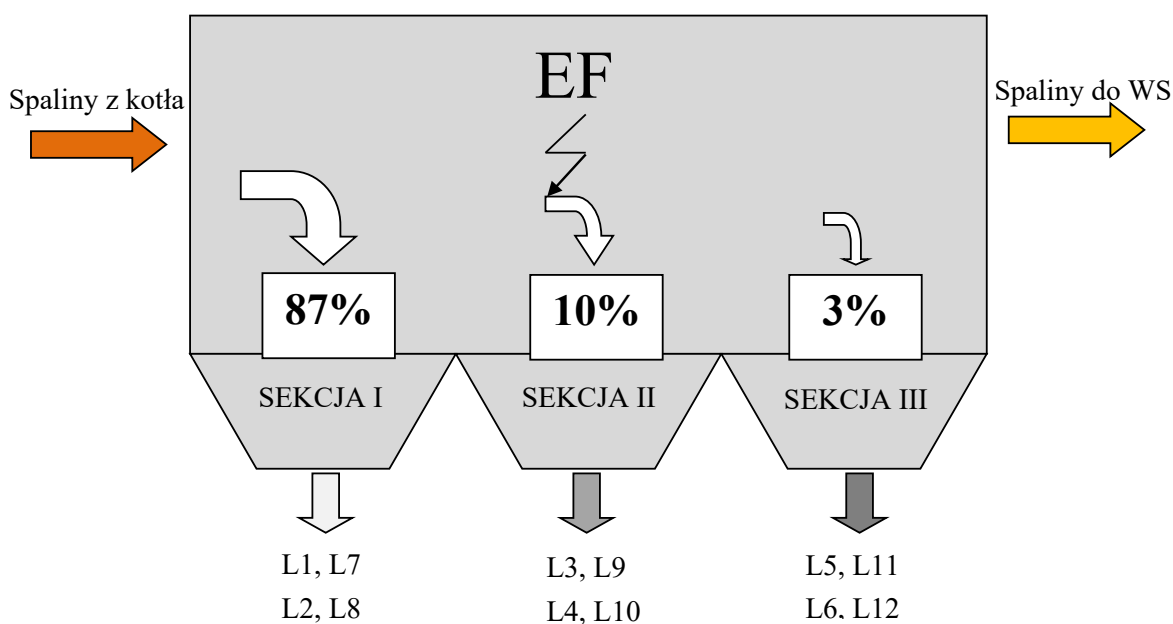
Rys. 4.2. Zmiana granulacji popiołu lotnego w zależności od udziału biomasy

Fig. 4.2. Change of fly ash particle size distribution depending on the share of biomass

4.1.4. Badania udziału zawartości części palnych w popiele lotnym

Jak już wcześniej wspomniano, popioły lotne z elektrowni węglowych stanowią obecnie coraz cenniejszy produkt do wykorzystywania w produkcji cementu i betonu. Głównym ograniczeniem są straty prażenia, określane dla danej kategorii betonu oraz miąższość powstających popiołów. W ramach niniejszej pracy przeprowadzono badania przedstawiające wpływ dodatku biomasy na zmianę udziału części palnych w popiele lotnym. Metoda ich wyznaczania jest opisana w normie PN-EN 196-2:2006 „Metody badania cementu – Część 2: Analiza chemiczna cementu” i polega na pomiarze masy próbki popiołu przed i po prażeniu w temperaturze 950°C do uzyskania stałej masy.

Przeprowadzono pomiary udziału zawartości części palnych w popiele lotnym ze wszystkich sekcji elektrofiltra każdego z kanałów spalin. Badania te pozwoliły na określenie rozdziału popiołu na strumienie odpylane w każdej z trzech sekcji elektrofiltra oraz rozrzutu udziału części palnych w popiele lotnym. Pomiary przeprowadzono przy obciążeniu bloku energetycznego 180 MWe oraz 225 MWe, przy czym dla każdego z obciążeń bloku kocioł był zasilany węglem z biomasą (zrębki drewna oraz biomasa typu AGRO) w ilości 22% udziału masowego. Wyniki badań zestawiono w tab. 4.7 i tab. 4.8 oraz na rys. 4.4-4.6.



Rys. 4.3. Schemat elektrofiltra wraz z rozdziałem popiołu w poszczególnych sekcjach Li – oznaczenie kolejnego leja zsypowego w każdej z sekcji elektrofiltra

Fig. 4.3. Electrostatic precipitator diagram with ash distribution in individual sections Li – marking of the next hopper in each section of the electrostatic precipitator

Tabela 4.7

Rozdział udziału części palnych w poszczególnych sekcjach EF dla 225 MW

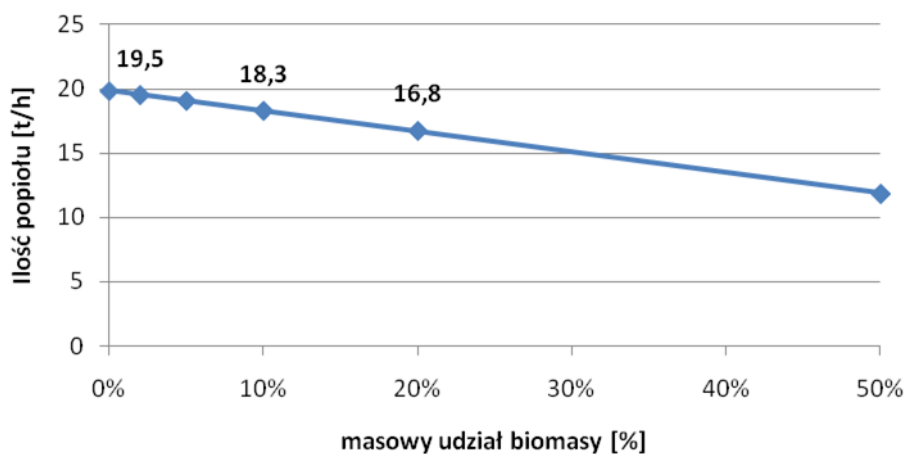
225 MW węgiel + biomasa 22%											
SEKCJA I		14,8 t/h		SEKCJA II		1,7 t/h		SEKCJA III		0,51 t/h	
L1	6,49	L7	8,44	L3	13,28	L9	13,22	L5	14,50	L11	19,31
L2	6,67	L8	6,31	L4	12,99	L10	15,77	L6	11,29	L12	19,29

Tabela 4.8

Rozdział udziału części palnych w poszczególnych sekcjach EF dla 225 MW

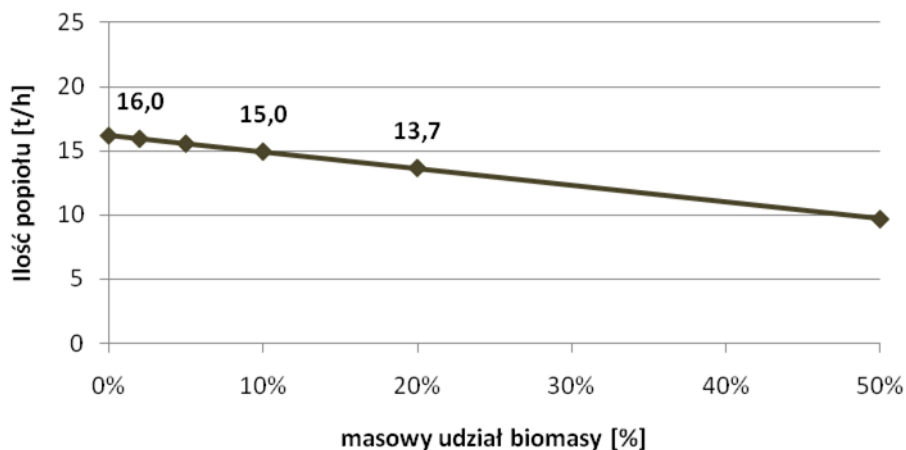
180 MW węgiel + biomasa 22%											
SEKCJA I		12,1 t/h		SEKCJA II		1,4 t/h		SEKCJA III		0,42 t/h	
L1	5,50	L7	7,72	L3	9,38	L9	14,27	L5	7,88	L11	11,68
L2	5,80	L8	7,73	L4	7,44	L10	15,02	L6	8,49	L12	13,03

Do analizy załączono również dane dotyczące ilości powstających popiołów dla warunków eksploatacyjnych i paliwowych kotła przy współspalaniu biomasy o udziale masowym 22%. Obliczenia prowadzono dla danych z analizy elementarnej paliwa, gdzie zawartość popiołu w stanie roboczym dla węgla wynosi $A_{w}^r = 21,7\%$, a dla biomasy $A_{bio}^r = 1,18\%$.



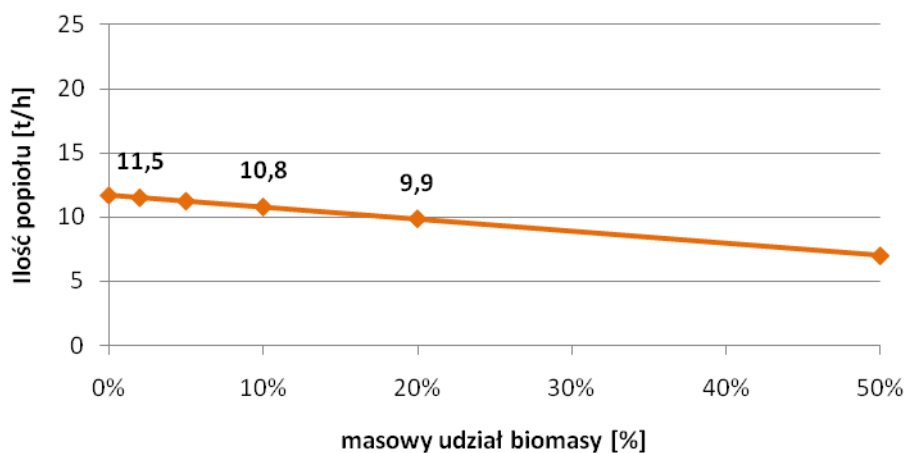
Rys. 4.4. Strumień popiołu przy 225 MWe dla różnych udziałów biomasy

Fig. 4.4. Ash stream at 225 MWe for different biomass shares



Rys. 4.5. Strumień popiołu przy 180 MWe dla różnych udziałów biomasy

Fig. 4.5. Ash stream at 180 MWe for different biomass shares



Rys. 4.6. Strumień popiołu przy 129 MW dla różnych udziałów biomasy

Fig. 4.6. Ash stream at 129 MW for different biomass shares

Podstawowe parametry fizykochemiczne paliwa spalane w czasie pomiarów (stan roboczy), podczas badań analizy zawartości części palnych w popiele podano w tab. 4.9.

Tabela 4.9

Parametry fizykochemiczne paliwa spalane podczas badań w kotle OP 650

Parametr	Wymiar	Paliwo	
		węgiel	biomasa
Wartość opałowa	kJ/kg	20 335	8 700
Zawartość wilgoci całkowitej	%	13,0	45,0
Zawartość popiołu	%	21,70	1,18
Zawartość siarki całkowitej	%	0,98	0,03

Również w przypadku popiołu widoczne jest jego uwarstwienie w lejach elektrofiltra. Właściwość ta jest niekorzystna z punktu widzenia pomiaru zawartości niespalonego węgla, ponieważ utrudnia pobranie reprezentatywnej próbki.

Jako podstawowy wpływ współspalanej biomasy na jakość powstających popiołów można wymienić:

- Wzrost udziału zawartości części palnych w popiele wynikający z pogorszenia własności przemiałowych mieszaniny węgla z biomasą. Duża wilgotność biomasy powoduje zwiększone zapotrzebowanie czynnika susząco-transportującego, a tym samym zwiększenie wentylacji młyna i pogorszenie warunków pracy separatora, przez co większe cząstki węgla i biomasy są wdmuchiwane do komory paleniskowej. Zwiększona wilgotność opóźnia także proces zapłonu cząstki, wydłużając całkowity czas spalania.
- W wyniku reakcji tlenków metali alkalicznych lub ich soli z SiO_2 powstaje eutektyczna mieszanka o dużo mniejszej temperaturze mięknienia, przyczyniając się do zwiększenia rozmiarów osadów na powierzchniach ogrzewanych kotłów.
- Wzrost udziału współspalanej biomasy zwiększa pośrednio granulację popiołu z pyłu węglowego, co zwiększa zagrożenie erozyjne, bowiem wzrost granulacji popiołu jest bezpośrednio związany z granulacją pyłu produkowanego przez układ mielący. Biomasa zawiera małe ilości popiołu ($A^r = 0,1-3\%$) i w trakcie jej współspalania zmniejsza się strumień powstających popiołów. Drobną granulacją popiołów z biomasy przyczynia się bardziej do osadzania popiołów na powierzchniach ogrzewanych niż ich erodowania. To, które z tych przeciwstawnych zjawisk przeważa jest sprawą indywidualną nie tylko dla kotła jako całości, lecz także nieraz dla konkretnych powierzchni ogrzewanych.

Opisane zjawiska są bardzo skomplikowane i na ich przebieg wpływa bardzo dużo elementów pracy układu przygotowania paliwa do spalania, jego mieszania i mielenia, a także warunków spalania w komorze paleniskowej kotła, czyniąc niemożliwym jednoznaczne określenie wpływu samego dodatku biomasy na jakość powstających popiołów.

W świetle przeprowadzonych badań, zamieszczonych w niniejszej pracy, można przedstawić podstawowe założenia. W procesie budowania osadów sypkich bardzo istotna jest wielkość (średnica) cząstek popiołu lotnego. Jako graniczną uznaje się wielkość 20-30 μm . Rozgranicza ona cząstki na takie, które osadzą się na powierzchni rur wymienników ciepła oraz na takie, które podążają wzdłuż linii prądu spalin i przyczyniają się do ich erozji.

Zasadniczą trudność w jednoznacznym określeniu wpływu biomasy na opisane zjawiska jest ich złożoność. Popiołu z biomasy jest niewiele i o bardzo małej granulacji, co wskazywałoby raczej na jego własności zanieczyszczania powierzchni wymienników osadami. Własność ta potęgowana będzie przez alkaliczne własności tych popiołów, które powodują zmniejszenie temperatury mięknienia. Pogorszenie warunków mielenia przy zwiększającym udziale biomasy z kolei zwiększa także granulację popiołów i przyczynia się do erozji rur wymienników ciepła. Niezaprzeczalny jest fakt zwiększania udziału zawartości części palnych w popiele wraz ze wzrostem dodatku biomasy. Najważniejsze będzie tutaj ograniczenie wynikające z pogorszenia przemiału (ok.10% udziału masowego) oraz suszarnicze (40% wilgotności biomasy).

4.1.5. Badania rozkładu ziarnowego popiołu lotnego

Wybór optymalnej metody zagospodarowania ubocznych produktów spalania jest zależny nie tylko od ich składu chemicznego, ale również rozkładu ziarnowego (wielkości cząstek). To właśnie ten parametr ma kluczowy wpływ na zastosowanie UPS-ów w inżynierii materiałowej i budownictwie.

Wielkość cząstek popiołu zastosowanego w charakterze napełniacza w materiale kompozytowym była przedmiotem badań w pracy [10]. Wykazano, że wytrzymałość na rozciąganie uzyskanego kompozytu wzrasta wraz ze wzrostem udziału masowego napełniacza, aż do pewnej wartości granicznej. Optymalną dawkę napełniacza określono jako 30% udziału masowego oraz stwierdzono wpływ wielkości cząstek użytego popiołu na właściwości mechaniczne kompozytu. Popioły o mniejszej wielkości ziaren ($<53 \mu\text{m}$) wykazywały lepsze właściwości mechaniczne w stosunku do tych o wielkości ziaren $<90 \mu\text{m}$. Podobnie autorzy publikacji [11] zwracają uwagę na silną zależność właściwości kompozytów na bazie PCV i popiołu lotnego od wielkości ziaren oraz zawartości krzemionki (SiO_2) oraz związków wapnia (CaO) w użytym popiele. Wykazano pozytywny wpływ popiołu o mniejszej granulacji na właściwości mechaniczne, plastyczne oraz reologiczne uzyskanych kompozytów. Efekt ten jest wzmacniany przez wyższą zawartość związków wapniowych i/lub krzemionki w popiele. Kontrola mialkości UPS jest więc istotna i może zwiększyć ich atrakcyjność dla potencjalnych odbiorców. Jedną z metod jest przemiał popiołu, który pozwala uzyskać frakcje drobniejsze niż te bezpośrednio pochodzące z procesu spalania.

Przedstawione w niniejszym rozdziale badania kontroli mialkości ubocznych produktów spalania prowadzone były w laboratoryjnym młynku Hardgrove'a, przedstawionym na rys. 4.7.



Rys. 4.7. Laboratoryjny młynek Hardgrove'a

Fig. 4.7. Laboratory Hardgrove mill

Do badań kontroli mialkości wybrano 4 różne popioły lotne, pochodzące z różnych technologii spalania oraz różnych paliw, powszechnie stosowanych w energetyce:

- próbka A1 – popiół z węgla kamiennego spalane w technologii rusztowej,
- próbka A2 – popiół z biomasy spalanej w technologii fluidalnej,
- próbka A3 – popiół z węgla kamiennego spalane w technologii fluidalnej,
- próbka A4 – popiół z węgla kamiennego i RDF spalanych w proporcjach 4:6 w technologii fluidalnej.

Przed rozpoczęciem badań odsypano próbki każdego z badanych popiołów. Były one traktowane jako referencyjne i zostały oznaczone jako „0”. Następnie z każdegoz badanych popiołów odważono próbkę wg normy PN-ISO 5074:2002 i umieszczono ją w młynku Hardgrove’a. Zostały one zmielone przez 500 cykli przemiałowych. Po przemiale podzielono uzyskane próbki na dwie części. Jedna część została oznaczona jako próbka „500” i została przeznaczona do analizy, a druga część została ponownie umieszczona w młynku i po raz drugi poddana procesowi mielenia przez 500 cykli. W rezultacie uzyskano trzecią próbkę oznaczoną jako „1000”, gdyż została ona poddana mieleniu przez łączną liczbę 1000 cykli. Otrzymane w ten sposób próbki zostały poddane analizie rozkładu ziarnowego metodą dyfrakcji laserowej (ang. Laser Diffraction Analysis, LDA) za pomocą urządzeń Malvern Mastersizer. Metoda ta polega na analizie światła rozproszonego przez cząstki materiału sypkiego transportowane pneumatycznie w objętości pomiarowej i bazuje na normie ISO 13320. Wyniki uzyskane w ten sposób mogą nieznacznie odbiegać od tradycyjnej analizy sitowej wykonanej na sitach wibracyjnych, m.in. z uwagi na inną interpretację pojęcia wielkości cząstki (średnica zastępcza). Różnice te zostały szerzej omówione w dalszej części niniejszego podrozdziału.

Dzięki zróżnicowaniu analizowanych popiołów możliwe jest określenie wpływu technologii spalania oraz rodzaju użytego paliwa na podatność przemiałową powstałych UPS. Analizę składu chemicznego badanych próbek przedstawiono w tab. 4.10. Dodatkowo wykonano analizę straty prażenia (loss of ignition LOI). Analizę znormalizowano do 100%.

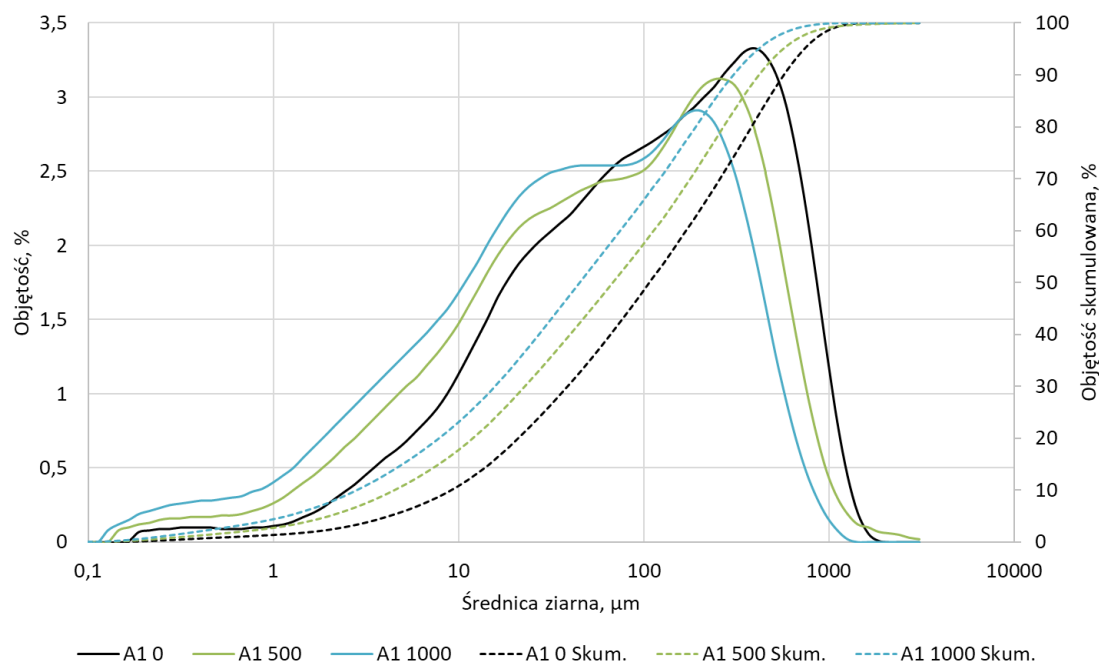
W procesie mielenia, w przypadku popiołów pochodzenia biomasowego (A2) oraz pochodzących ze współspalania węgla kamiennego i RDF (A4), zaobserwowano znaczną aglomerację materiału wewnątrz młynka. Popiół zespolił się z bieżnią misy młyna oraz z powierzchnią kul mielących. Jego usunięcie wymagało użycia znacznej siły, a odpadający materiał miał postać dużych aglomeratów. Podobne aglomeraty były obecne także w objętości próbki, a ich wymiar liniowy przekraczał kilka milimetrów. Analiza rozkładu ziarnowego pierwotnie miała zostać prowadzona w przesiewaczu sitowym z mechanizmem wibracyjnym, który jednak nie był w stanie rozbić aglomeratów, a analiza wykazywała wzrost wielkości ziaren popiołu po procesie mielenia. Z tego względu analiza rozkładu ziarnowego wszystkich próbek została przeprowadzona metodą dyfrakcji laserowej. Jej wyniki w postaci wykresów rozkładu ziarnowego przedstawiono na rys. 4.8-4.11. W przypadku próbek A1 oraz A3 pochodzących ze spalania węgla kamiennego nie zaobserwowano występowania

aglomeratów, co jednoznacznie wskazuje na rodzaj paliwa jako źródło potencjalnych problemów podczas mielenia popiołów.

Tabela 4.10

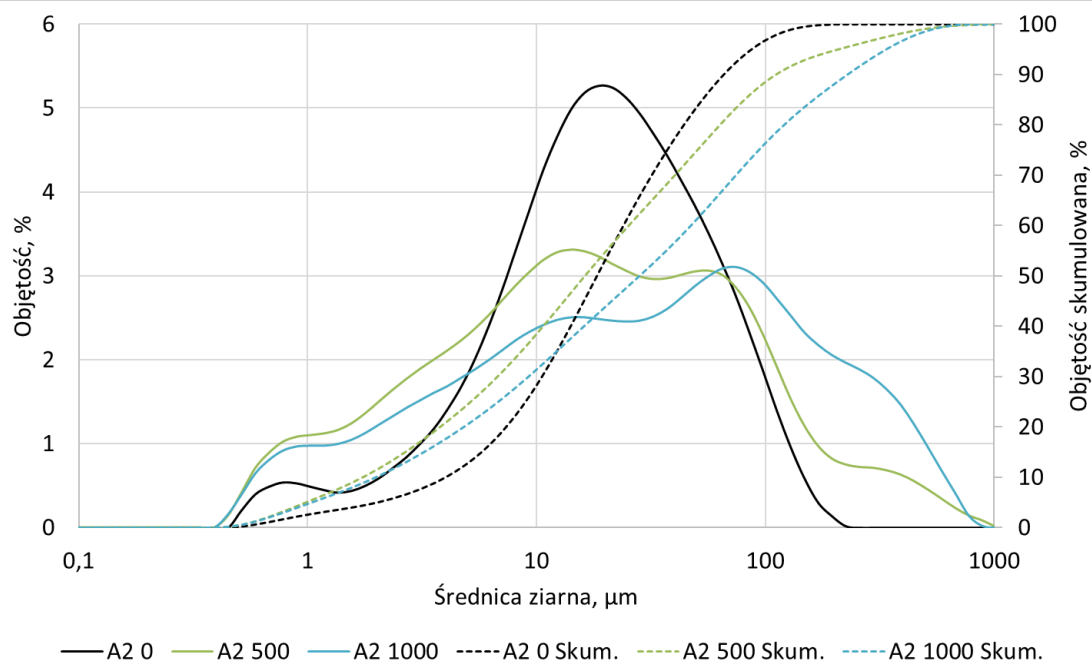
Analiza składu chemicznego próbek A1-A4

Parametr/Nr próbki	A1	A2	A3	A4
SiO ₂	43,53	54,21	41,97	31,52
Fe ₂ O ₃	6,80	2,58	5,74	5,81
Al ₂ O ₃	25,30	9,05	23,23	21,47
Mn ₃ O ₄	0,07	0,43	0,04	0,13
TiO ₂	1,39	0,37	1,07	1,30
CaO	4,42	14,61	14,55	22,63
MgO	2,61	3,03	1,82	3,06
SO ₃	4,73	3,94	7,88	9,01
P ₂ O ₅	3,41	2,06	0,33	0,95
Na ₂ O	2,22	0,67	1,09	1,69
K ₂ O	4,67	8,93	2,10	2,15
BaO	0,57	0,08	0,12	0,21
SrO	0,27	0,05	0,06	0,09
Strata prażenia LOI	26,31	6,57	4,25	12,40



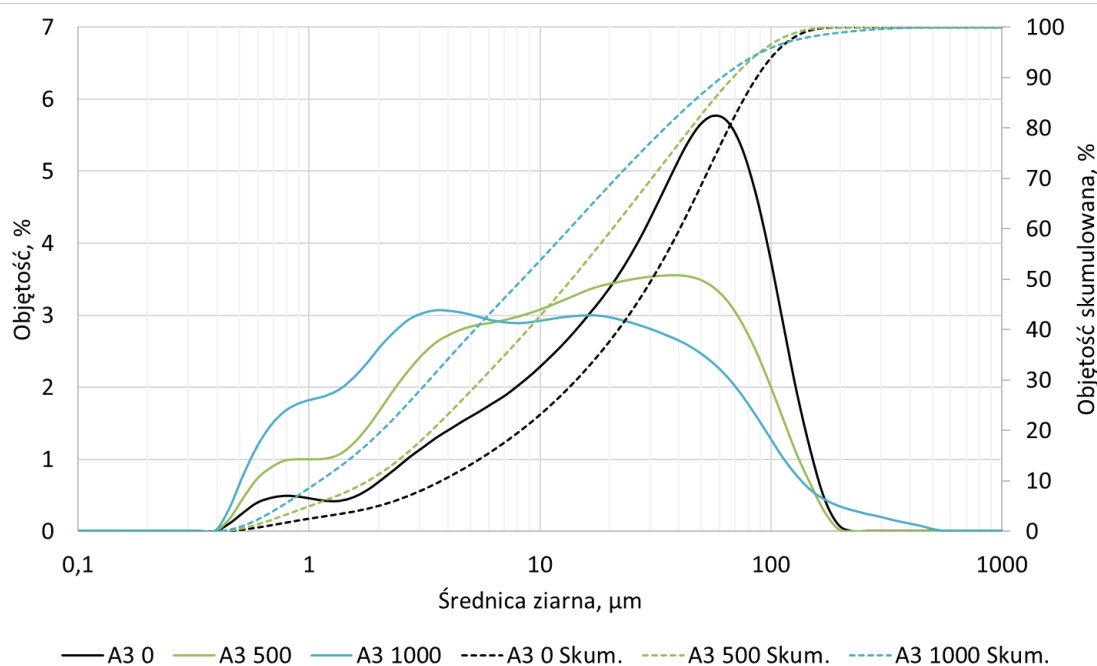
Rys. 4.8. Wykres rozkładu ziarnowego próbki A1 przed i po procesie mielenia

Fig. 4.8. Graph of the particle size distribution of sample A1 before and after the grinding process



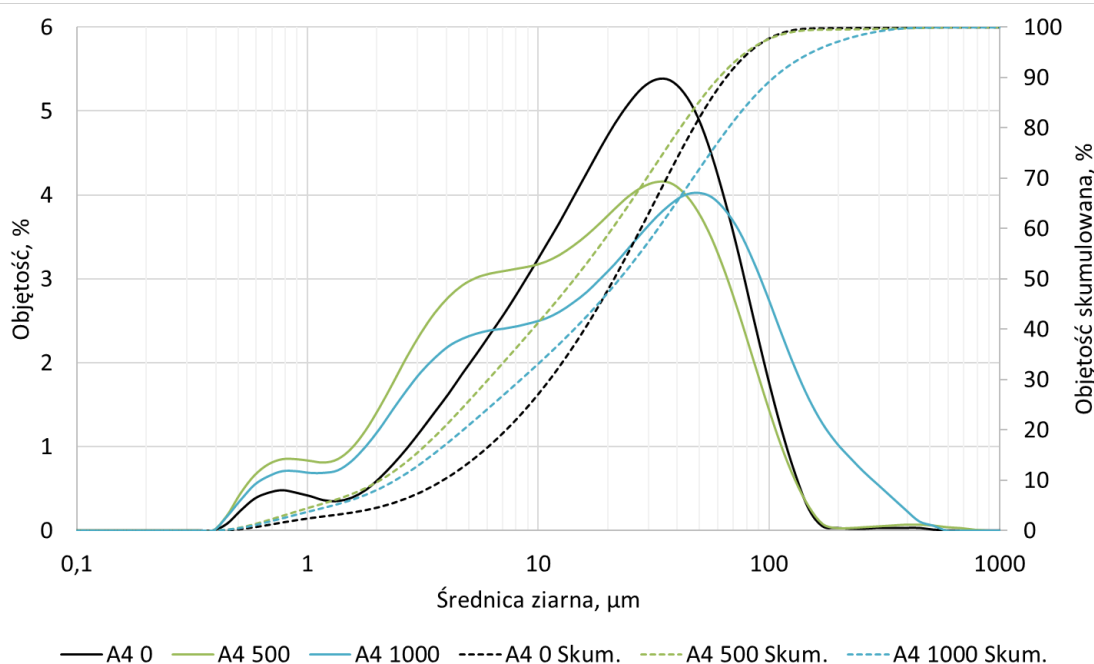
Rys. 4.9. Wykres rozkładu ziarnowego próbki A2 przed i po procesie mielenia

Fig. 4.9. Graph of the particle size distribution of sample A2 before and after the grinding process



Rys. 4.10. Wykres rozkładu ziarnowego próbki A3 przed i po procesie mielenia

Fig. 4.10. Graph of the particle size distribution of sample A3 before and after the grinding process



Rys. 4.11. Wykres rozkładu ziarnowego próbki A4 przed i po procesie mielenia

Fig. 4.11. Graph of the particle size distribution of sample A4 before and after the grinding process

Dla każdej z badanych próbek wyznaczono charakterystyczne wskaźniki d_{10} , d_{50} oraz d_{90} , które oznaczają średnicę ziarna, poniżej której znajduje się odpowiednio 10%, 50% oraz 90% objętości próbki (tab. 4.11). Wskaźniki te pozwalają na szybką ocenę efektu przemiału.

Tabela 4.11

Wskaźniki rozkładu ziarnowego próbek użytych w badaniach

Nazwa próbki	Ilość cykli mielenia	d_{10} . μm	d_{50} . μm	d_{90} . μm
A1	0	9,20	107,51	572,24
	500	4,54	68,24	420,17
	1000	2,85	45,21	305,42
A2	0	4,01	18,39	65,94
	500	1,74	16,26	111,25
	1000	1,99	28,25	228,45
A3	0	3,72	32,44	86,52
	500	1,79	14,16	68,38
	1000	1,11	9,36	61,01
A4	0	3,86	21,43	64,98
	500	2,06	16,26	60,87
	1000	2,40	24,61	105,12

Tabela 4.12 przedstawia wzrost lub spadek procentowy wskaźników charakterystycznych d_{10} , d_{50} i d_{90} . Stosunek 0/500 oznacza, że wartością odniesienia jest próbka bazowa „0”, natomiast stosunek 500/1000, że wartością odniesienia jest próbka po 500 cyklach przemiału (próbka „500”). Jeżeli zmiana procentowa jest wartością dodatnią, to oznacza to, że średnica ziaren dla danego wskaźnika uległa zmniejszeniu. Jeżeli zmiana procentowa jest wartością ujemną, to oznacza to, że średnica ziaren dla danego wskaźnika uległa zwiększeniu.

Tabela 4.12

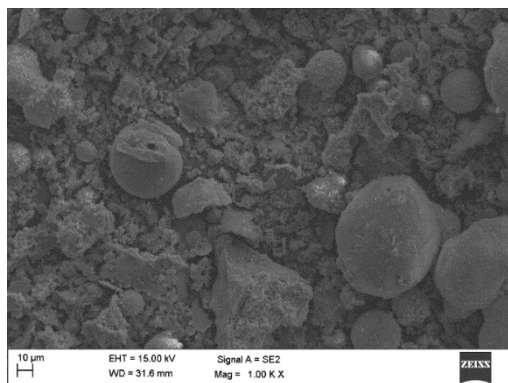
Porównanie wskaźników rozkładu ziarnowego wybranych próbek

Próbka	Stosunek	d ₁₀ , %	d ₅₀ , %	d ₉₀ , %
A1	0 / 500	102,8	57,6	36,2
	500 / 1000	59,3	50,9	37,6
A2	0 / 500	130,1	13,1	-40,7
	500 / 1000	-12,3	-42,5	-51,3
A3	0 / 500	107,6	129,1	26,5
	500 / 1000	61,4	51,4	12,1
A4	0 / 500	87,1	31,8	6,8
	500 / 1000	-14,1	-33,9	-42,1

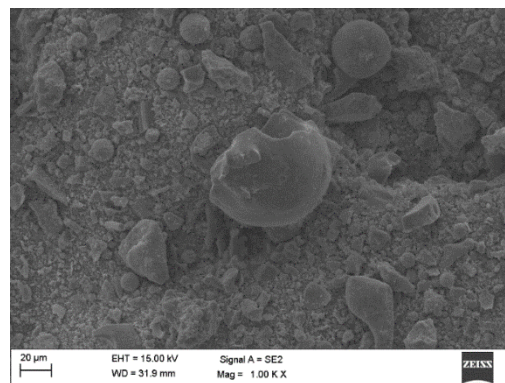
Wyniki analizy rozkładu ziarnowego wskazują na rozdrobnienie materiału w procesie mielenia. W przypadku próbek pochodzących ze spalania węgla kamiennego, zarówno z kotła rusztowego (A1), jak i fluidalnego (A3), efekt mielenia pogłębia się wraz z kolejnymi cyklami, co jest widoczne dla wszystkich wskaźników: d₁₀, d₅₀ i d₉₀. W przypadku popiołu A3 efekty mielenia są najbardziej intensywne. Dwa z trzech wskaźników (d₁₀ i d₅₀) uległy zwiększeniu o ponad 100% po 500 cyklach przemiału, a po kolejnych 500 cyklach osiągnięto dalsze zwiększenie efektu przemiałowego. Wyniki są mniej spektakularne dla większych ziaren (d₉₀: 26,5% dla 500 cykli oraz 12,1% dla 1000 cykli). Podobnie w przypadku próbki A1 efekt mielenia jest najlepszy dla najmniejszych ziaren (102,8% dla średnicy d₁₀), a maleje stopniowo wraz ze wzrostem średnicy (57,6% dla d₅₀ i 36,2% dla d₉₀).

Odmierna sytuacja jest widoczna dla próbek popiołów ze spalania biomasy (A2) oraz współspalania węgla z RDF (A4). W przypadku próbki A2 efekt mielenia jest widoczny w drobnej frakcji (dla d₁₀ sięga on aż 130,1%), jednak w przypadku wskaźnika d₉₀ zanotowany został spadek o ponad 40%. Jest to spowodowane zlepianiem się cząstek popiołu i tworzeniem aglomeratów w komorze mielącej. Kolejne 500 cykli przemiału powoduje pogorszenie efektów i sprawia, że wskaźnik d₅₀ jest powyżej poziomu próbki referencyjnej. Podobną prawidłowość zaobserwowano dla próbki A4. W jej przypadku przemiał przez 500 cykli powoduje spadek średnicy ziaren, co wskazuje na pozytywny efekt mielenia. Efekt ten jest największy dla najmniejszych średnic i mniejszy dla wskaźnika d₉₀. Jednak po 1000 cyklach przemiału zanotowano ujemne wartości wszystkich charakterystycznych wskaźników, co świadczy o obecności aglomeratów, podobnie jak w przypadku próbki A2. Należy zaznaczyć, że użyta metoda laserowa bazuje na transporcie pneumatycznym, a w systemie pomiarowym występuje element, którego zadaniem jest rozbijanie aglomeratów przez zmianę kierunku przyprływu pod kątem 90°. Mimo to, aglomeraty w próbkach A2 i A4 nie zostały rozbite, co świadczy o ich znacznej trwałości. Dla popiołów pochodzących ze spalania węgla kamiennego zmniejszenie średnicy ziarna jest więc zauważalne w przypadku wszystkich wskaźników i obu badanych liczby cykli (500 oraz 1000). W przypadku popiołów ze spalania biomasy oraz współspalania RDF z węglem kamiennym rezultaty nie są jednoznaczne.

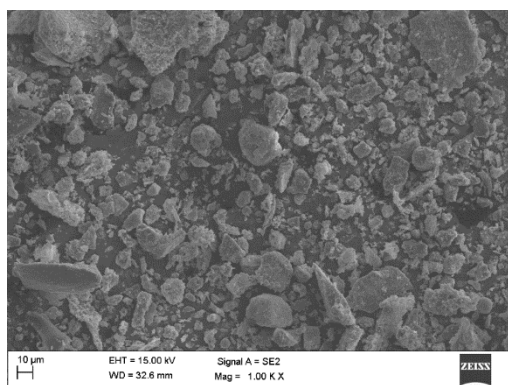
Opisane powyżej efekty przemiału są widoczne na zdjęciach SEM (rys. 4.12a-h). W przypadku próbek A1 oraz A3 widoczna jest zmiana struktury materiału na drobniejszą (rys. 4.12a-b oraz e-f). W przypadku próbek A2 oraz A4 zauważalne są aglomeraty, które pojawiają się po procesie przemiału (rys. 4.12 c-d oraz g-h).



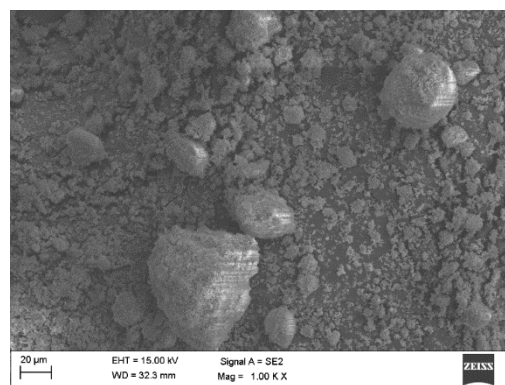
a) próbka A1 przed procesem mielenia



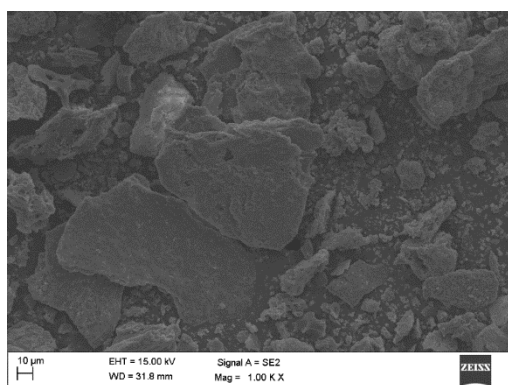
b) próbka A1 po procesie mielenia



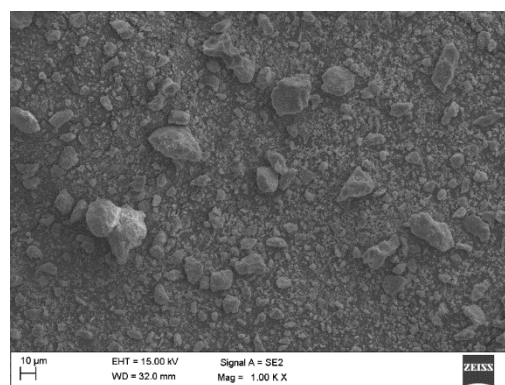
c) próbka A2 przed procesem mielenia



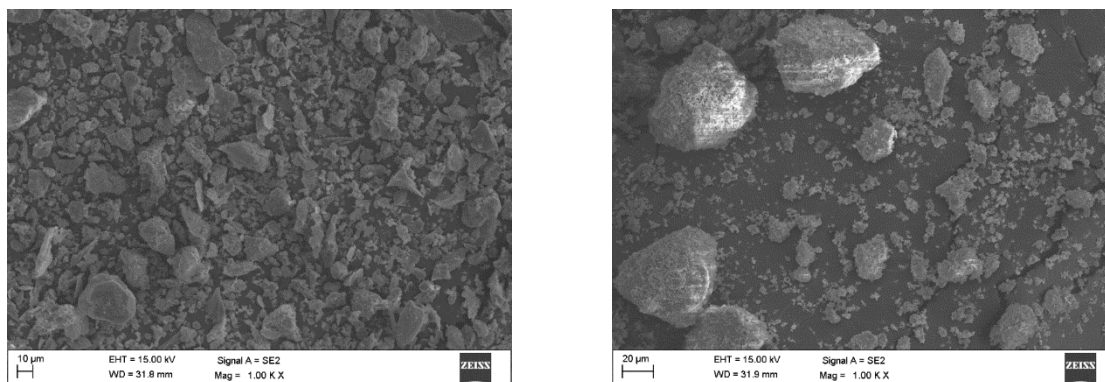
d) próbka A2 po procesie mielenia



e) próbka A3 przed procesem mielenia



f) próbka A3 po procesie mielenia



g) próbka A4 przed procesem mielenia

h) próbka A4 po procesie mielenia

Rys. 4.12. Zdjęcia SEM próbek popiołu przed (po lewej) oraz po (po prawej) procesie mielenia. Liczba cykli przemiałowych = 1000

Fig. 4.12. SEM photos of ash samples before (left) and after (right) the grinding process. Number of grinding cycles = 1000

Rozkład ziarnowy badanych próbek określono metodą dyfrakcji laserowej – rozpraszania światła laserowego na cząstkach. W metodzie tej rozkład ziarnowy badanego materiału jest opisywany za pomocą tzw. średnicy ekwiwalentnej, tzn. średnica ziarna jest przedstawiana jako średnica ekwiwalentna kuli o tej samej objętości. Oznacza to, że ziarna, które odbiegają swoim kształtem od kształtu kulistego są przez algorytm obliczeniowy przekształcone matematycznie w kulę o objętości odpowiadającej objętości rozpatrywanej cząstki, a następnie obliczana jest średnica równoważnej kuli, która reprezentuje średnicę rzeczywistej cząstki badanego materiału. Należy zaznaczyć, że metoda ta nie znajduje swojego odzwierciedlenia w obowiązujących normach, np. normie dotyczącej dodatków do betonu (metoda ta objęta jest osobną normą ISO [12]). Inną popularną metodą analizy rozkładu ziarnowego materiałów jest analiza sitowa, która w przeciwieństwie do dyfrakcji laserowej polega na analizie masowej, a nie objętościowej. Fakt ten może prowadzić do różnic pomiędzy otrzymanymi wynikami, dlatego nie należy porównywać ze sobą wyników uzyskanych tymi dwiema metodami.

4.2. Kontrola zawartości związków amonowych w UPS oraz ulotu amoniaku

Izabella Maj, Robert Wejkowski, Przemysław Garbacz, Sylwester Kalisz

W strumieniu spalin odprowadzanych z instalacji spalania emitowane są zanieczyszczenia gazowe (m.in. tlenki azotu) i mineralne (popiół). Popularną metodą redukcji powstających tlenków azotu jest selektywna redukcja niekatalityczna SNCR (Selective Non-Catalytic Reduction). Wykorzystanie tej metody może powodować zanieczyszczenie popiołu lotnego związkami amonowymi, pochodzącymi z nieprzereagowanego amoniaku [13]. Znacznym ograniczeniem stosowania instalacji SNCR w kotłach rusztowych jest również możliwość pojawiania się związków amonowych w wodzie leja żużlowego, dokąd kierowany jest popiół

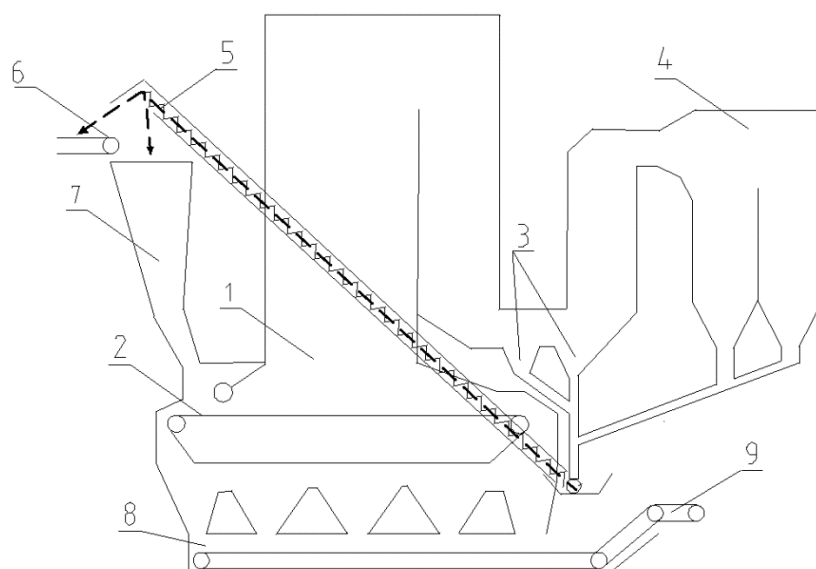
lotny z odpylacza. Powoduje to zanieczyszczanie wody nadmiarowej z leja, odprowadzanej do kanalizacji.

Zastosowanie technologii SNCR może prowadzić do otrzymania popiołów lotnych o zawartości amoniaku dochodzącej nawet do 5000 mg/kg suchej masy. Ponadto odazotowanie spalin prowadzi do zwiększenia zawartości cząstek niespalonego węgla w popiele lotnym. Te problemy przyczyniają się do trudności w zastosowaniu popiołu jako dodatku do cementu i betonu. Zwykle wymagane jest, by zawartości amoniaku w popiele wynosiła do 100 mg/kg (USA) lub do 50 mg/kg (Niemcy) suchej masy popiołu. Obecność amoniaku nie wpływa niekorzystnie na parametry cementu, ale przeszkodą jest charakterystyczny, ostry zapach, wydzielający się podczas produkcji i użytkowania, który jest niedopuszczalny szczególnie w zamkniętych pomieszczeniach.

Istnieją różne metody usuwania związków amonowych z popiołu. Najogólniej można je podzielić na metody chemiczne i fizyczne [14]. Większość z nich wymaga budowy dedykowanego reaktora i użycia dodatkowych substancji, np. odczynników o pH alkalicznym. Metody fizyczne są zazwyczaj bardziej uzasadnione ekonomicznie, a jedną z prostszych i najmniej kosztownych jest desorpcja termiczna. Sposób desorpcji, polegający na recykulacji zanieczyszczonego popiołu na ruszt w kotle rusztowym, opisano w zgłoszeniu patentowym nr P.436606.

Został on przedstawiony na rys. 4.13 i polega na tym, że popiół powstający w wyniku spalania paliwa stałego w kotle rusztowym (1) na ruszcie (2), a następnie separowany w odpylaczu (4) i/lub lejach zsypanych (3) jest kierowany za pomocą podajnika mechanicznego lub/i pneumatycznego popiołu (5) do podajnika paliwa (6) lub do zasobnika paliwa (7) zamiast do wanny leja żuźlowego (8) lub do podajnika żuźła (9). Z podajnika paliwa (6) popiół z paliwem kierowany jest na ruszt (2), gdzie w temperaturze $> 800^{\circ}\text{C}$ dokonywana jest redukcja związków amonowych i części palnych. Następnie popiół, łącznie z żużlem, kierowany jest do wanny leja żuźlowego (8).

Próbki popiołu lotnego o zawartości amoniaku 479-3796 mg NH_3/kg pobrane z kotła rusztowego z instalacją SNCR poddano desorpcji termicznej według opisanego sposobu. Zawartość NH_3 w próbkach przed i po desorpcji oznaczano zgodnie z normą VGB-B 401:1998 Blatt 4.4.2. Pierwszym krokiem było przeprowadzenie testu w warunkach laboratoryjnych. Próbki popiołu o masie 50 g i znanej zawartości amoniaku umieszczono w piecu elektrycznym, w strefie stałej temperatury 1050°C na 25 minut. Parametry testu były odzwierciedleniem typowych warunków panujących na ruszcie kotła WR25. Po 25 minutach zawartość amoniaku w każdej próbce została zredukowana poniżej granicy wykrywalności ($< 6,1 \text{ mg/kg}$), jak pokazano w tab. 4.13.



Rys. 4.13. Schemat sposobu redukcji wysokotemperaturowej związków amonowych w popiele
 Fig. 4.13. Scheme of the method of high-temperature reduction of ammonium compounds in ash

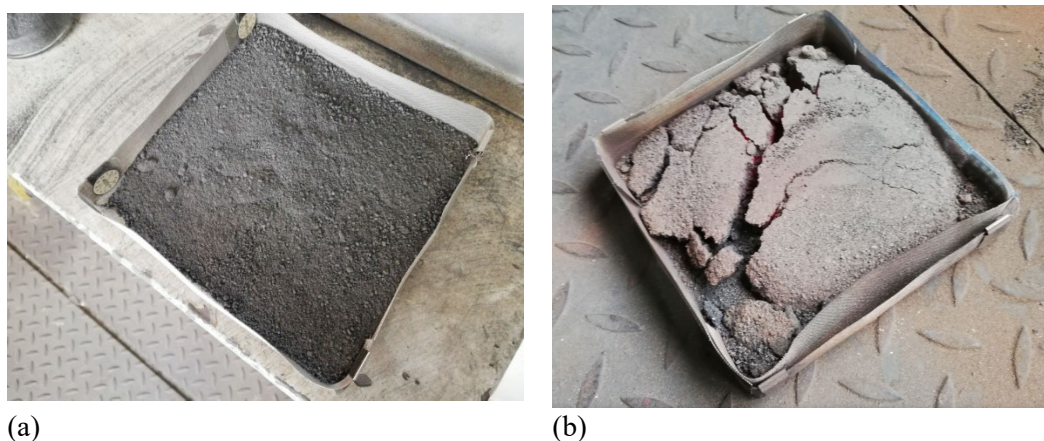
Tabela 4.13

Zawartość związków amonowych w próbkach popiołu przed i po desorpcji
 wysokotemperaturowej

Numer próbki	Początkowa zawartość NH ₃ w próbce mg/kg	Zawartość NH ₃ po desorpcji laboratoryjnej mg/kg	Zawartość NH ₃ po desorpcji w skali przemysłowej mg/kg
1	479	<6.1	7.3
2	1326	<6.1	32.3
3	3796	<6.1	<6.1

Po potwierdzeniu skuteczności tej metody w warunkach laboratoryjnych przeprowadzono test przemysłowy. Próbki popiołu umieszczono w koszach wykonanych z drobnoziarnistej żaroodpornej siatki stalowej (rys. 4.14). Następnie próbki wprowadzono do kotła przez otwór inspekcyjny i umieszczono na początku rusztu. Po około 25 minutach kosze z próbkami przemieściły się na koniec rusztu i zostały wyjęte z kotła. Zawartość związków amonowych w każdej z próbek została zredukowana do poziomu poniżej 33 mg/kg (tab. 4.13), co daje redukcję o minimum 95%.

Przedstawiona metoda łączy zalety znanych metod termicznych z obniżonymi kosztami inwestycyjnymi. Nie wymaga budowy zewnętrznego reaktora, ponieważ obróbka popiołu lotnego odbywa się bezpośrednio w komorze spalania kotła i nie powinna znacząco wpływać na pogorszenie charakterystyk emisyjnych NO_x.



Rys. 4.14. Próbkki popiołu lotnego przed (a) i po (b) recyrkulacji na ruszt w celu redukcji zawartości amoniaku
 Fig. 4.14. Fly ash samples before (a) and after (b) recirculation to the grate furnace for ammonia reduction

Oprócz efektu przemiałowego, którego wyniki zostały zaprezentowane w rozdziale 4.1, proces mielenia przyczynia się także do obniżenia zawartości związków amonowych w popiele. W celu oceny wpływu procesu mielenia na usuwanie amoniaku wykonane zostały badania laboratoryjne, obejmujące mielenie popiołu w młynku Hardgrove'a i oznaczenie ilościowe amoniaku.

Badania przeprowadzono na popiołach A1, A2, A3 oraz A4, omówionych szerzej w rozdziale 4.1. Przed rozpoczęciem badań odsypano próbki każdego z badanych popiołów. Były one traktowane jako referencyjny poziom NH_3 i zostały oznaczone jako próbki „0”. Następnie z każdego z badanych popiołów odważono próbkę wg normy PN-ISO 5074:2002 i umieszczono ją w młynku Hardgrove'a. Próbki te zostały zmielone przez 500 cykli przemiałowych. Po przemiale podzielono uzyskane próbki na dwie części. Jedna część została oznaczona jako próbka „500” i została przeznaczona do analizy pod kątem zawartości NH_3 , a druga została ponownie umieszczona w młynku i po raz drugi poddana procesowi mielenia przez 500 cykli. W rezultacie uzyskano trzecią próbkę oznaczoną jako „1000”, gdyż została ona poddana mieleniu przez łączną liczbę 1000 cykli. Następnie w próbkach oznaczono ilościowo związki amonowe wg normy PN-ISO 7150-1:2002. Zawartość związków amonowych w badanych próbkach przed i po przemiale pokazano w tab. 4.14.

Stężenie związków amonowych w popiołach A1, A2 i A4 zmniejszyło się w wyniku przemiału. W przypadku próbki A2 (popiół z biomasy) stężenie początkowe jest poniżej zakresu pomiarowego zastosowanej metody, przez co nie jest możliwa analiza wpływu procesu mielenia na redukcję stężenia NH_3 . W przypadku popiołu A1, w którym bardzo wysokie stężenie początkowe wynika z dużego nadmiaru stechiometrycznego reagenta w reakcji SNCR, widoczny jest spadek stężenia związków amonowych kolejno o 2% oraz 13% dla próbek po 500 oraz 1000 cyklach mielenia. Dla popiołu A4 uzyskano redukcję zawartości związków amonowych o 36%, co stanowi najwyższą uzyskaną wartość. W przypadku popiołu A3 stężenie NH_3 po przemiale spadło poniżej zakresu pomiarowego, co pozwala na stwierdzenie, że redukcja wyniosła co najmniej 10%.

Tabela 4.14

Zawartość związków amonowych w próbkach popiołu przed i przemiale

Nr próbki	Liczba cykli przemiału	NH ₃ mg/kg	Ubytek NH ₃ %
A1	0 cykli	2852	-
	500 cykli	2797	2%
	1000 cykli	2482	13%
A2	0 cykli	<4.72	-
	1000 cykli	<4.72	-
A3	0 cykli	5.26	-
	1000 cykli	<4.72	Co najmniej 10%
A4	0 cykli	52.82	-
	1000 cykli	33.96	36%

4.3. Retencja metali ciężkich w UPS

Joanna Wnorowska, Katarzyna Jagodzińska, Piotr Sakiewicz, Krzysztof Piotrowski, Sylwester Kalisz

4.3.1. Retencja i immobilizacja metali ciężkich w popiele dennym ze spalania paliwa alternatywnego RDF

Spalanie odpadów, poza ich recyklingiem i odzyskiem, pozostaje powszechną metodą zagospodarowania odpadów na świecie, preferowaną ponad ich składowanie [15, 16, 17]. Wiąże się ono jednak z emisją zanieczyszczeń środowiskowych, w tym metali ciężkich. I tak, sektor zagospodarowania odpadami oraz przemysł wytwórczy (np. cementu) znalazły się w grupie odpowiedzialnej za najwyższe emisje As, Cd, Pb i Hg [18]. Zanieczyszczenie środowiska zachodzić może bezpośrednio przez emisję ze spalania odpadów, ale także i pośrednio przez wycieki metali ciężkich z ubocznych produktów spalania (UPS), wykorzystywanych np. w sektorze budowlanym [19]. Dlatego też istotna jest nie tylko redukcja bezpośredniej emisji metali ciężkich, ale także ich immobilizacja w postaci trwałych kompleksów, zapobiegając tym samym ich dalszemu uwalnianiu do środowiska z UPS [20, 21, 22].

Powszechnie stosowaną metodą wiązania metali ciężkich w UPS jest metoda solidyfikacji/stabilizacji (ang. solidification/stabilisation, S/S), w której wykorzystywany jest cement portlandzki [15, 20]. Użycie cementu zwiększa jednak ślad węglowy metody S/S, co spowodowało rozwój nowej gałęzi badań nad zwiększeniem ekologiczności procesu, przy równoległym utrzymaniu jego nieskomplikowania technologicznego oraz kosztów na niskim poziomie [15].

Jednym z możliwych rozwiązań jest związanie metali ciężkich w popiele dennym za pomocą dodatków paliwowych. Podążając za tą ideą, w ramach przedstawionych badań, przeprowadzono kompleksową analizę wpływu dodatków paliwowych na retencję i immobilizację metali ciężkich w popiele dennym ze spalania paliwa alternatywnego RDF (ang. refuse-derived fuel). RDF był paliwem wykorzystywanym w jednej z polskich cementowni i charakteryzował się heteogenicznym składem oraz relatywnie wysoką zawartością Cl, Pb, Cr i Cu (tab. 4.15-4.16).

W ramach badań wykorzystano także dwa dodatki mineralne – kaolin (K) i haloizyt (H), znane ze swoich własności zmniejszających skłonność do tworzenia się osadów o niskiej temperaturze topnienia podczas spalania, a tym samym redukujących intensywność zanieczyszczania powierzchni ogrzewalnych kotła [23]. Dodatkowo kaolin, dzięki zawartości $Al_2O_{3(s)}$ and $SiO_{3(s)}$, wykazuje własności wiążące Pb przez tworzenie szklistych kompleksów Pb-Si lub Pb-Al-Si [24, 25]. Haloizyt natomiast charakteryzuje się wyższą, w porównaniu z kaolinem, powierzchnią aktywną, a tym samym wyższą reaktywnością [26, 27]. Jako trzeciego dodatku paliwowego użyto siarczanu amonu (SN), podążając za Krause i in. [28], gdzie stwierdzono, że dodatek siarki do paliwa może zmniejszyć intensywność korozji podczas spalania. W przedstawionej analizie uwzględniono trzy dawki dodatków (2%_{wag.}, 4%_{wag.} i 8%_{wag.}).

Tabela 4.15

Skład frakcyjny i elementarny wykorzystanego
w badaniach RDFw stanie roboczym, * - wartość obliczona

Frakcja		Zawartość.	
Plastik		50,1	% _{wag.}
Tekstyli		28,6	% _{wag.}
Drewno odpadowe		3,6	% _{wag.}
Papier		14,8	% _{wag.}
Materiał inertny		2,9	% _{wag.}
Parametr		Wartość	
Zawartość wilgoci	W^r	2,5	% _{wag.}
Zawartość popiołu	A^r	19,9	% _{wag.}
Zawartość siarki	S^r	0,2	% _{wag.}
Zawartość węgla	C^r	48,6	% _{wag.}
Zawartość wodoru	H^r	6,4	% _{wag.}
Zawartość azotu	N^r	0,9	% _{wag.}
Zawartość chloru	Cl^r	0,5	% _{wag.}
Zawartość sodu	Na^r	0,3	% _{wag.}
Zawartość potasu	K^r	0,2	% _{wag.}
Zawartość tlenu*	O^r	20,4	% _{wag.}
Wartość opałowa	Q^r_i	19,9	MJ/kg

Tabela 4.16
Zawartość metali i metaloidów w wykorzystanym
w badaniach RDF, kaolinie (K) i haloizycie (H)
w stanie roboczym, nd – nie wykryto

Pierwiastek	Zawartość, mg/kg		
	RDF	K	H
As	2,11	nd	1,2
Cd	1,13	0,98	0,25
Co	102	11,5	495
Cr	806	55,1	1211
Cu	348	43,5	195
Hg	0,99	nd	nd
Mn	288	87,3	5210
Ni	224	9,87	596
Pb	713	5,51	85,1
Sb	11,2	nd	11,2
V	9,81	nd	5,5
Zn	8352	10,5	285

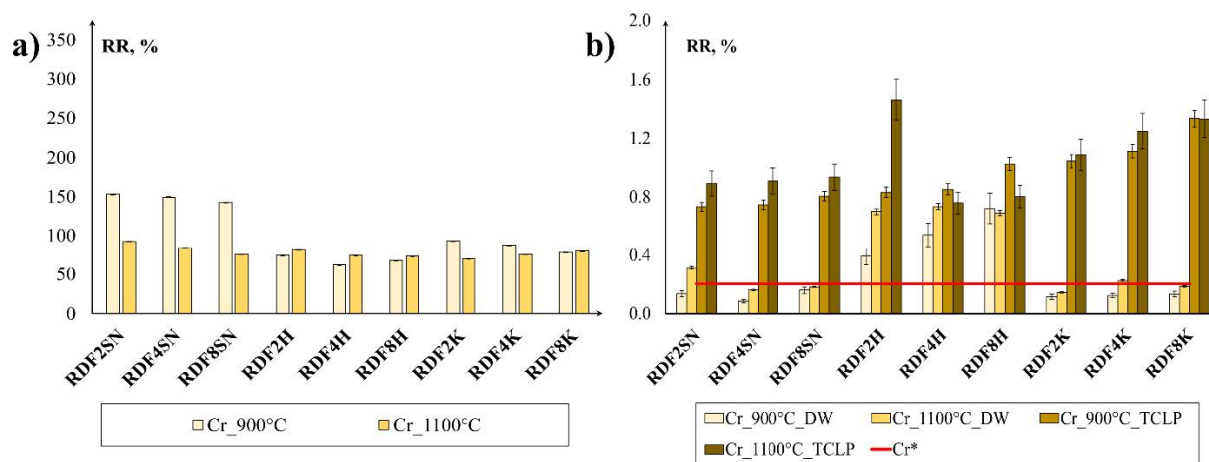
Na dystrybucję metali ciężkich pomiędzy produktami spalania wpływ ma wiele czynników, począwszy od składu odpadów (w tym zawartości metali alkalicznych), przez postać zawartych w nich metali ciężkich, skończywszy na temperaturze i atmosferze procesu spalania [29, 30, 31]. W przeprowadzonych badaniach uwzględniono wpływ temperatury procesu (900°C i 1100°C) na proces immobilizacji metali ciężkich w UPS. Badania przeprowadzono dla grupy 12 metali i metaloidów (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, V oraz Zn). Zawartość wymienionych metali i metaloidów w UPS oraz w odciekach z testów wymywalności wyznaczono, wykorzystując atomową spektroskopię emisyjną z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ang. inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, ICP-OES). Testy wymywalności przeprowadzono zgodnie z normą EN12457/1-4 [32], wykorzystując demineralizowaną wodę (DW), oraz z procedurą Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) [33, 34], oddając tym samym zarówno warunki o pH neutralnym, jak i kwasowym.

W niniejszej monografii przedstawione zostały wybrane wyniki analizy dla Cr, Cu i Pb (rys. 4.15-4.17), a pełne rezultaty badań przedstawiono w Jagodzińska i in. [35]. Zawartość wybranych metali przedstawiono w postaci stopnia retencji (RR) będącego stosunkiem zawartości metalu w próbce z dodatkiem paliwowym do zawartości metalu w próbce wyjściowej (surowy RDF, bez dodatków). Podczas obliczeń RR nie uwzględniono ilości metali zawartych w zastosowanych dodatkach (tab. 4.16). Oznaczając próbki skrótem (SN – siarczan amonu, K – kaolin, H – haloizyt), oznaczono zastosowany dodatek, poprzedzając go jego dawką (%_{wag.}, 4%_{wag.} i 8%_{wag.}).

Siarczan amonu (SN), bez względu na jego dawkę, zwiększa retencję Cr zarówno w 900°C, jak i w 1100°C (rys. 4.15a). Dla kaolinu i haloizytu natomiast stopień retencji (RR) Cr jest

niższy od 100%. Zintensyfikowane uwalnianie się Cr w przypadku K i H może być związane z ich powinowactwem względem związków wapnia, które mają wpływ na lotność Cr [36, 37].

W środowisku o neutralnym pH odcieki z próbek z SN na ogół nie przekraczają dopuszczalnego limitu zawartości Cr w odcieku z odpadów dopuszczalnych na składowiska odpadów obojętnych, wg decyzji Rady 2003/22/WE [38] (rys. 4.15b). Ulega to jednak zmianie w środowisku kwasowym, co świadczy o niestabilności kompleksów Cr w niskim pH. Podsumowując, SN ogranicza mobilność Cr, jednak w przypadku potencjalnego zagospodarowania popiołów dennych z SN należy wziąć pod uwagę pH środowiska, w jakim UPS-y będą wykorzystywane.

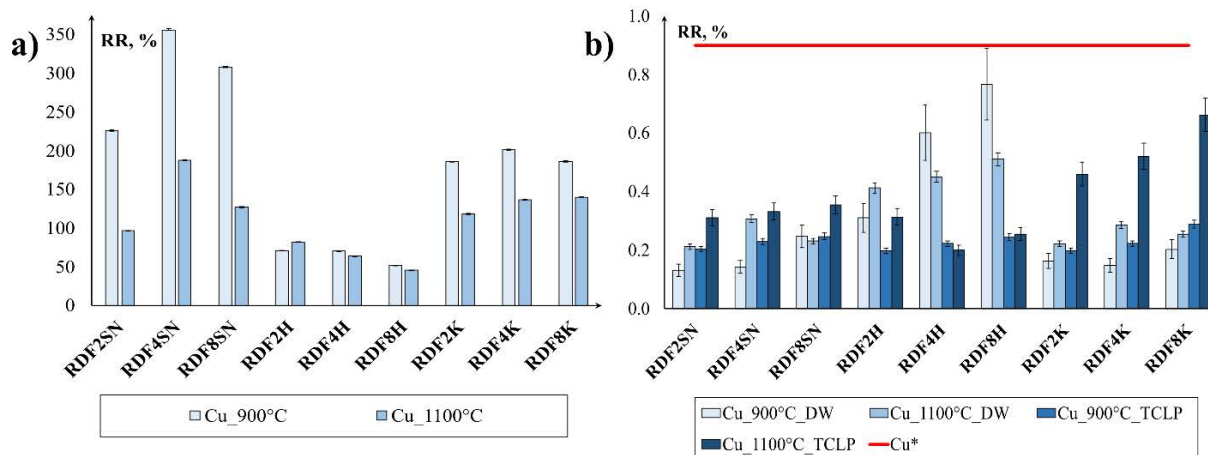


Rys. 4.15. Stopień retencji (a) oraz wymywalność (b) Cr z popiołu dennego w pH neutralnym (DW) i kwasowym (TCLP); czerwoną linią zaznaczono dopuszczalną zawartość Cr w odcieku z odpadów dopuszczalnych na składowiska odpadów obojętnych wg. decyzji Rady 2003/33/WE

Fig. 4.15. Retention rate (a) and leachability (b) of Cr from bottom ash at neutral (DW) and acid (TCLP) pH; the red line indicates the permissible Cr content in the effluent from waste acceptable for inert waste landfills according to Council Decision 2003/33/EC

Zarówno siarczan amonu, jak i kaolin powodują zwiększenie stopnia retencji Cu w 900°C i 1100°C (rys. 4.16a). Zgodnie z Sørum i in. [39, 40] zwiększenie zawartości siarki w paliwie przy zachowaniu redukcyjnej atmosfery procesu spalania, powoduje zmniejszenie lotności związków Cu. To zjawisko, w połączeniu z prawdopodobnym tworzeniem się siarczku miedzi (I) o punkcie wrzenia ponad 1100°C, powoduje zwiększoną immobilizację Cu w próbkach z SN. Kaolin natomiast jest efektywnym sorbentem Cu w związku z formowaniem kompleksów Cu-Al₂O₃ [41], jednak haloizyt, mimo podobieństwa chemicznego z kaolinem, nie wykazuje powinowactwa względem Cu.

Żaden z analizowanych odcieków z popiołu dennego nie przekracza dopuszczalnego limitu Cu w odcieku z odpadów dopuszczalnych na składowiska odpadów obojętnych wg decyzji 2003/22/WE [38], zarówno w środowisku kwasowym, jak i neutralnym (rys. 4.16b). W związku z tym siarczan amonu i kaolin mogą zostać uznane za dodatki efektywnie immobilizujące Cu w popiele dennym.



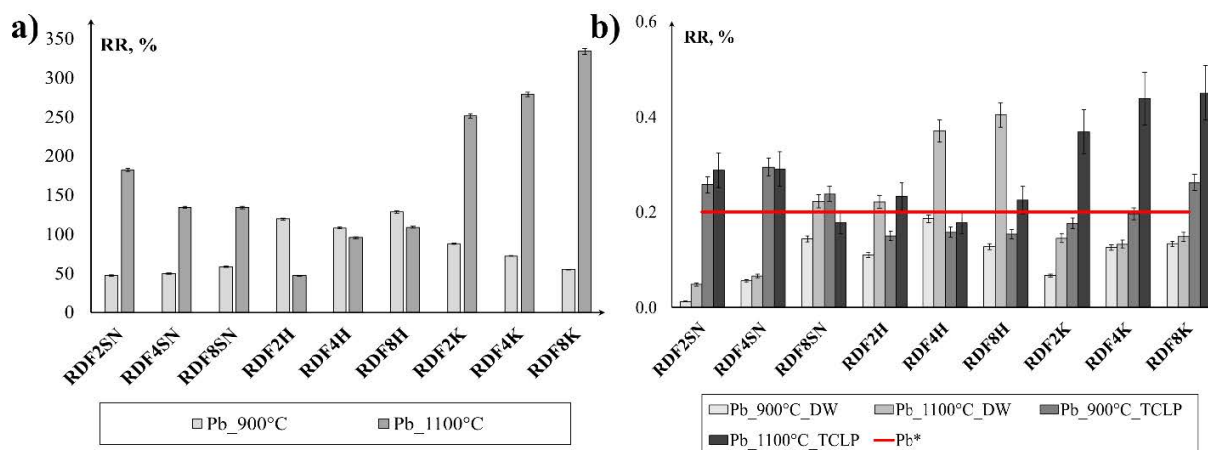
Rys. 4.16. Stopień retencji (a) oraz wymywalność (b) Cu z popiołu dennego w pH neutralnym (DW) i kwasowym (TCLP); czerwoną linią zaznaczono dopuszczalną zawartość Cu w odcieku z odpadów dopuszczalnych na składowiska odpadów obojętnych wg. decyzji Rady 2003/33/WE

Fig. 4.16. Retention rate (a) and leachability (b) of Cu from bottom ash at neutral (DW) and acid (TCLP) pH; the red line indicates the permissible Cu content in the effluent from waste acceptable for inert waste landfills according to Council Decision 2003/33/EC

Kaolin wykazuje tendencję do immobilizacji Pb w popiele dennym, szczególnie w wyższych temperaturach (1100°C) (rys. 4.17a), co jest związane z wcześniej wspomnianym tworzeniem się szklistych kompleksów Pb-Si lub Pb-Al-Si [24, 25]. Kompleksy te jednak są niestabilne w środowisku kwasowym, co można zauważyć na rys. 4.17b. Haloizyt, będąc podobnym chemicznie do kaolinu, także wykazuje tendencję do wychwytu Pb, szczególnie w niższych temperaturach (900°C). SN natomiast intensyfikuje uwalnianie się Pb w 900°C, a w 1100°C powoduje immobilizację Pb w popiele dennym.

Kompleksy Pb w odciekach z próbek z SN i K są generalnie stabilne w środowisku neutralnym i nie przekraczają dopuszczalnego limitu Pb w odcieku z odpadów dopuszczalnych na składowiska odpadów obojętnych wg decyzji 2003/22/WE [38]. W środowisku kwasowym natomiast kompleksy te nie są stabilne, co należy wziąć pod uwagę przy planowaniu potencjalnego zagospodarowania ubocznych produktów spalania.

Podsumowując, mobilność analizowanych metali zależy bardzo nie tylko od zastosowanego dodatku paliwowego, ale także od temperatury procesu i od pH środowiska, w jakim przeprowadzono testy wymywalności. Dlatego też, przy dalszych badaniach wpływu dodatków paliwowych na immobilizację metali ciężkich, należy indywidualnie analizować wybrane metale oraz ukierunkować analizę na potencjalne pH środowiska, w jakim wykorzystane będą powstałe uboczne produkty spalania.



Rys. 4.17. Stopień retencji (a) oraz wymywalność (b) Pb z popiołu dennego w pH neutralnym (DW) i kwasowym (TCLP); czerwoną linią zaznaczono dopuszczalną zawartość Pb w odcieku z odpadów dopuszczalnych na składowiska odpadów obojętnych wg. decyzji Rady 2003/33/WE

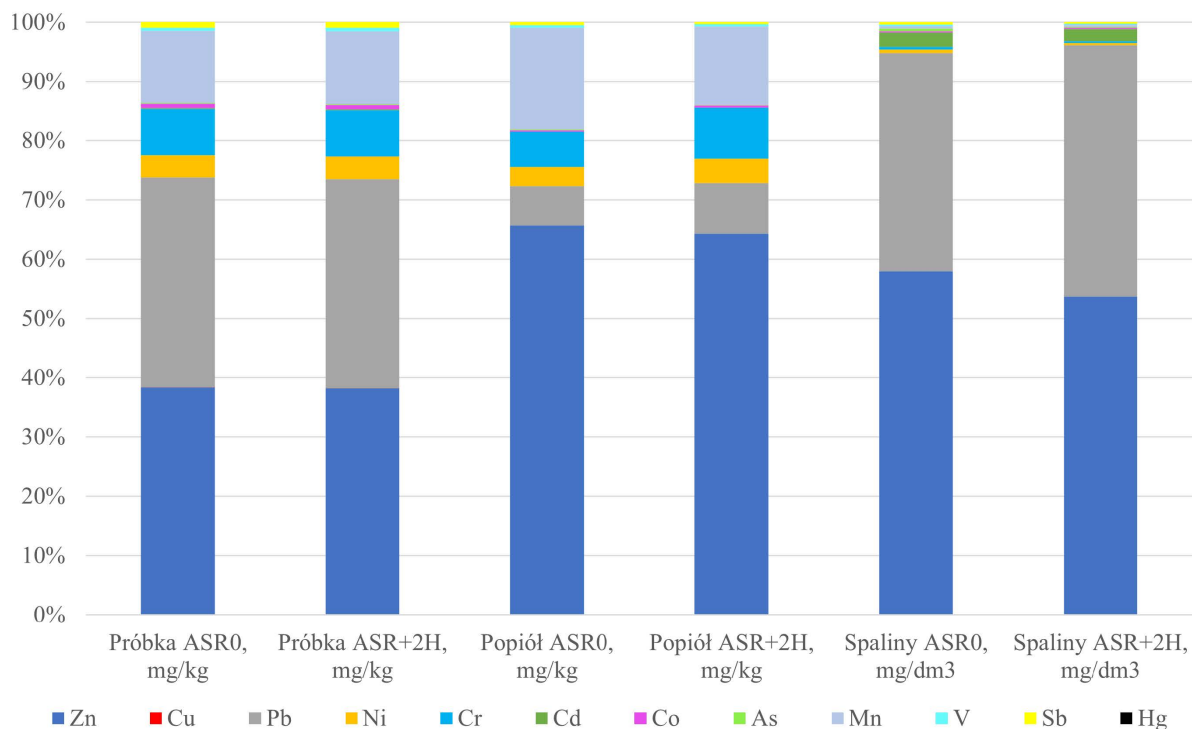
Fig. 4.17. Retention rate (a) and leachability (b) of Pb from bottom ash at neutral (DW) and acid (TCLP) pH; the red line indicates the permissible Pb content in the effluent from waste acceptable for inert waste landfills according to Council Decision 2003/33/EC

4.3.2. Retencja i immobilizacja metali ciężkich podczas termicznej konwersji pozostałości po strzepieniu samochodów ASR

Pojazdy wycofane z eksploatacji w dużym stopniu podlegają recyklingowi (80%) w myśl Dyrektywy Parlamentu Europejskiego w tej tematyce [42]. Niestety pozostałe 20% stanowią frakcje nienadające się do ponownego wykorzystania (ang. Automotive Shredder Residue (ASR)), które są umieszczane na składowiskach odpadów. Zgodnie z ww. Dyrektywą w najbliższych latach należy zmniejszyć ilość składowania ASR do 5% (95% ASR ma podlegać ponownemu użyciu i odzyskowi oraz 85% ponownemu użyciu i recyklingowi – wartości w odniesieniu do średniej masy i roku). Jedną z metod wykorzystania frakcji nienadających się do recyklingu jest ich termiczna konwersja (frakcje podsitowe lub wielomateriałowe). Wykorzystanie gospodarki obiegu zamkniętego w przypadku ASR może się odbyć przez współspalanie z paliwami odpadowymi (ang. Refuse-derived fuel (RDF)), przy wykorzystaniu obecnie występujących kotłów rusztowych podczas spalania RDF lub w procesie pirolizy [43, 44, 45, 46, 47, 48, 49].

W ramach przeprowadzonych badań wykonano analizę wpływu dodatku haloizytu oraz kaolinu na zdolność zatrzymywania metali ciężkich w popiele dennym podczas termicznej konwersji ASR. Badania przeprowadzono, symulując spalanie w kotle rusztowym z wykorzystaniem frakcji podsitowych pochodzących z procesu rozdrabniania samochodów, które były przeznaczone do złomowania w 2019 r. (produkcja 1972-2016). Zastosowano 2, 4 oraz 8% zawartości dodatków (masowo). Rysunek 4.18 przedstawia przykładowe zawartości metali ciężkich w próbkach bez dodatku (ASR0) oraz z 2% dodatkiem haloizytu (ASR+2H). Początkowo można zauważyć, że zawartość metali ciężkich (Zn, Cu, Pb, Ni, Cr, Cd, Co, As,

Mn, V, Sb oraz Hg) w próbkach przeznaczonych do termicznej konwersji jest na podobnym poziomie. Dopiero po procesie spalania zauważa się odmienny rozkład zawartości tych pierwiastków w popiele dennym oraz w spalinach. Przykładowo analizując próbki popiołów dennych, można zauważyć, iż zawartość Cr rośnie, a Mn maleje wraz z zastosowaniem dodatku. Wpływ haloizytu można także zauważyć podczas analizy spalin, gdzie w przypadku ASR0 największy procent próbki stanowi Zn, natomiast dla ASR+2H ilość ta maleje na rzecz innych metali ciężkich (np. Pb).



Rys. 4.18. Porównanie zawartości metali ciężkich dla ASR0 oraz ASR+2H

Fig. 4.18. Comparison of heavy metal contents for ASR0 and ASR+2H

Najbardziej korzystną sytuacją ze względów środowiskowych jest zatrzymanie metali ciężkich w popiele dennym oraz zmniejszenie ich zawartości w spalinach. Porównując współczynniki retencji (R), otrzymane dla wszystkich badanych próbek (tab. 4.17), można zaobserwować tendencje do zatrzymywania poszczególnych metali ciężkich w popiele dennym. Zgodnie z wynikami można zauważyć, iż 2% dodatek haloizytu powoduje retencje dla Zn, Pb, Ni, Cr, Co, V, natomiast 4% (oprócz wyżej wymienionych) dla As. Ponadto Pb, Co i V zostają zatrzymane w popiele dennym dla 8% dawki haloizytu ($R > 100\%$). Otrzymane wyniki pokazują wzrost zawartości Pb dla 2 i 4% dodatku haloizytu. Analizując powyższe można zauważyć retencje metali ciężkich w popiele dennym dla badanych próbek z wykorzystaniem haloizytu.

Porównując wpływ haloizytu oraz kaolinu na retencje metali ciężkich, można wywnioskować korzystniejszy wpływ zastosowania pierwszego z nich. Podczas badań stwierdzono, iż 2% dodatek haloizytu jest najbardziej sprzyjający podczas termicznej konwersji ASR (sześć zaabsorbowanych metali ciężkich w popiele dennym). Szczegółowe opracowanie badań zaprezentowano w [50, 51].

Retencja metali ciężkich w popiele z jednej strony może przynieść korzystne efekty dla środowiska, natomiast z drugiej ważne jest, aby mimo zatrzymania metali ciężkich podczas termicznej konwersji w popiele dennym nie doprowadzić do wymywania się tych pierwiastków podczas składowania. Istnieje wiele sposobów określenia tego parametru wśród których można wyróżnić metody statyczne [52, 53, 54, 55, 56, 57, 58] oraz dynamiczne [59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66]. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Gospodarki w sprawie dopuszczenia odpadów do składowania na składowiskach [67] oraz Decyzją Rady Unii Europejskiej [68] obowiązującymi prawnie metodami są [58] oraz [66]. W dokumentach tych także jednoznacznie zawarto dopuszczalne, graniczne wartości wymywalności poszczególnych metali ciężkich.

W ramach przeprowadzonych badań wykonano analizę wpływu glinokrzemianowych dodatków paliwowych zastosowanych podczas spalania ASR na wywywalność metali ciężkich z popiołu dennego. Analizę przeprowadzono z wykorzystaniem metody statycznej [58] oraz stosunku cieczy do fazy stałej wynoszącego 2 l/kg. Określono współczynnik retencji metali ciężkich w popiele dennym (R) (tab. 4.19) oraz ilość składnika wymytego (A) (tab. 4.20). Zgodnie z otrzymanymi wynikami zaobserwowano retencje następujących pierwiastków:

- 2% H: Zn, Pb, Co, Mn, V,
- 4% H: Zn, Pb, Co, Mn,
- 8% H: Pb, Co, Mn, V,
- 2% K: Cu, Pb, Ni, Cr, Co,
- 4% K: Pb, Ni, Cr, Co,
- 8% K: Co.

Zgodnie z tab. 4.20, największą ilość Zn zanotowano w odcieku dla próbek z dodatkiem haloizytu oraz kaolinu. Porównując otrzymane wyniki dla wszystkich próbek z dopuszczalnymi wartościami [38, 67], nie przekroczono poziomu granicznego dla Zn, Cu, Pb, Ni, Cr, Cd, As oraz Hg. W przypadku dodatku haloizytu, otrzymana zawartość Sb przekracza dwukrotnie poziom dopuszczalny. Dla kaolinu następuje przekroczenie Sb do 2,5 razy większej wartości od dopuszczalnej. Dodatkowo dodatek kaolinu powoduje przekroczenie wartości granicznej dla Hg (ponad 3,6 razy większa wartość). Nie istnieje jednoznaczny kierunek wymywalności wszystkich analizowanych metali ciężkich wraz z ilością dodatków.

Tabela 4.19

Wyniki współczynnika retencji metali ciężkich (R) w popiele dennym podczas badań wymywalności

Parametr	R, %					
	ASR+2H	ASR+4H	ASR+8H	ASR+2K	ASR+4K	ASR+8K
Zn	179,0	119,5	66,9	40,3	88,5	36,9
Cu	83,0	84,5	80,4	179,6	79,1	66,2
Pb	233,9	242,5	251,3	113,5	116,9	90,4
Ni	87,1	89,0	94,0	283,2	198,9	74,7
Cr	81,5	80,0	74,7	207,1	190,4	88,7
Cd	100,0	100,0	100,0	100,0	70,0	100,0
Co	107,7	144,7	137,8	104,1	161,7	189,5
As	97,1	98,2	70,0	84,7	84,7	77,1
Mn	107,5	104,4	111,8	83,3	78,2	81,5
V	105,3	98,5	106,7	82,6	82,1	67,0
Sb	59,8	72,6	89,6	90,7	81,0	77,6
Hg	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabela 4.20

Ilość składników wymytych (A) podczas badań wymywalności

Parametr	A, mg/kg						
	ASR0	ASR+2H	ASR+4H	ASR+8H	ASR+2K	ASR+4K	ASR+8K
Zn	0,304	0,297	0,173	0,062	0,241	0,239	0,227
Cu	0,040	0,072	0,058	0,066	0,050	0,082	0,125
Pb	0,018	0,074	0,048	0,024	0,072	0,060	0,052
Ni	0,048	0,042	0,040	0,066	0,032	0,024	0,050
Cr	0,038	0,064	0,058	0,046	0,046	0,038	0,054
Cd	0,002	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012
Co	0,020	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,038
As	0,020	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030
Mn	0,010	0,022	0,018	0,014	0,020	0,020	0,014
V	0,020	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030
Sb	0,040	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050
Hg	0,000	0,011	0,011	0,010	0,011	0,011	0,011

Przedstawione wyniki badań pokazały zasadność stosowania glinokrzemianowych dodatków paliwowych podczas termicznej konwersji ASR. Dodatkowo zaobserwowano, że dodatki te powodują większą tendencję do braku wymywalności metali ciężkich z popiołów dennych. Szczegółowe opracowanie badań zaprezentowano w [50, 51].

4.4. Wykorzystanie funkcjonalizowanych UPS w charakterze sorbentu CO₂

Jakub Sobieraj, Marcin Lutyński, Piotr Sakiewicz, Krzysztof Piotrowski, Sylwester Kalisz

Implementacja zasad gospodarki obiegu zamkniętego (GOZ, ang. Circular Economy – CE) wymusza nowatorskie podejście także do procesów spalania i zagospodarowania ubocznych produktów spalania. Podejście takie charakteryzuje się tworzeniem tzw. zamkniętej pętli procesów, w których odpady z jednych procesów są wykorzystywane jako surowce w innych procesach. Umożliwia to redukcję ilości odpadów poprodukcyjnych, a także minimalizuje zużycie surowców kopalnych oraz emisję substancji niepożądanych. Podejście takie umożliwia również obniżenie zużycia energii np. przez integrację procesów technologicznych, dając efekt synergii, co pozwala na ograniczenie zużycia energii przez współtworzenie produktów, wykorzystując ciepło jednego procesu do zmian własności bądź struktury materiałów, dając np. ubocznym produktom spalania drugie życie. Autorzy skierowali swoje zainteresowania w stronę spalania biomasy, ponieważ ten rodzaj paliwa w najbliższym czasie, w przeciwieństwie do paliw kopalnych, ma jeszcze przed sobą perspektywy na znaczący udział w „miksie” energetycznym. Optymalizacja procesów spalania biomasy oraz równoczesna, zintegrowana, zaawansowana konwersja termiczna dodatków funkcjonalnych (np. glinokrzemianów) pozwala na wytworzenie zaawansowanych heterogenicznych mieszanin o własnościach sorpcyjnych, stanowiących potencjalnie ciekawe pole do prac nad tanimi sorbentami. Takie podejście, oprócz znalezienia zastosowania dla bezpiecznego dla środowiska materiału, umożliwi w przyszłości również zagospodarowanie dużych ilości tego typu odpadów przemysłowych, będących nowo opracowanymi substytutami, np. dla materiałów mineralnych pochodzenia górniczego, co jest równie ważną kwestią dla środowiska naturalnego.

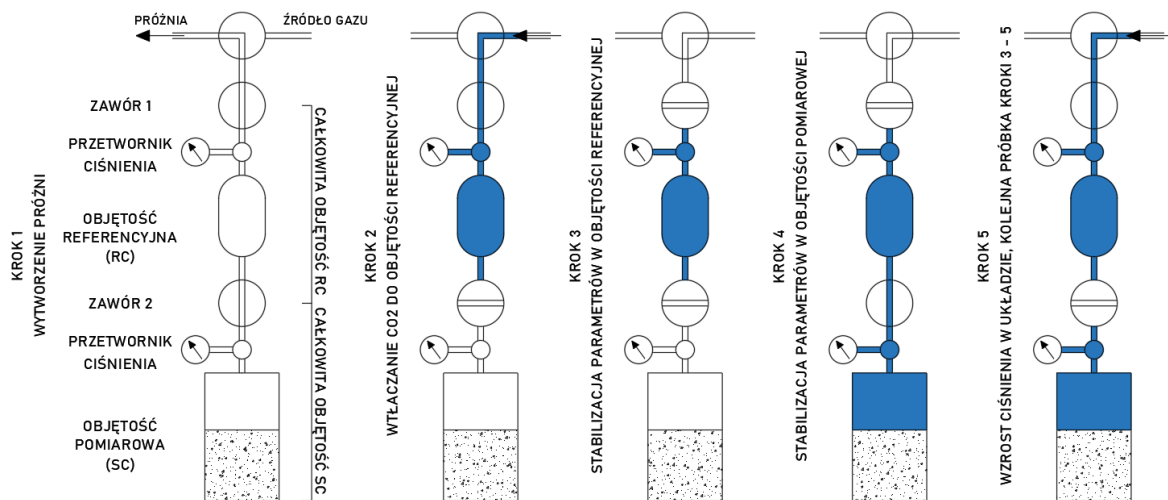
Nowe podejście m.in. w gospodarce energetycznej stawia na optymalizację wielokryterialną procesów technologicznych i wymusza uwzględnienie aspektów oceny cyklu życia (LCA - Life Cycle Assessment) w ocenie procesów zintegrowanych, co niejednokrotnie (przy parametryzacji wymagań, dla własności produktów odzysku) skłania autorów technologii oraz kadry kierownicze zakładów przemysłowych do przyznawania różnych, czasem nieoczywistych wag poszczególnym kryteriom oceny. W takim przypadku nawet mniejsza pojemność sorpcyjna może z powodzeniem zostać zrekompensowana ich powszechną dostępnością i bardzo niskim kosztem, a także brakiem opłat za zagospodarowanie odpadów. Odpowiedzią autorów jest próba zagospodarowania w ten sposób popiołów ze spalania biomasy.

W monografii przedstawiono analizy zdolności adsorpcyjnych popiołów biomasowych, stanowiących UPS pochodzący z różnego źródła, a także wytworzony z różnego rodzaju biomasy. W ramach badań wykonane zostały analizy wpływu zawartości części palnych na zdolności adsorpcyjne biomasy, wpływu dodatków paliwowych w postaci glinokrzemianów

na zdolności adsorpcji CO₂ oraz efekt synergii występujący w takim połączeniu, a także porównanie zdolności adsorpcyjnych CO₂ dla procesów laboratoryjnych i przemysłowych.

4.4.1. Wpływ dodatków paliwowych na proces adsorpcji CO₂

Pierwszym z zagadnień dotyczących adsorpcji CO₂ przez UPS jest analiza wpływu dodatków paliwowych na proces. Prezentowane podejście autorów jest zgodne z założeniami CE i równocześnie jest oparte na próbie integracji i optymalizacji procesów spalania biomasy z dodatkami funkcjonalnymi. Niemniej jednak dla osiągnięcia efektu synergii dla procesów spalania i uzyskania mieszanin, charakteryzujących się akceptowalnymi zdolnościami adsorpcji CO₂, należy przeprowadzić wiele doświadczeń i eksperymentów. W tym celu zbadano, eksperymentalnie z wykorzystaniem wysokociśnieniowego stanowiska adsorpcyjnego – UPS, popioły uzyskane ze współspalania biomasy z różnymi kombinacjami dodatków nanostrukturalnych (surowy, suszony, kalcynowany haloizyt, kaolinit) oraz z różnym udziałem masowym (2% oraz 4%) [69]. Takie dodatki funkcjonalne zostały wprowadzone m.in. w celu poprawy wydajności spalania biomasy słomy i modyfikacji struktury popiołu paleniskowego w kotłach energetycznych. Zauważono także, iż dodatki te oprócz poprawy parametrów spalania znacznie zwiększają zdolność adsorpcji CO₂ tak modyfikowanych popiołów. Badania te wykonywane były na stanowisku adsorpcji ciśnieniowej z użyciem popiołów uzyskanych w warunkach laboratoryjnych, wg schematu przedstawionego na rys. 4.19.

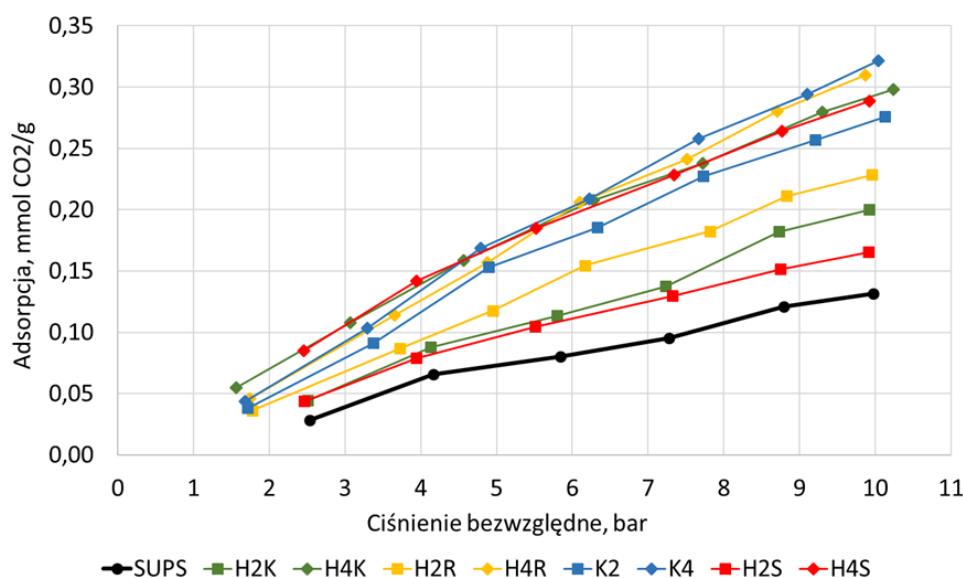


Rys. 4.19. Schemat badania procesu adsorpcji ciśnieniowej
Fig. 4.19. Scheme of testing the pressure adsorption process

Dla uzyskanych w ten sposób wyników w zakresie ciśnienia bezwzględnego 2-10 barów obliczone zostały izotermy adsorpcji w temperaturze 30°C wg kilku różnych modeli matematycznych, m.in. Langmuira, Freundlicha czy Temkina. Próbki zostały nazwane zgodnie z tab. 4.21. Na rys. 4.20 i tab. 4.23 przedstawione zostały wyniki analiz procesu adsorpcji CO₂ przez UPS-y.

Tabela 4.21

Opis badanych próbek	
Nazwa próbki	Symbol próbki
Słoma pszenna – próbka referencyjna	SUPS
Słoma z 2% masowym dodatkiem haloizytu surowego	H2R
Słoma z 4% masowym dodatkiem haloizytu surowego	H4R
Słoma z 2% masowym dodatkiem haloizytu suszonego	H2S
Słoma z 4% masowym dodatkiem haloizytu suszonego	H4S
Słoma z 2% masowym dodatkiem haloizytu kalcynowanego	H2K
Słoma z 4% masowym dodatkiem haloizytu kalcynowanego	H4K
Słoma z 2% masowym dodatkiem kaolinu	K2
Słoma z 4% masowym dodatkiem kaolinu	K4



Rys. 4.20. Wyniki analizy sorpcji ciśnieniowej UPS z dodatkami paliwowymi
 Fig. 4.20. Results of pressure sorption analysis of combustion by-products with fuel additives

Dla przedstawionych powyżej wyników obliczone zostały modele adsorpcji. W tab. 4.22 pokazane zostały parametry modeli izoterm wraz z obliczonym dopasowaniem modelu do wartości pomiarowych R².

Na rys. 4.21 przedstawione zostały wyniki procesu adsorpcji reprezentowane modelem izotermy Freundlicha.

Dodatkowo obliczony został efekt synergii popiołów i dodatków strukturalnych, który bazuje na wynikach uzyskanych dla popiołu bez dodatków paliwowych oraz zdolności adsorpcji dwóch dodatków paliwowych (haloizyt surowy oraz kaolinit, rys. 4.22).

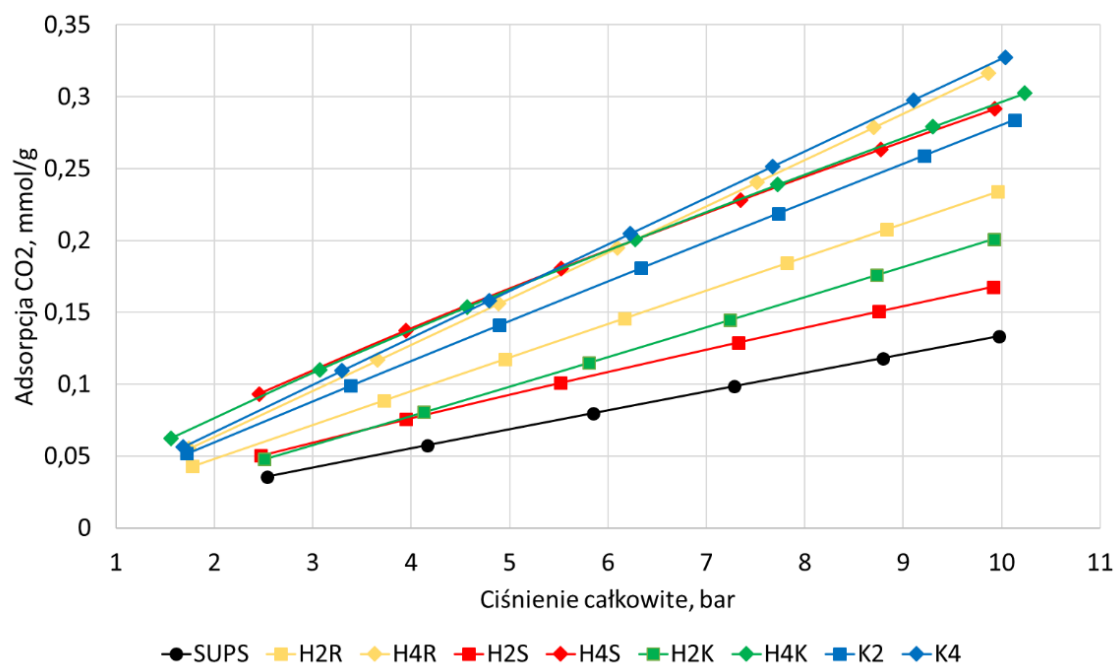
W tab. 4.23 przedstawione zostało porównanie adsorpcji uzyskanej eksperymentalnie oraz adsorpcji teoretycznej, obliczonej z wykorzystaniem wyników otrzymanych dla próbek z uwzględnieniem ich udziału masowego w analizowanej mieszaninie. W tab. 4.24 przedstawiony został efekt synergii, obliczony na podstawie wyników z tab. 4.23.

Tabela 4.22

Parametry modeli izoterm adsorpcji

Model	Langmuir			Temkin			Freundlich		
	q_L	K_L	R^2	B_T	K_T	R^2	K_F	n	R^2
Jedn.	mmol/g	l/bar	-	(kJ*g)/(kg*mmol)	l/bar	-	(mmol*bar)/g	-	-
SUPS	1,788	0,0080	0,982	34653,71	0,566	0,975	0,0146	1,040	0,981
H2R	5,037	0,0049	0,995	22284,58	0,665	0,958	0,0242	1,014	0,994
H4R	13,621*	0,0024*	0,995*	16446,3	0,662	0,957	0,0317	0,995	0,995
H2K	1,754	0,0119	0,984	29303,95	0,665	0,997	0,0207	1,038	0,982
H4K	1,153	0,0342	0,999	19228,62	0,834	0,970	0,0430	1,192	0,998
H2S	0,775	0,0275	0,995	29142,6	0,642	0,991	0,0230	1,155	0,993
H4S	1,041	0,0387	0,998	17458,48	0,695	0,989	0,0448	1,225	0,996
K2	2,832	0,0109	0,990	18381,02	0,668	0,972	0,0306	1,040	0,988
K4	47,432*	0,0007*	0,995*	16045,71	0,674	0,966	0,0338	1,016	0,993

* zredukowana ilość punktów pomiarowych



Rys. 4.21. Proces adsorpcji reprezentowany modelem Freundlicha
 Fig. 4.21. The adsorption process represented by the Freundlich model

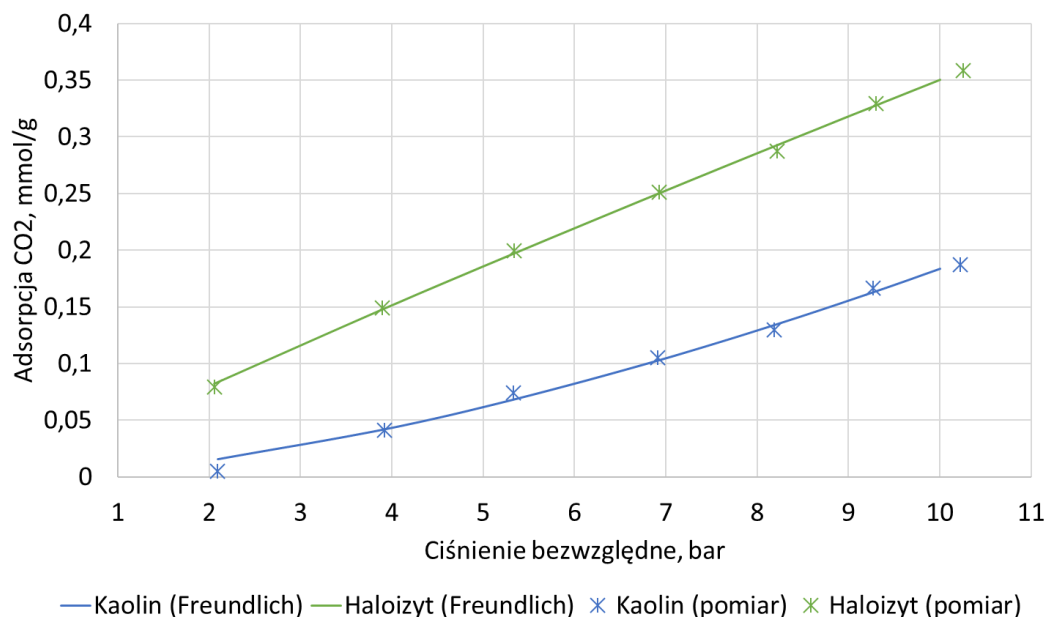
Rys. 4.22. Wykres adsorpcji CO₂ przez haloizyt oraz kaolin (modele Freundlicha)Fig. 4.22. Plot of CO₂ adsorption by halloysite and kaolin (Freundlich models)

Tabela 4.23

Porównanie adsorpcji eksperymentalnej i teoretycznej analizowanych próbek

Ciśnienie, bar	Adsorpcja eksperymentalna, mmol/g				Adsorpcja obliczona, mmol/g			
	2	5	8	10	2	5	8	10
HR	0,080	0,186	0,285	0,350	-	-	-	-
K	0,015	0,062	0,129	0,183	-	-	-	-
SUPS	0,028	0,069	0,108	0,134	-	-	-	-
H2R	0,048	0,119	0,188	0,235	0,039	0,092	0,143	0,177
H4R	0,064	0,160	0,256	0,321	0,046	0,108	0,167	0,206
K2	0,060	0,144	0,226	0,280	0,026	0,067	0,112	0,143
K4	0,067	0,165	0,262	0,326	0,024	0,066	0,115	0,150

Tabela 4.24

Efekt synergii w procesie adsorpcji

Próbka	Ciśnienie, bar			
	2	5	8	10
H2R	24,1%	29,1%	31,7%	33,0%
H4R	38,7%	48,1%	53,0%	55,5%
K2	132,2%	114,1%	101,9%	95,4%
K4	181,1%	148,7%	127,8%	117,0%

Podsumowując, dodatek 4% mas. kaolinitu do biomasy (słomy) spowodował ponad 2,5-krotny wzrost zdolności adsorpcji CO₂ w stosunku do popiołu ze spalania czystej biomasy słomy (o zdolności adsorpcji CO₂ 0,132 mmol/g). W przypadku dodania do procesu spalania słomy 4% wag. nanostruktur, najlepsze efekty (zdolność adsorpcji popiołu) uzyskano w następującej kolejności: kaolinit (0,321 mmol/g), haloizyt surowy (0,310 mmol/g), kalcynowany haloizyt (0,298 mmol/g) i suszony haloizyt (0,288 mmol/g). Zwiększenie dawki (w stosunku do wszystkich badanych substancji) dodatku biomasy słomy z 2 do 4% mas. nie

tylko zwiększa zdolność adsorpcji otrzymanego popiołu, wzbogaconego w ten sposób o dodatki nanostrukturalne, ale również znacząco zmniejsza różnice pomiędzy maksymalną zdolnością adsorpcji każdego popiołu. Wyniki eksperymentalne przeanalizowano przy użyciu 3 modeli izoterm adsorpcji: Freundlicha, Langmuira i Temkina. Uzyskane wyniki mogą być wykorzystane w projektowaniu procesów PSA lub jako stałe adsorbenty CO₂, bazując na korzystnej dla środowiska opcji wykorzystania popiołów ze spalania biomasy z odpowiednio dobranymi dodatkami. Wykazany został także efekt synergii popiołu i dodatków nanostrukturalnych dodawanych do procesu spalania, co pokazuje, że oprócz pozytywnego wpływu na proces spalania, kocioł oraz urządzenia pomocnicze pozwala na osiągnięcie poprawy zdolności adsorpcji CO₂, co w pewnym stopniu przyczynia się do waloryzacji UPS-ów.

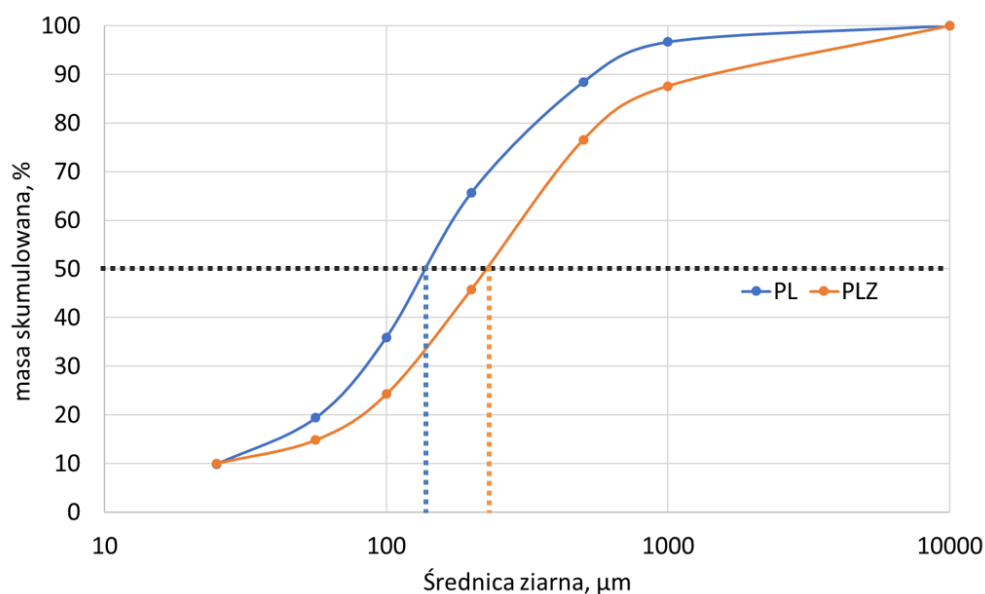
4.4.2. Wpływ zawartości części palnych oraz rozkładu ziarnowego na właściwości adsorpcyjne UPS

Popioły jako bardzo złożone mieszaniny różnych związków mineralnych, związków chemicznych i pierwiastków, mają bardzo duży potencjał ponownego wykorzystania w myśl idei GOZ. Oprócz tego, wszystkie z wymienionych składowych charakteryzują się określonymi wielkościami ziarna, zależnymi od wielu czynników, tj. technologii spalania, temperatury procesu, mielenia itp. Czynniki te, skład oraz rozkład ziarnowy mają wpływ na proces adsorpcji CO₂. Dla popiołów pochodzenia przemysłowego wykonane zostały badania adsorpcji CO₂. UPS wykorzystywane w badaniach pochodzą ze spalania biomasy drzewnej pochodzącej ze śinki drzew. Z uwagi na proces, któremu są poddawane oraz długie leżakowanie, charakteryzują się one dużą zawartością wilgoci oraz podwyższoną zawartością popiołu. Podstawę badania stanowiły 2 próbki. Pierwsza to popiół lotny (PL) odebrany spod filtra. Druga z próbek stanowi mieszaninę popiołu lotnego oraz żużła (PLZ) w proporcjach zgodnych z warunkami ruchowymi kotła rusztowego. Można przyjąć, że udział masowy żużla w mieszaninie stanowi ok. 85%, natomiast popiół lotny resztę. Mieszanina ta jest odbierana przez obsługę bloku ciepłowniczego na wyjściu z procesu i stanowi odpad, a tym samym jest potencjalnym materiałem, przeznaczonym do składowania bądź produktem handlowym o kodzie odpadu 10 01 03.

W pierwszej kolejności obie próbki zostały odsiane na sicie wibracyjnym o wielkości oczka 1 mm. W dalszej kolejności frakcje podsitowe zostały podzielone na sitach wibracyjnych na 5 frakcji, w zależności od uziarnienia:

- <25 μm,
- 25 μm-56 μm,
- 56 μm-100 μm,
- 100 μm-200 μm,
- 200 μm-500 μm.

Na rys. 4.23 przedstawiony został rozkład ziarnowy próbek wraz z zaznaczoną średnicą charakterystyczną d_{50} .



Rys. 4.23. Rozkład ziarnowy próbek PL oraz PLZ
Fig. 4.23. Particle size distribution of PL and PLZ samples

Na podstawie analizy sitowej obliczone zostały charakterystyczne wskaźniki d_{10} , d_{50} oraz d_{90} (tab. 4.25). Dodatkowo przeprowadzona została analiza części palnych w popiele (strata prażenia, LOI, ang. Loss on Ignition) przedstawiona w tab. 4.26.

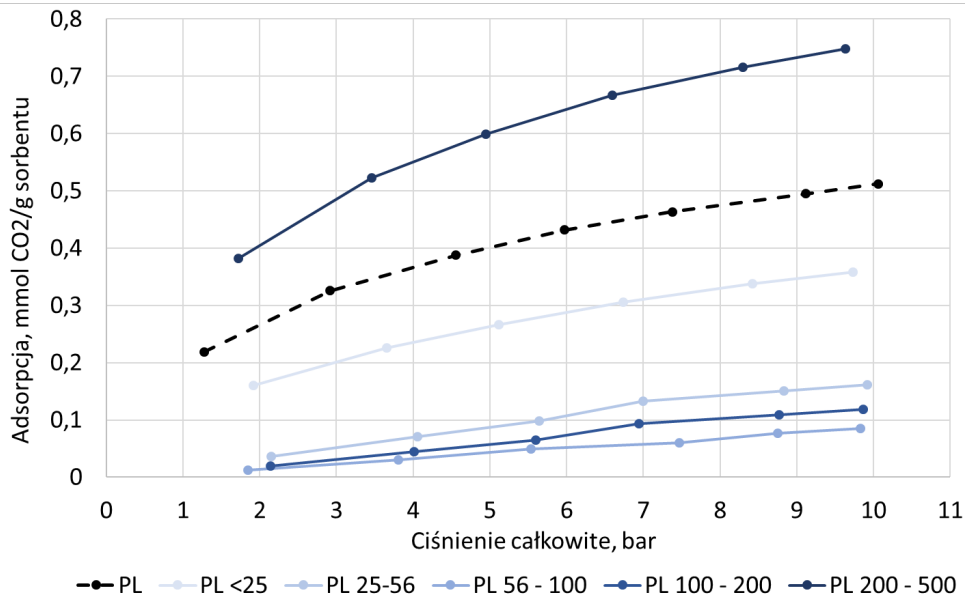
Tabela 4.25
Charakterystyczne wskaźniki rozkładu ziarnowego
badanych próbek

Wskaźnik	PL, μm	PLZ, μm
d_{10}	25,25	24,81
d_{50}	147,34	241,43
d_{90}	596,74	2727,09

Tabela 4.26
Zawartość części palnych (LOI)
w badanych próbkach

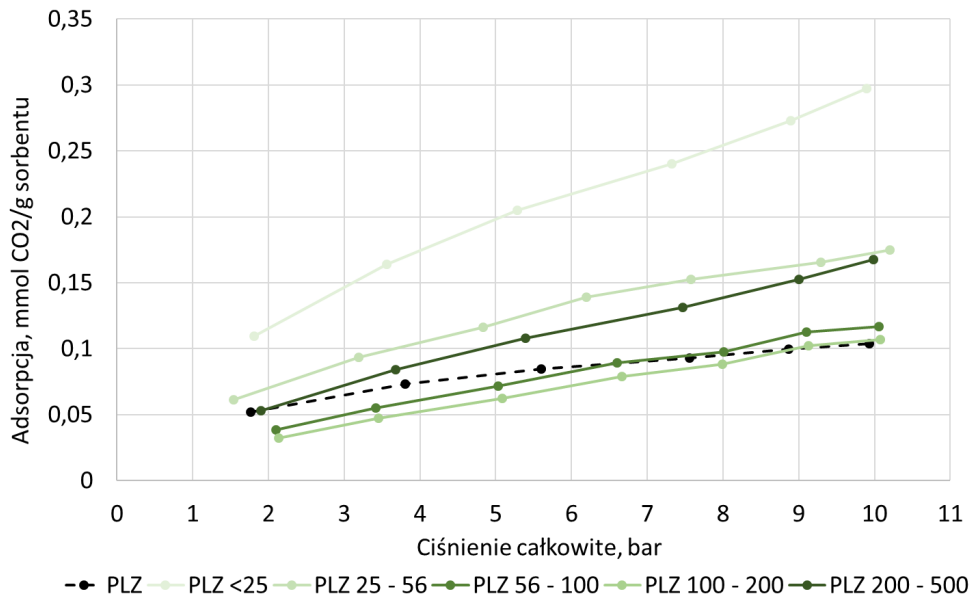
Frakcja, μm	PL, %	PLZ, %
1000 - 500	86,68	2,90
500 - 200	49,25	3,32
200 - 100	4,50	1,80
100 - 56	5,37	5,53
56 - 25	8,56	9,34
<25	22,26	17,60

Dla każdej z próbek oraz kolejnych jej frakcji wykonane zostały badania procesu adsorpcji CO_2 z użyciem opisywanej aparatury wysokociśnieniowej. Wyniki zostały przedstawione na rys. 4.24-4.25.



Rys. 4.24. Wykres adsorpcji CO₂ w funkcji ciśnienia bezwzględnego próbki PL wraz z podziałem na frakcje ziarnowe

Fig. 4.24. Graph of CO₂ adsorption as a function of the absolute pressure of the PL sample with the division into particle fractions



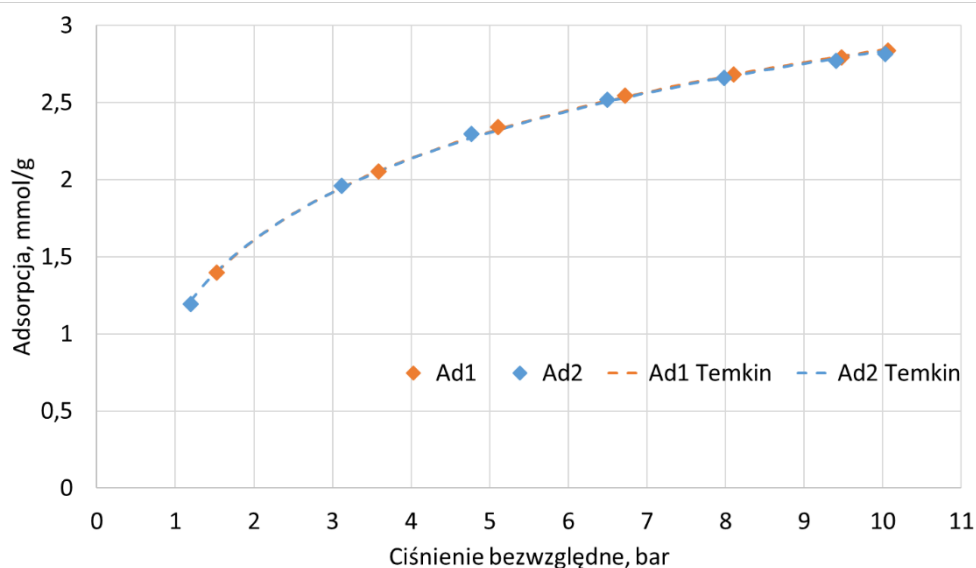
Rys. 4.25. Wykres adsorpcji CO₂ w funkcji ciśnienia bezwzględnego próbki PLZ wraz z podziałem na frakcje ziarnowe

Fig. 4.25. Plot of CO₂ adsorption as a function of the absolute pressure of the PLZ sample with division into particle fractions

Z dwóch frakcji (1000 μm -500 μm oraz 500 μm -200 μm) popiołu lotnego wykonane zostały dwa dodatkowe adsorbenty (Ad1 oraz Ad2). Celem procesu było wytworzenie (na bazie popiołu lotnego) materiału o wysokiej zdolności adsorpcyjnej. Proces, w którym wytwarza się sorbent musi być jak najmniej kosztowny oraz jak najprostszy technologicznie, a uzyskane efekty muszą pokrywać nakład inwestycyjny, potrzebny do wytworzenia tego typu materiału. Do tego celu wykorzystana została separacja wodna. Separacja ta miała za zadanie oddzielenie cząstek o gęstości wyższej niż gęstość wody (ok. 1000 kg/m³) od cząstek

lekkich, np. odgazowanych części palnych, czyli karbonizatu. Idea zastosowania separacji grawitacyjnej w ośrodku wodnym bazuje na różnicy gęstości. Części mineralne są na ogół cięższe (gęstsze) niż woda, dzięki czemu możliwa jest ich bardzo dobra separacja, bez użycia specjalistycznych instrumentów laboratoryjnych. Odseparowane w ten sposób cząstki zostały zebrane z powierzchni wody oraz wysuszone. Następnie próbka podzielona została na dwie części. Jedna z nich stanowiła gotowy adsorbent Ad1, a druga została poddana dodatkowemu procesowi mielenia w młynku Hardgrove'a przez 60 cykli. Otrzymany pył stanowił próbkę Ad2. Celem procesu mielenia była identyfikacja wpływu wielkości ziaren próbki na właściwości adsorpcyjne. Dodatkowo zweryfikowana została zawartość części palnych w próbce, która wyniosła $LOI = 93,56\%$, co świadczy o skuteczności separacji wodnej oraz pokazuje, że większość odseparowanej próbki stanowi frakcja palna – karbonizat. Przed procesem separacji wodnej LOI nadawy wyniosło $59,20\%$.

Dla opisanych powyżej próbek wykonane zostały badania procesu adsorpcji CO_2 . Na rys. 4.26 przedstawione zostały wyniki badań eksperymentalnych wraz z izotermami adsorpcji Temkina, który w bardzo dobrym stopniu odzwierciedla wyniki badań.



Rys. 4.26. Wykres adsorpcji wraz z izotermami adsorpcji w funkcji ciśnienia bezwzględnego dla dwóch adsorbentów Ad1 oraz Ad2

Fig. 4.26. Adsorption graph with adsorption isotherms as a function of absolute pressure for two adsorbents Ad1 and Ad2

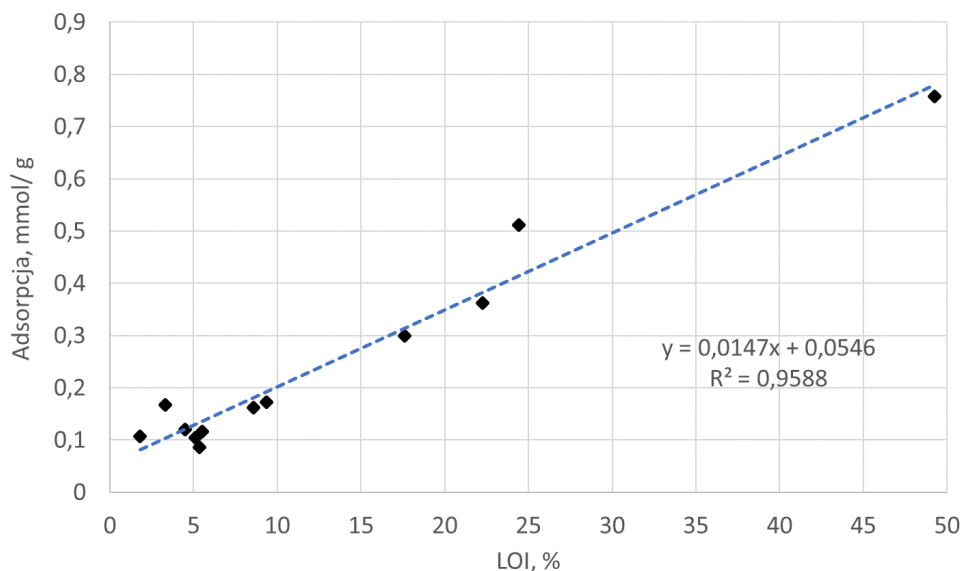
Prezentowane wyniki pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków. Pierwszym z celów prezentowanych badań adsorpcyjności było wyznaczenie zależności pomiędzy zawartością części palnych w popiele (LOI) a ilością zaadsorbowanego CO_2 . Wyniki (tab. 4.27) przedstawiają zdolność adsorpcji CO_2 przy ciśnieniu równym 10 bar-ów, obliczoną dla każdej z próbek.

Tabela 4.27

Zależność pomiędzy zdolnością adsorpcji a LOI badanych próbek

Próbka	Adsorpcja CO ₂ , mmol/g	LOI, %
PL 500-200	0,7573	49,25
PL 200-100	0,1198	4,50
PL 100-56	0,0868	5,37
PL 56-25	0,1626	8,56
PL <25	0,3621	22,26
PL	0,5111	24,44
PLZ 500-200	0,1676	3,32
PLZ 200-100	0,1065	1,80
PLZ 100-56	0,1166	5,53
PLZ 56-25	0,1728	9,34
PLZ <25	0,2995	17,60
PLZ	0,1043	5,09

Wyznaczona została zależność adsorpcyjności CO₂ od zawartości części palnych (LOI), która została zaprezentowana na rys. 4.27.



Rys. 4.27. Wykres zależności ilości zaadsorbowanego CO₂ w funkcji zawartości części palnych wraz z liniową funkcją trendu

Fig. 4.27. Graph of the amount of adsorbed CO₂ as a function of the content of unburnt carbon with a linear trend function

Z wykresu wynika, że istnieje spodziewana, silna zależność pomiędzy zawartością części palnych w UPS a ilością zaadsorbowanego CO₂. Podobnie jak w węglach, adsorpcja zachodzi w materii organicznej. Dzięki silnej zależności pomiędzy zawartością części palnych a adsorpcyjnością zdecydowano o wytworzeniu dwóch (opisanych powyżej) adsorbentów, tj. Ad1 oraz Ad2. Uzyskane w ten sposób próbki w zdecydowany sposób odbiegają jakością od popiołów surowych (wprost po procesie spalania). Dodatkowo dzięki przygotowaniu dwóch próbek (Ad1 oraz Ad2) możliwe było określenie wpływu mielenia na ilość zaadsorbowanego dwutlenku węgla. Analizy wykazały, że proces mielenia nie ma znaczenia i w żaden sposób nie wpływa na poprawę właściwości adsorpcyjnych próbek. Różnica

w ilości zaadsorbowanego gazu jest znaczna. W przypadku próbki PL wartość ta wynosiła 0,5111 mmol/g, w przypadku próbki PLZ była ona równa 0,1043 mmol/g. Wyniki uzyskane dla próbek Ad1 oraz Ad2 wynoszą kolejno 2,841 mmol/g oraz 2,833 mmol/g. Zastosowanie opisywanych powyżej procesów pozwala na wytworzenie adsorbentu wykazującego się ponad 5,5-krotnie większą adsorpcyjnością niż popiół lotny (PL) oraz o ponad 27-krotnie większą adsorpcyjnością w porównaniu z mieszaniną popiołu lotnego i żużła (PLZ). Wyniki te pokazują, że w stosunkowo prosty sposób, możliwe jest otrzymanie adsorbentu o dużo wyższej zdolności adsorpcji CO₂. Badania te pokazują także, że popiół lotny z kotła rusztowego może być istotnym źródłem węgla (karbonizatu), który może zostać ponownie wykorzystany w myśl GOZ, jako surowiec o szerokim i wielobranżowym zastosowaniu.

4.5. Wykorzystanie sfunkcjonalizowanych UPS jako sorbentów związków nawozowych w rolnictwie

Piotr Sakiewicz, Krzysztof Piotrowski, Mariola Rajca, Izabella Maj, Sylwester Kalisz, Józef Ober, Janusz Karwot

4.5.1. Wprowadzenie

Procesy technologiczne obejmujące oczyszczanie ścieków komunalnych związane są z wytwarzaniem różnego rodzaju zagęszczonych osadów, stanowiących kłopotliwy – technicznie i ekologicznie – odpad poprocesowy. W celu wdrożenia zasad Circular Economy, w szczególności związanych z sukcesywnym, efektywnym zagospodarowywaniem tego typu pozostałości, opracowano założenia koncepcyjne wieloetapowej konwersji technologicznej tego typu odpadów wraz z finalnym zagospodarowaniem końcowych produktów ubocznych. Tym sposobem technologia ta spełnia kryterium bezodpadowości, co zwiększa jej atrakcyjność i potencjalnie szersze zastosowanie, przy konieczności wieloetapowej, systematycznej konwersji strumieni odpadowych z różnych źródeł [70].

Poszczególne etapy omawianej, proekologicznej technologii obejmują układ kaskadowy celowo zintegrowanych procesów biotechnologicznych, fizycznych, chemicznych oraz energetycznych. Jej elementem wejściowym jest początkowe oczyszczenie ścieków komunalnych z zastosowaniem metod skutkujących wytworzeniem zagęszczonego osadu, który w analizowanym przypadku poddawany jest procesowi fermentacji anaerobowej w zintegrowanej z oczyszczalnią ścieków biogazowni [71, 72, 73, 74]. Powstały po procesie fermentacji beztlenowej osad pofermentacyjny, po procesie suszenia konwekcyjnego z wykorzystaniem np. ciepła odpadowego, powstałego w procesie kogeneracji, może być wykorzystywany jako paliwo stałe w procesach spalania energetycznego. Istotny jest również inny aspekt wysokotemperaturowego procesu spalania związany z jednoczesną sterylizacją stałych pozostałości pofermentacyjnych, stanowiących potencjalne zagrożenie biologiczne.

Inne korzyści technologiczne z procesu spalania to m.in. trwała stabilizacja pozostałości po procesie wytwarzania biogazu i eliminacja niekontrolowanych, wielostopniowych procesów fermentacji anaerobowej związanej z emisją dwutlenku węgla i metanu do atmosfery. Dla uzyskania wyraźnych korzyści technologicznych podczas samego procesu spalania, postanowiono do osadu pofermentacyjnego wprowadzić dodatki funkcjonalne w postaci haloizytu lub kaolinitu o budowie nanostrukturalnej. Otrzymany jako produkt uboczny procesu spalania popiół, właśnie z uwagi na obecność w procesie spalania wymienionych poprzednio dodatków nanostrukturalnych, może być stosowany jako sfunekjonalizowany nawóz mineralny, którego składniki chemiczne nie tylko wzbogacają glebę w związki niezbędne do prawidłowego wzrostu roślin uprawnych (jako ich pierwsza ekstrakcja z wykorzystaniem obecnej w glebie wilgoci), lecz mogą także służyć potem (dzięki obecności glinokrzemianów) jako inertny środowiskowo adsorbent w sposób cykliczny akumulujący, stabilizujący i z odpowiednią szybkością dozujący bezpośrednio do gleby różne związki nawozowe i mikroelementy okresowo dystrybuowane na arealach uprawnych. Tym sposobem uzyskuje się spowolnione, ale stałe uwalnianie desorpcję z wykorzystaniem wilgoci glebowej i wody opadowej bezpośrednio w ekosystemie ryzosfery, jak też efektywnie przeciwdziała się efektom przenawożenia (efektywna akumulacja adsorpcyjna nadmiaru związków nawozowych) lub wymywania ich z pól uprawnych, co prowadzi bezpośrednio do występowania niekorzystnych zjawisk eutrofizacji wód powierzchniowych. Taki układ zdyspergowanych materiałów o właściwościach adsorpcyjnych stanowi pewnego rodzaju korzystny dla rolnictwa system buforowy, którego głównym celem jest uniknięcie potencjalnych wahań stężenia nawozów na terenach upraw rolnych. Należy podkreślić, że sam adsorbent o charakterystycznej strukturze, wynikającej z obecności tetra- i oktaedrów, jest związkiem inertnym dla biosfery i jednym z wielu minerałów tworzących skład chemiczny gleby.

Efekt adsorpcji związków nawozowych jest przede wszystkim związany z zastosowaniem wspomnianych dodatków nanostrukturalnych do procesu spalania osadu pofermentacyjnego. Wprowadzenie do środowiska procesu spalania, związanego z układem reakcji heterofazowych w zakresie wysokiej temperatury, takich związków jak haloizyt lub kaolinit, powoduje potencjalne wytwarzanie złożonych nanostruktur o korzystnych właściwościach adsorpcyjnych względem wybranych składników nawozowych. Jak wykazały badania, dodatki te mają także korzystny wpływ na sam proces spalania [75, 76, 77, 78, 79, 80].

Przykłady zastosowania różnych opcji procesów spalania osadów powstałych w procesach technologicznych oczyszczania ścieków są opisane w literaturze [81]. Przykładem mogą być procesy spalania prowadzone m.in. z wykorzystaniem różnych konfiguracji złóż fluidalnych [82, 83, 84] albo pieców rusztowych [85, 86]. Niemniej, zgodnie z koncepcją technologiczną autorów, wydaje się korzystne uzyskany osad poddać najpierw procesom fermentacji beztlenowej z wytworzeniem biogazu, a dopiero potem poddać procesom spalania zagęszczoną i odpowiednio wysuszoną stałą pozostałość pofermentacyjną [70].

Popiół powstały podczas procesu spalania osadów po procesie fermentacji metanowej charakteryzuje się relatywnie niskim stężeniem chloru w porównaniu z paliwem opartym na biomasie lub RDF. Stąd też spalanie tego typu osadów powstających pośrednio w procesach oczyszczania ścieków jest korzystne technologicznie, w związku z mniejszym ryzykiem występowania zjawisk korozji wysokotemperaturowej elementów układu technologicznego spalania [75]. Powstający popiół nie wykazuje ponadto tendencji do procesów żuźlowania lub spiekania [76, 77], nawet w procesach współspalania [78].

Na podstawie badań przebiegu i efektów procesów technologicznych związanych z procesami spalania (bądź też współspalania) osadów powstałych z procesów oczyszczania ścieków stwierdzono, że powstający produkt uboczny – popiół – może mieć zastosowanie m.in. jako dodatek w procesie wytwarzania betonu [87, 88, 89, 90, 91] lub jako sorbent, np. rtęci z mieszanin gazów poprocesowych [92], siarkowodoru [93, 94], jonów niklu z układów ściekowych [95], jonów Cu(II) [96], kadmu i ołowiu [97] lub radioaktywnego cezu [98]. Na podkreślenie zasługuje niska cena adsorbentu, a wykorzystanie popiołu w kolejnych, uzasadnionych praktycznie, procesach jest zgodne z ogólnymi zaleceniami Circular Economy.

Autorzy, m.in. w ramach prac badawczych Projektu UPS-Plus, zaproponowali innowacyjne [70, 74] zintegrowanie kilku procesów technologicznych, zapoczątkowanych klasycznym układem oczyszczania ścieków komunalnych. Układ ten, zintegrowany procesowo z nowoczesną infrastrukturą technologiczną biogazowni, jest w stanie efektywnie wykorzystywać w procesach fermentacji anaerobowej pozostałości stałe z poprzedniego procesu oczyszczania, a tym samym – zgodnie z ideą przewodnią strategii Circular Economy oraz zrównoważonego rozwoju ekonomiczno-technologicznego – minimalizować strumień koniecznych do utylizacji produktów ubocznych [70]. Ta sama idea odnosi się także do kolejnych etapów procesu kaskadowej konwersji surowca wejściowego – ścieków, w których stałe pozostałości pofermentacyjne są suszone i spalane, a popiół (celowo wzbogacany o funkcjonalne dodatki nanostrukturalne) już podczas konwersji termicznej osadu pofermentacyjnego staje się materiałem mającym pozytywny wpływ na środowisko. Ponadto wykazując możliwości adsorpcyjne względem wybranych składników nawozowych, może być celowo wykorzystany w rolnictwie, co tym samym kończy cykl utylizacyjny zapoczątkowany przez oczyszczanie ścieków komunalnych [70].

Wskazany przez autorów, innowacyjny proces technologiczny [70] może być elastycznie adaptowany do różnych wariantów technologii i ukierunkowywany dla sprecyzowanych zastosowań docelowych, m.in. w zróżnicowanych co do celu i warunków środowiskowych upraw rolniczych, wykazujących tym samym różne wymagania dotyczące efektywności, ograniczeń równowagowych oraz kinetycznych cyklicznych procesów adsorpcji i desorpcji związków nawozowych i mikroelementów. Pierwszy etap prac badawczych związanych z tym zagadnieniem jest opisany w niniejszym rozdziale. Koncentrował się on głównie wokół zagadnień technicznych związanych z efektywnością selektywnej adsorpcji związków nawozowych (tu przedstawiono fragment badań dotyczący jonów

fosforanowych(V) - PO_4^{3-}) na adsorbencie, reprezentującym popiół ze spalania pozostałości pofermentacyjnych z biogazowni wraz z wprowadzonymi do spalania dodatkami nanostrukturalnymi [70]. Wspomniano także uprzednio o możliwości zastosowania efektywnych algorytmów kontrolno-predykcyjnych na bazie sztucznej inteligencji – sztucznych sieci neuronowych dla optymalizacji złożonych procesów oczyszczania ścieków i fermentacji anaerobowej, związanych m.in. z otrzymywaniem stałych produktów ubocznych fermentacji – stosowanych jako jeden z surowców w procesach współspalania albo kompozycji biopaliwa wpływającej na właściwości popiołu.

4.5.2. Materiały i metody doświadczalne

Dla przeprowadzenia badań doświadczalnych związanych z identyfikacją możliwości adsorpcyjnych i desorpcyjnych sfunkcjonalizowanego popiołu pochodzącego ze spalania pozostałości pofermentacyjnych wykorzystano próbki pozostałości stałych, pobrane z komór fermentacyjnych instalacji technologicznej oczyszczalni ścieków komunalnych w Rybniku Orzepowicach (Polska). Instalacja spełnia wymagania norm systemu zapewnienia kontroli PN-EN ISO / IEC 17025: 2018-02; certyfikat akredytacji dla laboratorium No. AB 1775. Szczegółowa analiza modelowa układu technologicznego biogazowni zintegrowanej z układem oczyszczalni ścieków była przedmiotem innej pracy autorów [74]. Biogaz w instalacji jest wytwarzany w dwóch komorach fermentacyjnych (bioreaktorach) o pojemności 2500 m³ każdy z zastosowaniem warunków mezofilowej fermentacji anaerobowej (około 37°C), umożliwiającej produkcję biogazu z około 65% udziałem metanu. Bioreaktor zasilany jest surowym osadem bezpośrednio z układu technologicznego instalacji oczyszczania ścieków – ze zbiorników sedymentacyjnych i zagęszczaczy grawitacyjnych oraz mechanicznych (4,5–5,0% suchej masy). Po procesie fermentacji anaerobowej stałe pozostałości pofermentacyjne są odwadniane za pomocą pras filtracyjnych (8280 Mg/rok, wahania miesięczne od minimum 520 Mg do maksimum 833 Mg). Proces fermentacji anaerobowej jest sterowany i kontrolowany z zastosowaniem systemu automatyki przemysłowej SCADA (pH, stężenie VOC, stężenie suchej masy, udział frakcji mineralnej i frakcji VOC). Po odwodnieniu osad jest poddawany higienizacji z zastosowaniem niegaszonego wapna. Skład chemiczny odwodnionego osadu pofermentacyjnego (wartości średnie oraz minimalne i maksymalne) jest przedstawiony w tab. 4.28 [70].

Skład chemiczny odwodnionego osadu pofermentacyjnego (dane z 2021 roku) [70]

Parametr	Wartość minimalna w analizowanym czasie	Wartość maksymalna w analizowanym czasie	Wartość średnia w analizowanym okresie
pH	7,4	12,5	10,7
Sucha masa (s.m.) [%]	15,3	22,2	19,2
Substancje organiczne [% s.m.]	20,3	63,8	45,6
N całkowity [% s.m.]	1,58	5,16	3,33
NH ₄ [% s.m.]	0,10	0,84	0,60
P całkowity [% s.m.]	2,06	2,95	2,39
Ca [% s.m.]	2,75	17,8	9,48
Mg [% s.m.]	0,50	1,64	0,76
Cd [mg/kg s.m.]	1,27	1,68	1,54
Cu [mg/kg s.m.]	132	270	220,5
Ni [mg/kg s.m.]	16,7	28	20,62
Pb [mg/kg s.m.]	25,1	39,2	30,85
Zn [mg/kg s.m.]	364	1278	660
Hg [mg/kg s.m.]	0,19	0,93	0,44
Cr [mg/kg s.m.]	24,3	59,9	36,5

Dla przeprowadzenia procesu spalania w warunkach laboratoryjnych, próbki pozostałości pofermentacyjnych były dostarczane z pewną zawartością wilgoci. W celu identyfikacji parametrów wejściowych próbek ich zawartość wilgoci określono metodą wagową (wynik 81,7 wt.% - według PN-EN ISO 18134-2:2017-03). Dokonano też pomiaru początkowej zawartości popiołu, zgodnie z normą PN-EN ISO 18122:2016-0 (wynik 7,5 wt.%). Próbki przed dalszymi badaniami zostały wstępnie poddane suszeniu konwekcyjnemu w temperaturze otoczenia, a następnie dosuszeniu w suszarce elektrycznej (dodatkowy efekt sterylizacji) – 12 h w temperaturze 115°C [70].

Wysuszony materiał pofermentacyjny został następnie poddany rozdrabnianiu mechanicznemu w laboratoryjnym młynie nożowym i podzielony na trzy frakcje. Jedną z nich, bez żadnych dodatków, stanowiła próbkę referencyjną, podczas gdy dwie pozostałe próbki zostały wymieszane z nanostrukturalnymi dodatkami glinokrzemianowymi, reprezentowanymi odpowiednio przez kaolinit i haloizyt (dawki po 2 wt.%, określone jako optymalna dawka na podstawie innych niezależnych badań [79, 80]). Tak przygotowane próbki zostały indywidualnie spalane w elektrycznym piecu muflowym, z zachowaniem identycznej procedury procesu i tych samych warunków spalania dla każdej z trzech próbek. W tym celu odmierzoną masę wysuszonego osadu pofermentacyjnego (bez i z odpowiednim dodatkiem) umieszczano w laboratoryjnym tyglu ceramicznym, podgrzewano i spopielało w atmosferze powietrza, w strefie stałej temperatury 550°C (PN-EN ISO 18122:2016-0 – oznaczanie zawartości popiołu dla biopaliw), dzięki czemu otrzymywano chemicznie stabilny

popiół (w trzech wariantach). Stosując opisaną procedurę otrzymano próbki oznaczone jako: A1 – próbka referencyjna (bez dodatków), A2 – spalanie z kaolinitem oraz A3 – spalanie z haloizytem.

Analiza paliwa została przeprowadzona według zaleceń norm europejskich, uwzględniających w szczególności: wilgotność PN-EN ISO 18134-2:2017-03, zawartość popiołu PN-EN ISO 18122:2016-01, ciepła spalania (HHV i LHV) PN-EN ISO 18125:2017-07, stężenie chloru i siarki w próbce metodą IC (chromatografia jonowa) wg PN-EN ISO 16994:2016-10, stężenie węgla, wodoru i azotu w próbce z zastosowaniem analizy instrumentalnej IR wg PN-EN ISO 16948:2015-07. Skład chemiczny otrzymywanego w trzech przypadkach (A1–A3) popiołu określono metodą ICP-OES (ang. Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry). Wymagane dla pełniejszej charakterystyki produktów spalania temperatury topnienia popiołu wyznaczono z zastosowaniem metody mikroskopowo-fotograficznej, zgodnie z normą CEN/TS 15370-1:2007, przy założeniu maksymalnej temperatury procesu 1500°C oraz warunków utleniających i redukujących. Zidentyfikowano eksperymentalnie początkową temperaturę odkształcenia (IDT), temperaturę mięknięcia (ST), temperaturę półkuli (HT) oraz temperaturę płynięcia (FT).

Na podstawie analizy określono wartości parametrów charakteryzujących osad pofermentacyjny. Otrzymano następujące wartości: wilgotność – 1,8 wt.% (w odniesieniu do dostarczonego wilgotnego materiału, w.m.), stosunkowo wysoka zawartość popiołu – 58,3 wt.% (w odniesieniu do suchej masy, s.m.), HHV – 13,69 MJ/kg (s.m.), LHV – 12,54 MJ/kg (w.m.) oraz stężenia poszczególnych pierwiastków, wśród których uwagę zwraca stosunkowo niska wartość stężenia Cl – 0,089 wt.% (s.m.), stężenia innych pierwiastków wyniosły C – 31,77 wt.% (s.m.), H – 4,05 wt.% (s.m.), N – 3,71 wt.% (s.m.) oraz S – 1,34 wt.% (s.m.) [70].

Skład chemiczny popiołów uzyskanych w procesie spalania próbek A1-A3 przedstawiono w tab. 4.29 [70]. Należy podkreślić, że otrzymany popiół ze spalania osadów pofermentacyjnych wykazuje stosunkowo wysokie wartości stężenia związków alkalicznych, reprezentowanych przez wapń (29,49%) lub potas (1,87%), które są związane m.in. z procesami żuźlowania. Wyraźnie odznacza się wysoka wartość stężenia krzemionki (30,20%) i fosforu (14,72%), co jest jednak charakterystycznymi wartościami obserwowanymi przy tego typu odpadach [99]. Obecność w układzie reakcyjnym krzemionki wraz z chlorem, sodem, potasem i innymi metalami alkalicznymi jest odpowiedzialna za wytwarzanie eutektyków, charakteryzujących się niskimi temperaturami topnienia [100, 101]. Niemniej jednak, wyznaczone metodami analizy instrumentalnej, wartości temperatury topnienia analizowanych popiołów A1-A3 można scharakteryzować jako stosunkowo wysokie. Decydujący wpływ na te wartości może mieć stosunkowo niskie stężenie chloru (0,089%). Z tego względu popioły A1-A3 poddawane analizie powinny potencjalnie wykazywać umiarkowaną tendencję do żuźlowania i do złożonych zjawisk korozji wysokotemperaturowej, ściśle skorelowanych z wartościami AFT i stężeniem chloru [102].

Wprowadzenie do układu reakcyjnego w środowisku wysokiej temperatury nanostrukturalnych dodatków w postaci haloizytu i kaolinitu powinno, według popartych doświadczeniem technologicznym przewidywań, dodatkowo polepszyć uwarunkowania techniczne spalania z uwagi na wiązanie chemiczne sodu i potasu, głównie w postaci związków charakteryzujących się wyższymi wartościami temperatury topnienia [103], a także powinno zmniejszyć intensywność procesu zanieczyszczania powierzchni grzewczych kotłów i aglomeracji w złożach fluidalnych, obniżyć stężenia KCl i NaCl w popiele, w efekcie prowadząc do ograniczenia szybkości korozji wysokotemperaturowej [104].

Tabela 4.29

Skład chemiczny próbek popiołów ze spalania osadów pofermentacyjnych oraz odpowiadające im wartości IDT, ST, HT i FT [70]

Składnik	Popiół ze spalania osadu pofermentacyjnego bez dodatków (referencyjny)	Popiół ze spalania osadu pofermentacyjnego z haloizytem	Popiół ze spalania osadu pofermentacyjnego z kaolinitem
	A1 wt. %	A3 wt. %	A2 wt. %
Cl	0,20	0,18	0,19
SO ₃	4,20	4,48	4,24
K ₂ O	1,87	2,05	1,83
SiO ₂	30,20	31,20	31,80
Fe ₂ O ₃	5,80	5,94	5,44
Al ₂ O ₃	7,36	7,47	7,80
Mn ₃ O ₄	0,09	0,10	0,09
TiO ₂	0,58	0,61	0,55
CaO	29,49	28,25	28,66
MgO	2,83	2,73	2,78
P ₂ O ₅	14,72	14,30	13,99
Na ₂ O	2,07	2,10	1,97
BaO	0,03	0,03	0,04
SrO	0,06	0,05	0,05
Temperatury przemian fazowych popiołu w atmosferze redukującej/utleniającej, °C			
IDT	1240/1200	1220/1160	1230/1190
ST	1290/1260	1260/1250	1250/1240
HT	1350/1310	1340/1300	1340/1300
FT	1420/1400	1390/1360	1380/1340

Otrzymane popioły A1-A3 zostały następnie poddane badaniom identyfikującym ich przydatność jako adsorbentów, domyślnie dla cyklicznych procesów adsorpcji i desorpcji związków o znaczeniu nawozowym, bezpośrednio w ryzosferze areałów upraw rolnych po ich uprzednim rozprowadzeniu w glebie (należy pamiętać, że popiół z dodatkami nanostrukturalnymi jest neutralny w środowisku gleby jako jeden z jej naturalnych składników). Tym sposobem uzyskuje się „domknięcie technologiczne” (Circular Economy),

znajdując zastosowanie docelowe dla wszystkich produktów ubocznych przedstawionej, opracowanej przez autorów, oryginalnej, kaskadowej technologii stopniowej konwersji składników ścieków komunalnych. Z uwagi na aspekt praktyczny badań, identyfikację pojemności adsorpcyjnej przeprowadzono, badając równowagi adsorpcyjne w odniesieniu do ciekłych roztworów wieloskładnikowych (które w myśl idei zaprezentowanej technologii będą używane do cyklicznej adsorpcji – okresowego uzupełniania rozwiniętej w glebie powierzchni adsorpcyjnej wieloskładnikowym adsorbentem) [70].

Roztwory do testów możliwości adsorpcji zawierające badane jony zostały przygotowane w warunkach laboratoryjnych na podstawie oryginalnych roztworów wzorcowych jonów: NO_3^- , K^+ , $\text{PO}_4^{3-} + \text{Mg}^{2+}$, Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} (każdy roztwór o stężeniu 1000 mg/dm^3 , Merck) oraz wody dejonizowanej w celu uzyskania odpowiednich, stopniowo wzrastających (całościowo i w odniesieniu do poszczególnych jonów) stężeń. Identyfikację stężeń poszczególnych jonów w roztworach przed adsorpcją (i po) przeprowadzono z zastosowaniem odpowiednich testów analitycznych (Merck i Hach) (NO_3^- , K^+ , Cl^-) oraz testów kuwetowych (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Na^+):

- NO_3^- , 09713, Merck,
- K^+ , 00615, Merck,
- Na^+ , 00885, Merck,
- Cl^- , 14897, Merck,
- PO_4^{3-} , Hach LCK350,
- SO_4^{2-} , Hach LCK153.

Pomiary stężeń jonów w wodnych roztworach (przed i po adsorpcji) wykonano przy użyciu aparatury analizy instrumentalnej Spectroquant Pharo100 firmy Merck (Darmstadt, Niemcy) oraz DR 5000 firmy Hach Lange (Berlin, Niemcy) [70].

Przed przystąpieniem do badań uwarunkowań równowagowych adsorpcji wybranych jonów, na popiołach A1-A3 przeprowadzono wstępną ekstrakcję rozpuszczalnikową (desorpcję) przy użyciu wody destylowanej (25 cykli ekstrakcyjnych, każdorazowo z wymianą potencjalnie będącego już w stanie praktycznej równowagi desorpcyjnej rozpuszczalnika na świeżą wodę destylowaną). Celem tego wstępnego przemywania ekstrakcyjnego było możliwie całkowite usunięcie składników nawozowych oraz mikroelementów obecnych naturalnie w składzie chemicznym popiołu (w szczególności w odniesieniu do jonów: NO_3^- , K^+ , Na^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^-), a tym samym możliwie dokładne (w granicach możliwości ekstrakcyjnych, równowagowych i analitycznych) wyznaczenie „czystej” pojemności adsorpcyjnej inertej struktury popiołów A1-A3 w odniesieniu do wybranych jonów. Z punktu widzenia przyszłej aplikacji technologicznej zastosowana procedura odpowiadała systemowi początkowych 25 etapów ekstrakcji krzyżowej, realizowanej w trybie okresowym, np. w baterii ekstrakcyjnej. Po ostatnim etapie ekstrakcji przeprowadzono analizę stężenia poszczególnych jonów w cieczy nadosadowej (po filtracji) (oddzielnie dla badanego materiału próbek A1, A2 i A3) [70].

Otrzymano następujące wyniki analityczne w odniesieniu do poszczególnych jonów [70]:

- Cl^- : A1–1,8 mg/dm³, A2–(1,7-1,9 mg/dm³), A3– (2,3-2,4 mg/dm³),
- NO_3^- : A1–(8,7-9,5 mg/dm³), A2–(7,9-8,0 mg/dm³), A3–(8,2-8,3 mg/dm³),
- K^+ : A1 < 30 mg/dm³, A2 < 30 mg/dm³, A3 < 30 mg/dm³,
- Na^+ : A1–0, A2–0, A3–0,
- SO_4^{2-} : A1–0, A2–(7,93-8,04 mg/dm³), A3–0,
- PO_4^{3-} : A1–(1,76-1,79 mg/dm³), A2–(1,59-1,61 mg/dm³), A3–(1,63-1,68 mg/dm³).

Otrzymane próbki poekstrakcyjnych popiołów A1-A3 poddano następnie operacji suszenia konwekcyjnego (50°C z cyrkulacją powietrza) przez 24 h w suszarce laboratoryjnej FD-S 056 firmy Binder (Niemcy).

Właściwą identyfikację warunków równowagowych adsorpcji wybranych jonów w badanych układach fizykochemicznych przeprowadzono, stosując próbki (każda o masie 6 g) suchych poekstrakcyjnych popiołów A1-A3. Następnie tak przygotowane adsorbenty kontaktowano z wodnymi roztworami (na bazie wody destylowanej), zawierającymi kombinacje wybranych 6 jonów (NO_3^- , K^+ , Na^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^-) o stałej objętości 35 cm³. Do wyznaczenia izoterm adsorpcji zastosowano pięć wodnych roztworów (S1–S5) o stopniowo rosnących wartościach stężenia podanych jonów.

Skład chemiczny roztworów adsorpcyjnych był następujący [70]:

- S1: NO_3^- 58,07 mg/dm³, K^+ 51 mg/dm³, Na^+ 30 mg/dm³, PO_4^{3-} 87,27 mg/dm³, SO_4^{2-} 497,50 mg/dm³, Cl^- 81,67 mg/dm³,
- S2: NO_3^- 120,53 mg/dm³, K^+ 65 mg/dm³, Na^+ 69,33 mg/dm³, PO_4^{3-} 113 mg/dm³, SO_4^{2-} 1017,50 mg/dm³, Cl^- 121,33 mg/dm³,
- S3: NO_3^- 173 mg/dm³, K^+ 84,67 mg/dm³, Na^+ 108,33 mg/dm³, PO_4^{3-} 166,33 mg/dm³, SO_4^{2-} 1297,50 mg/dm³, Cl^- 170,33 mg/dm³,
- S4: NO_3^- 243,73 mg/dm³, K^+ 108,67 mg/dm³, Na^+ 144,67 mg/dm³, PO_4^{3-} 206,67 mg/dm³, SO_4^{2-} 1904,17 mg/dm³, Cl^- 217 mg/dm³,
- S5: NO_3^- 295,73 mg/dm³, K^+ 122,67 mg/dm³, Na^+ 174,33 mg/dm³, PO_4^{3-} 285 mg/dm³, SO_4^{2-} 2098,33 mg/dm³, Cl^- 264,33 mg/dm³.

Sporządzone zawiesiny wytrząsano na wytrząsarce laboratoryjnej (Sk-0330-Pro firmy ChemLand, Stargard, Polska) przez 8 h i pozostawiono na następne 15 h dla uzyskania dalszego kontaktu międzyfazowego podczas niezakłóconej sedymentacji grawitacyjnej.

Dla każdej próbki roztworu pomiar stężenia początkowego (przed rozpoczęciem kontaktu z adsorbentem) oraz równowagowego danego jonu przeprowadzano trzykrotnie, a uśrednione wyniki zastosowano w bilansie masowym, w celu określenia stężenia adsorbentu [70].

4.5.3. Wyniki i analiza

Uzyskane wyniki doświadczalne, obrazujące możliwości adsorpcyjne popiołów A1-A3 w odniesieniu do wybranego składnika substancji nawozowych – jonów fosforanowych(V) – przedstawiono w tab. 4.30 [70]. Jony PO_4^{3-} są ważnym składnikiem nawozowym szeroko stosowanym w rolnictwie, ale też składnikiem chemicznym, biorącym udział w niekorzystnych procesach eutrofizacji naturalnych zbiorników wodnych. Możliwości adsorpcji jonów fosforanowych(V) są więc istotne zarówno z punktu widzenia dystrybucji substancji nawozowych w obszarach upraw rolniczych, jak i ich bardziej efektywnej retencji przeciwdziałającej procesom ich wymywania (ekstrakcji, ługowania) z udziałem opadów atmosferycznych (w szczególności problem nasila się w przypadku kwaśnych deszczy o zwiększonych możliwościach ekstrakcji tych związków).

Analiza porównawcza uzyskanych danych eksperymentalnych wskazuje wyraźnie na celowy i korzystny wpływ dodatków nanostrukturalnych – kaolinitu i haloizytu – nie tylko na sam przebieg i parametry techniczne spalania wysuszonych osadów pofermentacyjnych. Dodatki te wykazują także – jednocześnie – bardzo korzystny technologicznie wpływ na formowanie się specyficznej powierzchni o zdolnościach adsorpcyjnych w strukturach otrzymanych w takich warunkach popiołów A2 i A3 [70].

Biorąc pod uwagę pewne trudności pomiarowe, bezpośrednio związane z koniecznością stosowania wielostopniowych procedur analitycznych, wiarygodne informacje dla referencyjnego popiołu ze spalania osadów pofermentacyjnych bez stosowania dodatków nanostrukturalnych (A1) odpowiadają jedynie stosunkowo wysokim wartościom stężeń jonów fosforanowych(V), tzn. roztworom wieloskładnikowym S4 i S5 (tab. 4.30). Efekty adsorpcji przedstawione w formie % usunięcia tych jonów z roztworu wejściowego, zmieniają się od 1,13% (S4) do 14,50% (S5). Porównując całościowo dane pomiarowe dotyczące uwarunkowań adsorpcji jonów PO_4^{3-} , można jednak stwierdzić, że możliwości adsorpcyjne popiołu referencyjnego (A1) są znacznie niższe w odniesieniu do popiołów będących efektem wysokotemperaturowych reakcji spalania w obecności dodatków nanostrukturalnych, wpływających zarówno na przebieg samych reakcji heterogenicznych, jak i na właściwości powierzchni produktów w fazie stałej reprezentowanych przez popioły A2 i A3. Dodatek kaolinitu zwiększył efektywność adsorpcyjnego usuwania jonów fosforanowych(V) do zakresu 48,64-81,98%, natomiast wprowadzenie haloizytu skutkowało efektywnością adsorpcyjną jonów PO_4^{3-} w zakresie 45,27–76,19% [70].

Dane eksperymentalne charakteryzujące uwarunkowania równowagowe procesu adsorpcji jonów PO₄³⁻ z wieloskładnikowych roztworów wodnych S1–S5 na trzech adsorbentach A1–A3 reprezentujących stałe produkty uboczne procesu spalania osadu pofermentacyjnego bez oraz z dodatkami kaolinitu i halozytu [70]

Roztwór wieloskładnikowy o składzie	Popiół ze spalania osadu pofermentacyjnego bez dodatków (referencyjny) A1				
	S1	S2	S3	S4	S5
Średnie stężenie przed procesem C ₀ [mg/dm ³]	87.27	113	166.33	206.67	285
Średnie stężenie po procesie C _e [mg/dm ³]	93.13	133	231	204.33	243.67
Stężenie adsorbentu na adsorbencie q _e * [mg/g]	-0.0342	-0.1167	-0.3772	0.0136	0.2411
Efektywność procesu (%)	-	-	-	1.13	14.50
Efektywność względna (względem A1) **	-	-	-	1	1

Roztwór wieloskładnikowy o składzie	Popiół ze spalania osadu pofermentacyjnego z kaolinitem A2				
	S1	S2	S3	S4	S5
Średnie stężenie przed procesem C ₀ [mg/dm ³]	87.27	113	166.33	206.67	285
Średnie stężenie po procesie C _e [mg/dm ³]	124	58.03	29.97	80.10	98.50
Stężenie adsorbentu na adsorbencie q _e * [mg/g]	-0.2143	0.3206	0.7955	0.7383	1.0879
Efektywność procesu (%)	-	48.64	81.98	61.24	65.44
Efektywność względna (względem A1) **	-	-	-	54.195	4.513

Roztwór wieloskładnikowy o składzie	Popiół ze spalania osadu pofermentacyjnego z halozytem A3				
	S1	S2	S3	S4	S5
Średnie stężenie przed procesem C ₀ [mg/dm ³]	87.27	113	166.33	206.67	285
Średnie stężenie po procesie C _e [mg/dm ³]	165	178	91.03	49.20	85.13
Stężenie adsorbentu na adsorbencie q _e * [mg/g]	-0.4534	-0.3792	0.4392	0.9186	1.1659
Efektywność procesu (%)	-	-	45.27	76.19	70.13
Efektywność względna (względem A1) **	-	-	-	67.425	4.837

Analizując możliwości adsorpcyjne struktur popiołów A1-A3 względem jonów fosforanowych(V) w zakresie najwyższych stężeń (reprezentowanych przez wieloskładnikowe roztwory wodne o kombinacjach stężeń S4 i S5), można stwierdzić, że najlepszym dodatkiem nanostrukturalnym jest haloizyt. Z jego udziałem w specyficznych warunkach spalania, układ reakcji heterogenicznych ukierunkowany jest m.in. na syntezę popiołu o szczególnie korzystnej charakterystyce chemicznej powierzchni pod względem potencjalnych możliwości adsorpcji fosforanów(V). W przypadku roztworu wieloskładnikowego o składzie chemicznym S4 skuteczność adsorpcji jonów PO_4^{3-} wyniosła 76,19% w porównaniu z nieco niższą wartością 61,24% odpowiadającą strukturze popiołu wytwarzanego w środowisku reakcyjnym w obecności kaolinitu, a tylko 1,13% zidentyfikowaną dla popiołu referencyjnego dla którego syntezę (jako uboczny efekt procesu spalania) nie stosowano jakichkolwiek dodatków. W przypadku roztworu wieloskładnikowego S5, reprezentującego najwyższe testowane stężenia wszystkich analizowanych jonów jednocześnie, zaobserwowano efektywność adsorpcyjną PO_4^{3-} wynoszącą 70,13% – w stosunku do 65,44% dla dodatku w postaci kaolinitu i 14,50% przy całkowitym braku dodatków. Na podstawie uzyskanych obserwacji można sformułować zweryfikowany eksperymentalnie, wniosek, iż wprowadzenie dodatków nanostrukturalnych w postaci haloizytu lub kaolinitu podczas heterogenicznych procesów spalania wpływa korzystnie na złożone procesy i reakcje związane z modyfikacją powierzchniowej struktury adsorbentu (w szczególności jego struktura chemiczna i rozmieszczenie powierzchniowych grup funkcyjnych) w odniesieniu do układu referencyjnego (spalanie bez dodatków) [70].

W celu identyfikacji teoretycznej potencjalnych mechanizmów i zjawisk związanych z procesami adsorpcji jonów fosforanowych(V) przeprowadzono obliczenia z wykorzystaniem wybranych, najczęściej stosowanych równań izoterm adsorpcji. W przypadku adsorbentu A1 reprezentowanego przez popiół ze spalania osadów pofermentacyjnych z biogazowni bez jakichkolwiek dodatków, a także popiół A3 (obecność haloizytu podczas spalania) nie uzyskano uzasadnionych fizycznie wartości parametrów modeli izoterm adsorpcyjnych Langmuira i Freundlicha [70]. Jedynie dla analizy danych odnoszących się do popiołu A2 (popiół powstały w warunkach współobecności podczas spalania dodatku w postaci kaolinitu) uzyskano możliwe do interpretacji teoretycznej wartości parametrów obu modeli. Wyraźnie lepsze dopasowanie metodą regresji nieliniowej otrzymano stosując model izoterm Freundlicha ($R^2 = 0,993$, $K_F = 2,53 \times 10^{-5}$, $n = 0,4287$) niż modelu Langmuira ($R^2 = 0,306$, $q_m = 0,6342$ mg/g, $K_L = 0,0762$ dm³/mg) [70]. Należy jednak zwrócić uwagę, że wartość parametru $n < 1$ modelu Freundlicha wskazuje, biorąc pod uwagę teoretyczne podstawy jego, stosunkowo słabe oddziaływania pomiędzy powierzchnią adsorbentu a adsorbentem – jonami fosforanowymi(V). Jednocześnie stosunkowo niewysoka wartość stałej modelu Freundlicha ($2,53 \times 10^{-5}$) może teoretycznie sugerować niskie powinowactwo jonów PO_4^{3-} do adsorbentu A2 (dodatek kaolinitu do środowiska reakcji spalania) [70].

4.5.4. Podsumowanie

Przedstawiono dane doświadczalne obrazujące wpływ funkcjonalnych dodatków nanostrukturalnych (haloizytu i kaolinitu) dodawanych do środowiska spalania osadów stałych po fermentacji anaerobowej w biogazowni zintegrowanej z systemem oczyszczania ścieków komunalnych na zdolności adsorpcyjne uzyskanych w ten sposób popiołów względem jonów fosforanowych(V) (o potencjalnym znaczeniu w rolnictwie) z wodnych roztworów wieloskładnikowych. Badania wykonano w ramach Projektu UPS-Plus, realizowanego na Wydziale Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach, w interdyscyplinarnym zespole z Wydziałów Chemicznego, Mechanicznego Technologicznego i Inżynierii Środowiska i Energetyki [70].

Wśród różnych czynników warunkujących środowisko reakcji w warunkach wysokiej temperatury (spalanie), potencjalnie wpływających na uformowanie się specyficznych struktur popiołów – adsorbentów, należy uwzględnić przede wszystkim skład chemiczny ścieków pierwotnych (jakościowy oraz ilościowy – proporcje, stężenia), a także kombinacje wartości parametrów procesu „oczyszczania ścieków - produkcji biogazu” w instalacji fermentacji anaerobowej zintegrowanej z systemem oczyszczalni ścieków, co wpływa na kolejne zmiany charakterystyki substratu pierwotnego (ścieków) w wyniku procesów biotechnologicznych fermentacji beztlenowej (co było już szczegółowo analizowane i przedstawione w innej pracy autorów [74]). Inne, potencjalnie istotne czynniki, mogące bezpośrednio lub w sposób pośredni wpływać na efekty adsorpcji jonów fosforanowych(V) z wodnych roztworów wieloskładnikowych to przede wszystkim efekty agregacji/aglomeracji w dynamicznie mieszanych układach cząstek rozproszonych (warunki spalania w piecu), struktura trójwymiarowa otrzymanego popiołu, warunkująca efektywny kontakt roztworu ługującego/ekstrahującego (wielokrotna desorpcja przed rozpoczęciem właściwych badań równowag adsorpcyjnych) oraz kinetyka zjawisk penetracji przestrzennej dla ograniczonego czasu kontaktu międzyfazowego [70].

Badania przeprowadzono celowo z użyciem wodnych wieloskładnikowych mieszanin jonowych, biorąc pod uwagę przede wszystkim uwarunkowania technologiczne przyszłej aplikacji docelowej i tym samym odzwierciedlające formę okresowego uzupełniania substancji nawozowych w zdyspergowanym w glebie adsorbencie. Jednak specyficzne układy wieloskładnikowych roztworów wodnych mogą wpływać na siłę jonową roztworów S1–S5, a tym samym na współczynniki aktywności jonowej w tych układach oraz na inne, związane z nimi czynniki fizykochemiczne, bezpośrednio lub pośrednio wpływające w złożony sposób na warunki równowag adsorpcji i desorpcji, a przede wszystkim ważne z technologicznego punktu widzenia końcowe efekty praktyczne jako systemów buforowych w odniesieniu do nawożenia mineralnego na terenach upraw rolniczych [70].

Niewątpliwie kluczową rolę przy spowolnionym dozowaniu substancji odżywczych w glebie ma specyficzna struktura adsorbentu. Jest ona związana zarówno z jego strukturą

przestrzenną, warunkującą trwałość w różnych środowiskach (niestabilne agregaty, aglomeraty), jak i z jego pochodzeniem oraz wcześniejszym preprocessingiem (wieloetapowy proces technologiczny oczyszczania ścieków komunalnych, uwarunkowania procesu biotechnologicznego fermentacji anaerobowej, wysokotemperaturowe warunki spalania z nanostrukturalnymi dodatkami itp.). Wcześniejsze etapy konwersji technologicznej, biotechnologicznej i energetycznej determinują pośrednio skład chemiczny i przestrzenne rozmieszczenie poszczególnych składników, przede wszystkim powierzchniowych grup funkcyjnych. Jeżeli są one obecne na zewnętrznych powierzchniach ziaren popiołów A1-A3, to przenoszenie masy w operacji jednostkowej ekstrakcji rozpuszczalnikowej z ciała stałego głównie jest oparte na dominującym w tych warunkach mechanizmie konwekcyjno-dyfuzyjnym. Jednak w przypadku naturalnego rozmieszczenia części analizowanej substancji w strukturach kapilarno-porowatych (znacznie ograniczających możliwość mechanizmów konwekcyjnych), dominującym mechanizmem przenoszenia masy staje się stosunkowo powolna dyfuzja w nieruchomej cieczy wypełniającej przestrzenne struktury adsorbentu [105]. Tym samym może to jednocześnie wyjaśniać, obserwowany podczas badań doświadczalnych, różny czas ekstrakcji początkowej analizowanych składników ze struktur popiołów A1-A3, wpływający na modyfikację ustalających się równowag adsorpcji w wyniku przeciwnie skierowanego strumienia desorbowanych substancji do układu ciekłego.

Istotne parametry charakteryzujące daną strukturę adsorbentu to obecność tetra- i oktaedrow oraz rozkład wielkości porów, określający charakterystykę matrycy materiału adsorpcyjnego. Ważne jest też, czy pory wykazują strukturę przelotową czy też są układem zamkniętym [70].

Należy ponadto uwzględnić, że surowy osad ściekowy ma stosunkowo złożoną strukturę chemiczną, odzwierciedlającą m.in. zmienność w czasie (w różnych horyzontach czasowych cyklów) składu ścieków komunalnych i zależną od bieżącego składu ścieków, konieczną intensywność procesów stosowanych w technologiach oczyszczania. Struktura osadu i jego skład chemiczny odzwierciedlają pierwotny skład i rodzaje substancji odprowadzanych do środowiska, zachodzące w międzyczasie naturalne i samorzutne procesy rozkładu, ale też ukierunkowane procesy biotechnologiczne fermentacji beztlenowej podczas produkcji biogazu oraz złożony wpływ różnych kombinacji wartości parametrów procesu technologicznego w oczyszczalni ścieków zintegrowanej systemowo z biogazownią (szczegółowo przeanalizowano to w innej pracy autorów [74]). Podczas procesu spalania tego typu osadów pofermentacyjnych zachodzą przede wszystkim reakcje wysokotemperaturowe, które w efekcie ogólnie zmieniają m.in. strukturę chemiczną powierzchni popiołów A1-A3. Podczas spalania w warunkach wysokich wartości temperatury tych osadów pofermentacyjnych z dodatkami nanostrukturalnymi haloizytu i kaolinitu istnieje możliwość chemicznej przemiany tych składników w różnym stopniu, a także oddziaływań chemicznych i katalitycznych ze złożonym, pozostałościowym materiałem biologicznym surowego osadu pofermentacyjnego [106, 107, 108, 109].

Na podstawie wyników badań przedstawianych w literaturze [106, 107, 108, 109] można także zwrócić uwagę na fakt, że zwykle zwiększony udział poprocesowych osadów technologicznych w surowcu do spalania umożliwia korzystny wzrost różnorodności form chemicznych, a także stężenia różnych powierzchniowych grup funkcyjnych. Wraz ze zwiększoną w wyniku rozdrobnienia (forma popiołu A1-A3), dostępną powierzchnią kontaktu międzyfazowego, jest prawdopodobnie odpowiedzialne za wyraźnie zwiększone efekty adsorpcji. W literaturze przedstawiono przykłady powstawania różnych struktur mineralnych, szczególnie podczas procesu pirolizy [106, 107, 108, 109]. Specyficzny skład chemiczny spalane go osadu wpływa na charakterystykę popiołu (charakterystyczne temperatury przemian fazowych popiołu), bezpośrednio lub pośrednio wpływając na wynikowe możliwości adsorpcyjne (charakterystyka morfologiczna powierzchni) tak zdefiniowanej fazy stałej [70, 110].

W przypadku analizowanych tu jonów fosforanowych(V) obecność powierzchniowych grup funkcyjnych, a także obecność pierwiastków metali wydają się być decydującymi czynnikami wpływającymi na efektywność ich adsorpcji. W literaturze wskazana jest w szczególności korzystna obecność Ca, Al, Fe i Mg dla adsorpcji jonów fosforanowych(V). Tlenki tych pierwiastków mogą potencjalnie oddziaływać chemicznie z obecnymi w kontaktowanych roztworach wodnych jonami fosforanowymi(V), np. w reakcjach kompleksowania, gdzie powstałe związki kompleksowe są następnie wiązane chemicznie z powierzchnią badanego biowęgla – w niniejszym przypadku po uprzednich procesach jego konwersji biotechnologicznej i termochemicznej. W badaniach, opisanych w dostępnej literaturze, wskazano także pewien wpływ częściowej ekstrakcji Ca, Al, Fe, Mg z analizowanych struktur do otaczającego roztworu, co umożliwiło ich reakcję z jonami PO_4^{3-} , prowadzącą do syntezy trudno rozpuszczalnych soli fosforanowych(V), takich jak $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , AlPO_4 , FePO_4 , MgHPO_4 i $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ [106, 107, 108, 109].

W literaturze wskazano także istotny wpływ obecności Si, Ca, Al i Fe w strukturach powierzchniowych adsorbentu, które pełnią funkcję miejsc aktywnych w złożonych procesach selektywnej adsorpcji fosforanów(V) (podano ok. 5-krotny wzrost adsorpcji PO_4^{3-} , od 0,65 mg/g po usunięciu z badanego układu związków chemicznych z tymi pierwiastkami – do 2,99 mg/g przy ich obecności w układzie) [106, 107, 108, 109].

Biorąc powyższe pod uwagę, można zinterpretować teoretycznie, obserwowany podczas opisywanych badań, korzystny wpływ dodatków nanostrukturalnych – haloizytu i kaolinitu – na spalanie osadów pofermentacyjnych, a przede wszystkim na korzystne technologicznie właściwości adsorpcyjne otrzymanego popiołu w wersji A2–A3 w stosunku do jonów fosforanowych(V) z wieloskładnikowych roztworów wodnych. W przypadku omawianych adsorbentów przypomnieć należy procedurę laboratoryjną, uwzględniającą konieczną wstępną ekstrakcję (ługowanie, desorpcję), która oprócz celowego, możliwie pełnego usuwania jonów NO_3^- , K^+ , Na^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- w celu „oczyszczenia matrycy sorpcyjnej”, potencjalnie prowadziła jednocześnie do równoczesnego usuwania związków Si, Ca, Al i Fe,

które są teoretycznie ważne i korzystnie wpływają na efektywność adsorpcji fosforanów (V) [70].

Biorąc to pod uwagę, wyższą efektywność adsorpcyjną względem jonów PO_4^{3-} próbek A2–A3, wynikającą ze spalania osadów pofermentacyjnych wraz z dodatkami nanostrukturalnymi w postaci haloizytu lub kaolinitu można interpretować teoretycznie jako efekt formowania znacznie większej liczby złożonych struktur mineralnych w warunkach wysokiej temperatury procesu spalania, mających w swych strukturach Si, Al (jako np. składniki chemicznie czystego haloizytu) oraz Fe (ewentualne zanieczyszczenie geologiczne haloizytu). Również obserwacje SEM i EDS wskazują na wyższe stężenia Si, Al i Fe w popiołach z osadów pofermentacyjnych spalanych z dodatkami haloizytu lub kaolinitu. Ograniczona rozpuszczalność powodująca ograniczenia techniczne podczas procesu ich wstępnego wyekstrahowania ze struktur popiołów A2–A3, adsorbentów, okazuje się korzystna, warunkuje obecność specyficznych związków tych pierwiastków, odpowiedzialnych za podwyższone właściwości adsorpcyjne popiołów A2–A3 wobec jonów PO_4^{3-} [70].

Dane pomiarowe dotyczące adsorpcji jonów fosforanowych(V) (0,0136–0,2411 mg/g – popiół A1 bez dodatków, 0,3206–1,0879 mg/g popiół A2 ze spalania osadu pofermentacyjnego z kaolinitem, oraz 0,4392–1,1659 mg/g dla popiołu A3 ze spalania osadu pofermentacyjnego z haloizytem) otrzymane podczas prac badawczych związanych z realizacją Projektu UPS-Plus są generalnie porównywalne z odpowiednimi wynikami podawanymi w literaturze, a odnoszącymi się do niemodyfikowanych materiałów o właściwościach adsorpcyjnych możliwych do wytworzenia na bazie osadów poprocesowych (np. 2,78 mg/g adsorpcji fosforu całkowitego dla adsorbentu wytwarzanego z niemodyfikowanego osadu ściekowego, dla osadu poddanego karbonizacji – 3,8 mg/g, po modyfikacji piroluzytem zaobserwowano wzrost do 10,78 mg/g, dodatek żelaza zwiększył możliwości adsorpcyjne nawet do 111 mg/g, dodatek cyrkonu - do 27,55 mg P/g). Inne dane technologiczne (dostępne w literaturze) wykazały możliwość rozszerzenia maksymalnej pojemności adsorpcyjnej od 4,2 mg P/g aż do 90,1 mg P/g [106, 107, 108, 109].

Dane technologiczne przedstawione w literaturze wyraźnie wskazują, że decydujący wpływ na możliwości adsorpcyjne otrzymywanych struktur mają przede wszystkim zarówno źródła powstawania ścieków (skład chemiczny – jakościowy oraz ilościowy), jak i wartości parametrów zastosowanych procesów technologicznych oczyszczania oraz późniejszej, dodatkowej modyfikacji (przeróbki – ukierunkowanej funkcjonalizacji) osadu. Najwyższa (podana w literaturze) wartość pojemności adsorpcyjnej jonów fosforanowych(V) wynosiła aż 303,49 mg/g. Uzyskanie tak wysokiej wartości tego parametru technologicznego interpretować należy przede wszystkim jako wynikową koncentrację tlenków metali i powierzchniowych grup funkcyjnych – jako niezamierzony efekt procesów technologicznych oczyszczania układów ściekowych. Należy jednak podkreślić, że tak wysoka akumulacja powierzchniowych centrów adsorpcji i grup funkcyjnych wpływa

pośrednio na zwiększony udział mechanizmów opartych na adsorpcji chemicznej [106, 107, 108, 109]. Może to równocześnie stanowić poważne ograniczenie technologiczne związane z możliwością wykorzystania adsorbentów w rolnictwie (wysokie stężenie metali), zgodnie z zasadami Circular Economy i zrównoważonego rozwoju [70].

Należy też podkreślić, że uzyskana podczas prezentowanych badań niższa pojemność adsorpcyjna popiołów (w szczególności ich struktur A2–A3) może wynikać zarówno z zastosowania podczas badań wodnych roztworów wieloskładnikowych (jak może to mieć miejsce w rzeczywistym procesie cyklicznego zraszania gleby roztworem wieloskładnikowych nawozów mineralnych, a więc konieczności analizy od samego początku uwarunkowań systemu adsorpcji w tak narzuconym środowisku), jak i promowanej idei Direct Circular Economy, skupiającej się na bezpośrednim wykorzystaniu otrzymanych produktów - bez świadomego i dodatkowego uzupełniania ich różnymi, mniej lub bardziej bezpiecznymi dla rolnictwa składnikami intensyfikującymi procesy adsorpcyjne, co jednocześnie podnosi ich cenę rynkową i potencjalnie ogranicza zakres możliwych zastosowań [70].

Innowacyjne podejście technologiczne, zgodne z ogólnymi zaleceniami strategii Circular Economy, do adsorpcji związków nawozowych przez popiół ze spalania osadów pofermentacyjnych współtworzonych z niektórymi dodatkami nanostrukturalnymi (haloizyt, kaolinit) jest fragmentem ogólnej koncepcji projektowej autorów. Ma ona na celu optymalizację wieloetapowej konwersji pozostałości poprocesowych z wielostopniowego oczyszczania ścieków pochodzenia komunalnego. „Wiodącą koncepcją” opracowywanej, wielokierunkowej technologii było możliwie największe zredukowanie uciążliwości dla środowiska naturalnego potencjalnie emitowanych gazów cieplarnianych do stosunkowo mniej szkodliwych produktów (np. CO₂ zamiast metanu) przez racjonalnie zintegrowany system kaskadowych, wzajemnie jednokierunkowo uzależnionych przemian m.in. biotechnologicznych i termicznych. Dalsze prace autorów skoncentrują się na poszerzeniu obszarów zastosowania rolniczego sfunkcjonalizowanych popiołów i bardziej złożonych adsorbentów, wytwarzanych z wykorzystaniem innych typów procesów i układów technologicznych oczyszczalni ścieków, np. z różnych ścieków przemysłowych. W zależności od specyficznego składu takich ścieków, co jest warunkowane typem działalności gospodarczej i różnych lokalnych wymagań dotyczących czystości gleby, mogą one być stosowane zarówno na terenach zdegradowanych, jak i rolniczych [70].

Wprowadzone dodatki nanostrukturalne są kluczowym i oryginalnym aspektem tego innowacyjnego podejścia technologicznego [70, 79, 80, 111]. Zaproponowane przez autorów ogólne podejście technologiczne do sposobu wytwarzania termicznie sfunkcjonalizowanych adsorbentów na bazie popiołów ze spalania osadów pofermentacyjnych może być zastosowane praktycznie we wszystkich typach oczyszczalni ścieków (zintegrowanych lub nie z biogazowniami), w tym: przemysłowych, rolniczych, komunalnych i mieszanych. Należy podkreślić, że nawet w potencjalnie skrajnie skażonych środowiskach produkty

konwersji termicznej osadów pofermentacyjnych (z dodatkami nanostrukturalnymi – halozytem i/lub kaolinitem) mogą być skutecznie wykorzystane do kontrolowanego nawożenia i buforowej stabilizacji ładunku nawozowego dla silnie zdegradowanych terenów przemysłowych, zwiększając, przez celowe nawożenie (N, P, K), możliwości wzrostu i zróżnicowanie gatunkowe lokalnej biomasy roślinnej, bezpośrednio zwiększając między innymi skuteczność procesów fitoremediacji [70].

Niniejszy rozdział przedstawia fragment pracy badawczej wykonanej w ramach Projektu FNP UPS-PLUS. Cały opis badań oraz poszerzone wnioski przedstawiono w cytowanym w rozdziale artykule [70]: Sakiewicz P., Piotrowski K., Rajca M., Maj I., Kalisz S., Ober J., Karwot J., Pagilla K.R.: Innovative Technological Approach for the Cyclic Nutrients Adsorption by Post-Digestion Sewage Sludge-Based Ash Co-Formed with Some Nanostructural Additives under a Circular Economy Framework. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022, 19, 11119. <https://doi.org/10.3390/ijerph191711119>.

4.6. Szkła spienione z dodatkami UPS

Mateusz Lis, Piotr Sakiewicz, Klaudiusz Gołombek, Krzysztof Piotrowski, Sylwester Kalisz

4.6.1. Wprowadzenie

Ukierunkowana względem obranych celów waloryzacja ubocznych produktów spalania (UPS) jest szczególnie istotnym działaniem z punktu widzenia gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ). Przy produkcji nowych produktów rynkowych jest to także związane z korzystnymi dla środowiska efektami, takimi jak np. możliwość obniżania ilości finalnego strumienia frakcji odpadów deponowanych na różnego rodzaju składowiskach oraz zmniejszenie zużycia zasobów nieodnawialnych, w postaci surowców pierwotnych [112, 113]. Podczas prac badawczych postanowiono m.in. oszacować możliwości potencjalnego, jednakże technicznie uzasadnionego, zagospodarowania UPS-ów w postaci dodatku popiołów z procesów energetycznych do wytwarzania szkieł piankowych (spienionych) o pożądanej jakości i strukturze. Podstawowym surowcem do ich wytwarzania jest powszechnie używane szkło, które najczęściej pozyskiwane jest do procesu produkcyjnego szkieł piankowych jako odpad użytkowy, zwykle w postaci przemieszanej, często różnokolorowej lub/i zanieczyszczonej stłuczki szklanej. Stłuczkę tę rozdrabnia się mechanicznie aż do uzyskania postaci drobnego proszku szklanego. Biorąc pod uwagę uwarunkowania technologiczne, popioły reprezentujące UPS-y mogą zostać uwzględnione jako komponent zestawu surowcowego wykorzystywanego do wytwarzania szkieł spienionych. W szczególności kluczowym czynnikiem w tego typu rozważaniach technologiczno-

-projektowych może być korzystne pokrywanie się przedziału rozmiarów frakcji popiołów lotnych i frakcji zmielonego szkła.

Najprostszym technologicznie sposobem wytworzenia szkła piankowego jest zmieszanie odpowiednio rozdrobnionych materiałów sypkich, cechujących się szerokim zakresem zmian lepkości dynamicznej w funkcji temperatury, ze środkiem spieniającym/porofozem (np. gliceryną, węglem drzewnym). Tak uzyskaną mieszkankę należy odpowiednio zagęścić, a następnie poddać kontrolowanemu spiekaniu w zakresie temperatury odpowiadającym wartościom lepkości dynamicznej układu. Podczas tego etapu technologicznego obserwuje się powstawanie pianki szklanej jako efekt fizyczny termicznego rozkładu wspomnianego wcześniej środka spieniającego.

Należy podkreślić, że z punktu widzenia procesu technologicznego, ciągły charakter zmiany lepkości dynamicznej układu w funkcji temperatury jest głównym czynnikiem odpowiedzialnym za możliwość wytworzenia szkieł piankowych.

Ponadto istotny wpływ na przebieg i efekty procesu wykazują m.in. napięcie powierzchniowe, ciśnienie gazu i rozkład wielkości cząstek surowców. Tym samym ważne jest zachowanie odpowiedniej kontroli procesu technologicznego, w szczególności optymalnych wartości stężeń składników – użycie zbyt dużej ilości środka porotwórczego (a także gradienty stężenia wynikające z niejednorodności mieszanki itp.) spowoduje zapadanie się powstających porów [114, 115, 116]. Obecność fazy krystalicznej już w składnikach mieszanki lub jej późniejsze powstawanie w zakresie wartości temperatury spiekania może również przyczynić się do ich niekorzystnego zaniku [117].

Szkło spienione jest materiałem, którego budowa przestrzenna charakteryzuje się licznymi występującymi porami, o strukturze zarówno zamkniętej, jak i otwartej, których grubość ścianek jest mniejsza od ich średnicy [118]. Norma PN-EN 13167:2008 definiuje tego typu materiały jako: „sztywny materiał izolacyjny wytworzony ze spienionego szkła o zamkniętej strukturze komórkowej” [119]. Z uwagi na ich specyficzne właściwości można je z powodzeniem stosować na przykład jako materiały termoizolacyjne, pochłaniające fale akustyczne, ognioodporne lub jako materiały o wysokiej odporności na oddziaływanie czynników chemicznych. Ostatnia właściwość jest szczególnie interesująca, ponieważ umożliwia efektywną i trwałą immobilizację zanieczyszczeń, np. metali ciężkich, a tym samym trwale wyłącza je z cykli obiegu w przyrodzie.

Właściwości fizykochemiczne popiołów lotnych zależą głównie od rodzaju użytego paliwa i specyficznych warunków środowiska spalania, determinowanych zasadniczo przez rozwiązanie konstrukcyjne instalacji służącej do spalania. Niemniej, omawiane produkty uboczne spalania wykazują wspólne cechy w zakresie składu chemicznego. Należy pamiętać, że skład ten może znacznie się różnić – przede wszystkim ilościowo – pomiędzy dwoma próbkami popiołów, lecz w większości przypadków będzie się on cechował obecnością tlenków krzemu, glinu, wapnia oraz żelaza. Tlenki te mogą występować w postaci fazy krystalicznej lub amorficznej [120, 121, 122]. Zwykle popioły powstające podczas procesów

spalania biomasy będą się cechować niższą zawartością krzemu oraz glinu, lecz wyższym stężeniem takich pierwiastków jak Ca, K, P, Mg, Mn, Na, O, Cl, a ponadto większym stopniem krystaliczności w porównaniu z popiołami ze spalania węgla [123]. Ich skład fazowy jest efektem wypadkowym wpływu czynników naturalnych oraz antropogenicznych. Popioły powstające w wyniku spalania biomasy cechują się obecnością takich grup związków, jak: krzemiany, chlorki, węglany, wodorotlenki, tlenki, siarczany i siarczki. Niektóre z nich są typowe jedynie dla popiołów pochodzących z energetycznych transformacji biomasy. Wśród wielu faz identyfikowanych analitycznie, w popiołach pochodzących ze spalania biomasy wyróżnić można następujące fazy główne: kalcyt, wapno, kwarc, anhydryt, hematyt oraz fazy podrzędne, takie jak: portlandyt, krystobalit, larnit, hydroksyapatyt i krzemiany wapniowo-potasowe [123, 124]. Popioły pochodzące ze spalania węgla brunatnego, na podstawie wykresu trójskładnikowego $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, w zależności od proporcji w składzie chemicznym, powinny się cechować obecnością m.in. takich faz, jak kwarc, anortyt, wapno, mulit. Należy jednak wziąć pod uwagę, że w warunkach rzeczywistych skład popiołów może być znacznie bardziej złożony. Ponadto w składzie chemicznym popiołów identyfikuje się także inne pierwiastki, co sprawia, iż rzeczywisty skład fazowy popiołu może różnić się od uproszczonych przewidywań teoretycznych [125]. I tak, na podstawie badań, zidentyfikowano obecność takich faz, jak kwarc, gehlenit, anhydryt, larnit, wapno, hematyt, mulit, anortyt, a także krystobalit, kalcyt, magnetyt, skaleń, etryngit. Głównym składnikiem może być glinokrzemianowa faza amorficzna, modyfikowana jonami wapnia [125, 126, 127], lecz jej udział masowy jest uwarunkowany zastosowaną technologią spalania, gdyż w przypadku rusztów pyłowych jedynie część składników mineralnych węgla zostaje stopiona, przez co zawartość fazy amorficznej w popiele jest niższa [126].

W literaturze [128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141] przedstawiono próby zastosowania popiołów jako celowych dodatków do omawianej wcześniej mieszanki substratów, celem wytworzenia szkieł spienionych. W pracy [141] przedstawiono badania ukierunkowane na możliwości wytworzenia szkieł piankowych ze szkła okiennego z dodatkiem popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego, a także z dodatkiem poroforów w postaci węglanu wapnia oraz węglanu wapniowo-magnezowego. Użyty w badaniach popiół cechował się stratami prażenia na poziomie 15,8%. Udział masowy popiołu w badanych próbkach wynosił od 10 do 50%, natomiast ilość poroforu mieściła się w przedziale od 1 do 5% masy. Wypraski spiekano w temperaturach od 750 do 950°C, a czas wygrzewania wynosił 30 minut. Na podstawie badań określono, iż graniczna wartość udziału masowego popiołu w mieszance wynosi 20%. Wytworzone struktury pianek szklanych cechowały się gęstością na poziomie 0,36-0,41 g/cm³, a ich wytrzymałość na ścislenie wynosiła od 2,40 do 2,80 MPa. Autorzy publikacji [130] dla celów badań wykorzystali popiół pochodzący ze spalania węgla kamiennego (straty prażenia wynoszące około 4%), boraks (topnik) oraz węglan wapnia (porofor) jako dodatki do rozdrobnionego szkła okiennego.

Dodatek popiołu stanowił od 35 do 55% masowych względem frakcji szkła, natomiast próbki spiekano w zakresie wartości temperatury od 600 do 900°C, przez 45 minut. Na podstawie wyników wykonanych badań ustalono, iż zwiększenie udziału masowego popiołu w mieszance dla próbek spiekanych w temperaturze 800°C powoduje obniżenie porowatości (w zakresie od około 70 do 65%); jednocześnie zaobserwowano korzystne zwiększenie wartości parametrów wytrzymałościowych na ściskanie (od około 4 do 10,5 MPa) oraz gęstości (od około 0,55 do 0,72 g/cm³). W trakcie badań zauważono ponadto, że zmniejszanie średnicy porów jest skorelowane ze wzrastającym udziałem masowym popiołu względem frakcji szkła. Na podstawie wykonanych badań ustalono, iż optymalnym udziałem masowym popiołu jest 40%.

W publikacji [128] przedstawiono z kolei rezultaty badań dotyczących szkieł spienionych, wytworzonych z wykorzystaniem szkła ze stłuczki butelek. Dodatkowo (w zakresie 0-30% masowych) do rozdrobnionego mechanicznie szkła był popiół lotny pochodzący ze spalania węgla kamiennego, który cechował się stratami prażenia na poziomie około 7%. Przygotowane wypraski zostały poddawane spiekaniu w zakresie temperatury 600-900°C, natomiast wygrzewano je w zadanych wartościach temperatury przez 30 minut. Autorzy pracy ustalili, iż optymalny jest 10% dodatek popiołu do mieszanki substratów, przy wartości temperatury spiekania 800°C. Dla tych zakresów parametrów wytworzony materiał piankowy cechował się gęstością na poziomie 0,3 g/cm³, porowatością wynoszącą 75,5% oraz wytrzymałością mechaniczną na ściskanie 1,65 MPa. Ogólnie przeprowadzone badania wykazały następujące zakresy zmian gęstości, porowatości oraz wytrzymałości na ściskanie: ~0,25 – ~0,7 g/cm³, ~80% – ~45%, ~1,5 MPa - ~6,5 MPa. Podobna praca [129] poświęcona była wykorzystaniu popiołu pochodzącego ze spalania biomasy (łuski ryżu) przy produkcji szkieł piankowych. Badano próbki zawierające 78% rozdrobnionego mechanicznie szkła, 16% popiołu oraz 6% węglanu wapnia, które po uformowaniu do postaci sferycznych pastylek były spiekane w temperaturze 850°C przez 30 minut. Otrzymano materiał o porowatości w zakresie 87-93% i wytrzymałości na ściskanie wynoszącej około 0,5 MPa. Popioły denne pochodzące ze spalania węgla kamiennego, wraz ze szkłem sodowo-wapiennym, boraksem, fosforanem sodu oraz węglanem wapnia, zostały poddane analizie doświadczalnej w pracy [140]. Dodatek popiołu jako ubocznego produktu spalania reprezentował od 40 do 60% masy każdej z próbek. Każda z próbek zawierała natomiast identyczny udział masowy środków pomocniczych oraz porofora. Próbkę wygrzewano w temperaturze od 890 do 1010°C przez 20 minut, lecz w tym układzie technologicznym przygotowane wypraski wprowadzano bezpośrednio do rozgrzanego pieca. Wytworzone szkła spienione charakteryzowały się gęstością w przedziale od 0,6 do 1,6 g/cm³, natomiast porowatością w zakresie 36-74%. Autorzy na podstawie badań wywnioskowali, iż wzrost objętości wytworzonych pianek szklanych jest związany ze wzrostem frakcji rozdrobnionego materiału szklanego w próbkach.

W przeciwieństwie do wyżej wymienionych, autorzy pracy [132] w celu spienienia próbek wykorzystali węglík krzemu. Poddawane badaniom próbki składały się z 84,75% masowych szkła z rozdrobnionych butelek, 14,75% masowych popiołu lotnego z procesów spalania węgla kamiennego oraz z 0,5% masowych węgla krzemu. Próbki te były poddawane spiekaniu w temperaturze 950°C przez 20 minut. Wytworzone szkło piankowe cechowało się gęstością około 0,27 g/cm³, porowatością wynoszącą 81,55% oraz wytrzymałością na ściskanie 0,98 MPa. Dodatek węgla krzemu w stężeniu 0,5% masy wykorzystano także w [137], gdzie analizowano wpływ węgla sodu, użytego jako topnika, na tworzenie się struktury porowatej materiału. Próbki składały się z popiołu lotnego, uzyskanego ze spalania węgla kamiennego (8,4-43,3% masy), rozdrobnionego do odpowiedniej frakcji ziarnowej szkła okiennego oraz wymienionych wcześniej dodatków. Próbki poddawane były procesowi spieniania w zakresie wartości temperatury od 700 do 1100°C przez 15 minut. Stwierdzono, że istnieje możliwość wytworzenia materiału spienionego, wygrzewanego w 900°C, którego skład początkowy obejmuje 43,3% masowych popiołu lotnego, lecz konieczne jest zastosowanie dodatku 11% masowych węgla sodu. Zauważono także, że bez tego dodatku mieszanina substratów zawierająca 33,3% masowych popiołu spienia się dopiero w temperaturze 1100°C, a podczas zastosowania jedynie 8,4% masowych popiołu nie zarejestrowano pożądanego efektu. Zgodnie z przedstawionymi w pracy [115] wynikami badań, zmiana wielkości (rozmiarów) cząstek zastosowanych surowców wpływa na strukturę porowatą wytworzonych szkieł spienionych. Niektórzy autorzy [116, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149] podjęli próbę wytworzenia szkieł spienionych wykorzystując do tego celu jedynie popiół oraz niewielkie ilości dodatków pomocniczych, np. w postaci topników.

W [5] przedstawiono wyniki prac badawczych, gdzie wykorzystano popiół lotny ze spalania biomasy, natomiast jako materiału pomocniczego użyto wodnego szkła (2% masowych). W tym przypadku próba wytworzenia materiału o strukturze piankowej nie powiodła się zasugerowano jedynie konieczność zmiany maksymalnej wartości temperatury wygrzewania z 1000 do 1100°C. Pozytywny rezultat opisano natomiast w [33]. Mieszaniny substratów, składające się z popiołu dennego, powstałego ze spalania węgla kamiennego, węgla sodu, tlenku magnezu oraz węgla krzemu, zostały poddane działaniu podwyższonej temperatury w zakresie 1180-1220°C przez 60 minut. Badania wskazały, iż dodatek węgla sodu znacząco poprawia zdolność do tworzenia się porów w materiale, co skutkuje obniżeniem gęstości szkieł spienionych. Dodatek 8% masowych węgla sodu sprawił [116], iż próbka wygrzewana w temperaturze 1200°C cechowała się gęstością 0,28 g/cm³. Dodatek tlenku magnezu spowodował natomiast, że zwiększył się zakres temperatury spiekania, odnotowano dalszy spadek gęstości materiału piankowego oraz homogeniczności struktury porowatej pod względem wielkości porów. Na podstawie kwerendy literatury [112-149] oraz analizy wyników pozostałych badań, prowadzonych podczas prac badawczych projektu postanowiono zagospodarować UPS-y w postaci popiołów

z procesów energetycznych jako komponent do wytwarzania szkieł piankowych. Podczas wytwarzania szkieł piankowych zwrócono także uwagę na aspekt gospodarki o obiegu zamkniętym, dlatego dodatkowym celem badań, prowadzonych w niniejszym projekcie, było zbadanie możliwości zagospodarowania najdrobniejszej frakcji szkieł spienionych, tj. ziaren mniejszych niż 100 μm , stanowiącej odpad poprodukcyjny lub wynikającej z rozbiórki elementów wykonanych z szkieł spienionych jako dodatek w innych procesach materiałowych, w tym szczególnie w próbach technologicznych, tzw. proof of concept. Takie podejście czyniłoby opracowywane rozwiązania niemalże bezodpadowymi.

4.6.2. Materiały i metodyka

Podstawowym materiałem wykorzystanym w ramach prac projektowych UPS-Plus do wytworzenia analizowanych materiałów piankowych było szkło typu „float”, które zgodnie z normą PN-EN 572-1:2012 [150] jest „(...) szkłem sodowo-wapniowo-krzemianowym płaskim przezroczystym, bezbarwnym lub barwnym, o równoległych i ogniowo wypolerowanych powierzchniach, otrzymywanym metodą ciągłego wylewania i przepływu po powierzchni roztopionego metalu (...)”. Tego typu szkło wykorzystano dla celów badań w postaci drobno zmielonego proszku. Proszek po mechanicznym zmieleniu został przesiany za pomocą wytrząsarki laboratoryjnej firmy Multiserw typu LPzE-3e na sicie o wielkości oczka 100 μm , uzyskując przesiew, który wykorzystano do dalszych prac badawczych (SO).

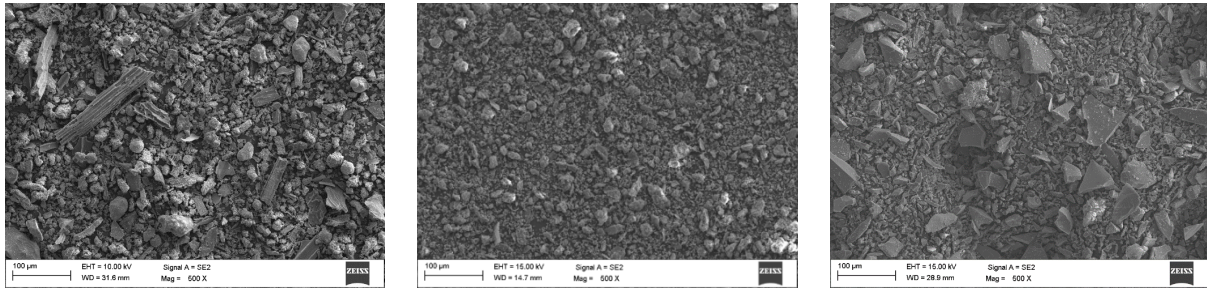
Jako dodatki celowo wprowadzane do mieszaniny podstawowych substratów (m.in. zmielony proszek szklany) stosowany był popiół lotny, pochodzący z ciepłowni opalanej biomasą drzewną (technologia rusztowa) oraz popiół lotny z elektrowni opalanej węglem brunatnym (technologia fluidalna). Pobrane bezpośrednio z procesów technologicznych, reprezentatywne próbki każdego z popiołów podzielono na frakcje, wykorzystując do badań przesiew uzyskany na sicie 45 μm (popiół ze spalania biomasy – B) oraz przesiew z sita 25 μm (popiół ze spalania węgla – W). Jako lepszycze użyto gliceryny firmy Anvit, o czystości chemicznej 99,5%; jej dodatek spełnia ponadto funkcję środka porotwórczego. Skład chemiczny surowców (substratów) zbadano za pomocą techniki rentgenowskiej spektroskopii energodispersyjnej (EDS) – urządzenie UltraDry EDS Detector, firmy Thermo Scientific. Analizator ten jest składowym elementem mikroskopu skaningowego (SEM) Zeiss Supra 35, który wykorzystano do zobrazowania morfologii przygotowanych materiałów. Analizy wykonano przy napięciu 10-15 kV, wykorzystując do tego sygnał z elektronów wtórnych SE. Wyniki wykonanych analiz składu chemicznego przedstawiono w tab. 4.31, natomiast obrazy SEM przedstawiono na rys. 4.28. Ponadto w tab. 4.31 uwzględniono straty prażenia popiołów (LOI), które oznaczono przez dwugodzinne wygrzewanie w temperaturze 800°C. Oznaczane surowce umieszczono w tyglach ceramicznych, odważając dla każdego z nich 1 g materiału na wadze analitycznej Radwag AS 220.R² o dokładności $\pm 0,0001$ g. Temperatura LOI została ustalona na podstawie procesu technologicznego wytwarzania szkieł spienionych, przyjętego

do ich wytworzenia. W ten sposób określono potencjał gazotwórczy popiołów, które wstępnie wysuszono w suszarce laboratoryjnej, w temperaturze 110°C w czasie 24 h. W tab. 4.31 zamieszczono także wartości gęstości rzeczywistej rozpatrywanych materiałów odpadowych – zmielonego szkła oraz ubocznych produktów spalania w dwóch reprezentatywnych procesach energetycznych (paliwo na bazie biomasy i węgla). W przypadku popiołów podano wartości ich gęstości po oznaczeniu strat prażenia, z uwagi na istotność tego parametru fizycznego w procesie technologicznym wytwarzania szkieł spienionych z ich dodatkiem, zakładając, iż nie wchodzi one w żadne reakcje chemiczne z osnową szklaną. Oznaczone straty prażenia wskazują, że popiół pochodzący z procesu spalania biomasy charakteryzuje się znacznie wyższą ilością wydzielanych gazów podczas wyprażenia w odniesieniu do popiołu pochodzącego ze spalania węgla; różnica ta wynosi aż około 440%.

Tabela 4.31

Skład chemiczny surowców użytych do wytworzenia szkieł spienionych wraz z oznaczonymi stratami prażenia oraz gęstością rzeczywistą po jej oznaczeniu

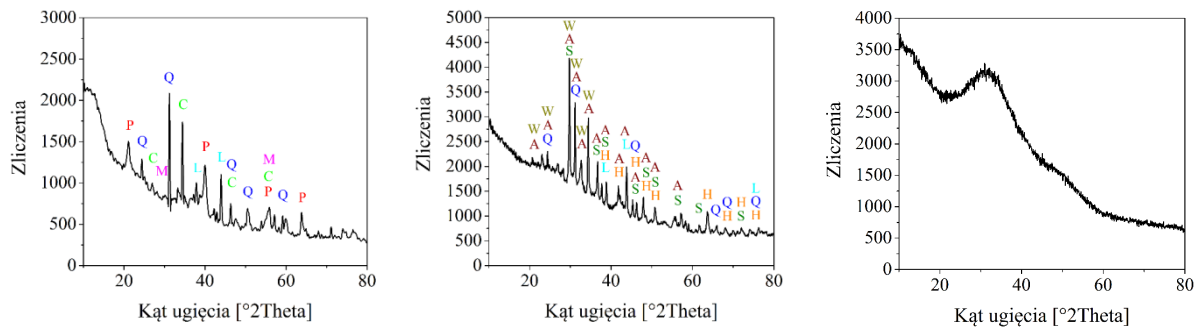
	Szkło [%]	Popiół biomasowy [%]	Popiół węglowy [%]
C	1,5	9,6	1,3
O	43,8	39,6	48,0
Na	9	0,4	1,2
Mg	1,8	1,8	1,2
Al	0,5	0,8	15,9
Si	34,8	4,2	17,6
P	–	1,2	–
S	–	1,4	1,5
Cl	–	0,6	–
K	0,2	5	1,0
Ca	7,8	33,1	7,9
Ti	–	–	1,4
Mn	–	1,1	–
Fe	0,6	1,2	2,9
Straty prażenia [%]	–	17,28	3,97
Gęstość rzeczywista [g/cm ³]	2,49	2,99	2,78



Rys. 4.28. Mikrostruktura surowców użytych do wytworzenia szkieł spienionych, odpowiednio: popiołu ze spalania biomasy (a), popiołu ze spalania węgla (b) oraz zmielonego szkła odpadowego (c) – SEM

Fig. 4.28. Microstructure of raw materials used to produce foamed glasses, respectively: ash from biomass combustion (a), ash from coal combustion (b) and ground waste glass (c) - SEM

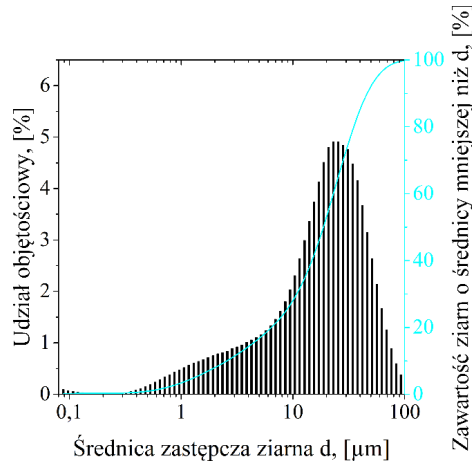
Surowce przeznaczone do badań scharakteryzowano także pod względem ich składu fazowego. Rentgenowską analizę fazową jakościową wykonano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert Pro, firmy Panalytical. Badania wykonano w zakresie kątowym, wynoszącym od 10° do $80^\circ 2\Theta$, gdzie krok pomiarowy wynosił $0,05$, natomiast czas kroku ustalono na 100 s. Testy wykonano za pomocą lampy wyposażonej w anodę kobaltową. Analizę otrzymanych dyfraktogramów, przedstawionych na rys. 4.29, przeprowadzono, korzystając z oprogramowania X'Pert HighScore Plus, gdzie do scharakteryzowania zarejestrowanych refleksów wykorzystano karty identyfikacyjne z baz danych ICSD oraz COD, a także wyniki pomiarów jakościowego składu chemicznego analizowanych surowców, otrzymanych za pomocą niezależnej techniki analizy instrumentalnej EDS.



Rys. 4.29. Dyfraktogramy rentgenowskie popiołów lotnych pochodzących, odpowiednio, ze spalania biomasy (P – portlandyt, Q – kwarc, C – kalcyt, M – magnezyt, L – wapno) oraz węgla (W – hatruryt, A – albit, Q – kwarc, L – wapno, S – anhydryt, H – hematyt), a także dyfraktogram rentgenowski zmielonego szkła, z widocznym zjawiskiem „halo”, charakterystycznym dla ciał amorficznych

Fig. 4.29. X-ray diffractograms of fly ashes originating, respectively, from the combustion of biomass (P – portlandite, Q – quartz, C – calcite, M – magnesite, L – lime) and coal (W – hatrurite, A – albite, Q – quartz, L – lime, S – anhydrite, H – hematite), as well as the X-ray diffraction pattern of ground glass, with the visible "halo" phenomenon characteristic of amorphous bodies

Jak już wcześniej wspomniano, istotnym parametrem technologicznym przy produkcji szkielek piankowych jest zakres wielkości cząstek wykorzystywanych surowców. Dlatego też w badaniach każdorazowo przeprowadzano analizę składu ziarnowego substratów, wykonano ją za pomocą urządzenia firmy Fritsch, model Analysette 22 MicroTec plus. Rozkład wielkości cząstek dla przygotowanego, zmielonego (sproszkowanego) szkła mieści się w zakresie D10 – D90: 2,84-55,52 μm , dla popiołu ze spalania biomasy jest to zakres D10 – D90: 3,22-37,86 μm , natomiast dla popiołu ze spalania węgla otrzymano wartości D10 – D90: 1,25-25,36 μm (na rys. 4.30-4.31 przedstawiono wykresy rozkładu częstości rozmiarów cząstek wraz z krzywą kumulacyjną dla wymienionych poszczególnych surowców).

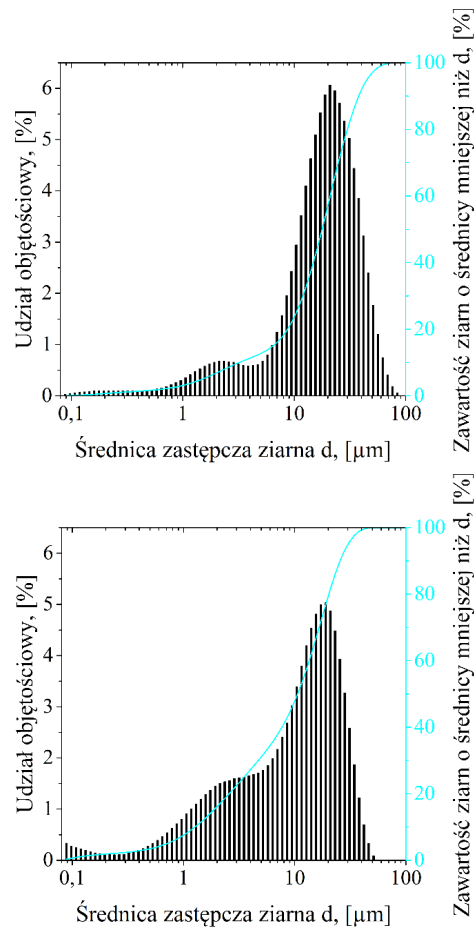


Rys. 4.30. Częstość występowania oraz krzywa skumulowanego rozkładu rozmiarów dla próbki zmielonej stłuczki szklanej - frakcja ziarnowa < 100 μm

Fig. 4.30. Frequency and cumulative size distribution curve for a sample of ground glass cullet – grain fraction < 100 μm

Dla celów badań przygotowano 6 mieszanin. Ponadto dodatkowe 5 mieszanin (dodatek popiołu ze spalania węgla), przedstawione w niniejszym rozdziale, opisano w pracy dyplomowej [151], realizowanej w ramach projektu „Optymalizacja procesu spalania i waloryzacja ubocznych produktów spalania dla wypełnienia założeń gospodarki o obiegu zamkniętym, UPS-Plus”. Każda mieszanina poddawana badaniom była najpierw homogenizowana za pomocą młynka planetarnego Pulverisette 5, firmy Fritsch. Pierwsza mieszanina użyta w badaniach, tzw. referencyjna (odniesienia) składała się ze zmielonego szkła oraz gliceryny w proporcji 99/1% masowych (SO/G). Pozostałe mieszaniny wytworzono z dodatkiem popiołów z procesu spalania biomasy (SO/Bx) oraz z dodatkiem popiołów z procesu spalania węgla (SO/Wx), indywidualnie odpowiednio ich dodatek wynosił: 0,5%, 3%, 5%, 10%, 15% masowych. Ponadto do tak zdefiniowanych co do składu mieszanin substratów dodano po 1% masowych gliceryny, dla zapewnienia odpowiedniej spoistości wyprasek. Następnie mieszaniny te sprasowano w stalowej matrycy, pod ciśnieniem roboczym wynoszącym 42,5 MPa. W efekcie otrzymano wypraski o średnicy 30 mm oraz wysokości około 9 mm, o wadze około 10 g każda. Następnie tak przygotowane kształtki wyprasek włożono do pieca muflowego Snol 8,2/1100 LSM01 i poddano kontrolowanej obróbce termicznej według następujących parametrów: liniowa szybkość

ogrzewania $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, czas wygrzewania 30 minut, temperatura końcowa procesu wygrzewania 800°C , a następnie zastosowano chłodzenie naturalne do temperatury otoczenia w zamkniętym piecu. Z wytworzonych w ten sposób materiałów piankowych wycięto próbki dla celów oznaczenia analitycznego gęstości i porowatości (były to kształtki walcowe o średnicy i wysokości 15 mm). Identyczną procedurę przyjęto do wytworzenia próbek materiałów spienionych, badanych pod kątem wytrzymałości na ściskanie. Z zestawu referencyjnego (SO/G) oraz mieszanin zawierających 5% masowych popiołu przygotowano po 4 próbki do badań (próbki o wymiarach $20\times 20\times 10$ mm – popiół pochodzący ze spalania biomasy SO/B5%; próbki o wymiarach $15\times 15\times 15$ mm – popiół pochodzący ze spalania węgla SO/W5%).



Rys. 4.31. Częstość występowania oraz krzywa skumulowanego rozkładu rozmiarów dla próbki popiołu ze spalania biomasy (frakcja ziarnowa $< 45\ \mu\text{m}$) oraz popiołu ze spalania węgla (frakcja ziarnowa $< 25\ \mu\text{m}$)

Fig. 4.31. Frequency and cumulative size distribution curve for a sample of biomass ash (grain fraction $< 45\ \mu\text{m}$) and coal ash (grain fraction $< 25\ \mu\text{m}$)

Badania gęstości (rzeczywistej ρ_r , pozornej ρ_p) i porowatości całkowitej, otwartej i zamkniętej wytworzonych materiałów szkieł spienionych oraz surowców do ich wytworzenia wykonano za pomocą piknometru helowego AccuPyc II 1349 Micromeritics. Gęstość objętościową ρ_o wyznaczono zgodnie z procedurą podaną w normie PN-EN

1389:2003 – metoda A, tj. na podstawie zmierzonej masy m wyciętych próbek i podzieleniu jej przez obliczoną objętość V każdego z przygotowanych walców, zgodnie z (4.1):

$$\rho_o = \frac{m}{V} \left[\frac{g}{cm^3} \right] \quad (4.1)$$

Porowatość całkowita V_p obliczona została zgodnie z równaniem (4.2), natomiast porowatość otwarta V_{ef} na podstawie równania (4.3). Porowatość zamkniętą V_z obliczono na podstawie różnicy porowatości całkowitej i otwartej.

$$V_p = 1 - \frac{\rho_o}{\rho_r} [\%] \quad (4.2)$$

$$V_{ef} = 1 - \frac{\rho_o}{\rho_p} [\%] \quad (4.3)$$

Gęstość rzeczywistą wyznaczono na podstawie pomiarów zmielonych szkieł spienionych, które rozdrobniono za pomocą młynka planetarnego Pulverisette 5, firmy Fritsch, celem wyeliminowania potencjalnej porowatości zamkniętej.

Badania wytrzymałościowe zrealizowano za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z020, w nawiązaniu do normy PN-EN 826:1996 – załącznik A. Maszyna wytrzymałościowa została wyposażona w płasko-równoległe płyty. Próbki badano z zastosowaniem liniowej szybkości ściskania, wynoszącej 1 mm/min. Do wyznaczenia wytrzymałości na ściskanie przyjęto najwyższą zarejestrowaną siłę w trakcie badania przed zniszczeniem mechanicznym próbki, a wartość naprężenia ściskającego, wyrażonego w MPa, obliczono na podstawie równania (4.4):

$$\sigma_m = \frac{F_m}{A_0} \quad (4.4)$$

gdzie: F_m – siła maksymalna [N], A_0 – powierzchnia początkowa przekroju poprzecznego próbki [mm²].

Różnice w strukturze porowatej wytworzonych szkieł spienionych zbadano za pomocą mikroskopu świetlnego Leica DVM6 Digital microscope. Urządzenie zostało wyposażone w dyfuzor świetlny, celem możliwie jak największej redukcji widocznych refleksów. Badania wykonano przy powiększeniu 50×.

4.6.3. Omówienie wyników badań

Przeprowadzone próby oraz wyniki wykonanych badań na szklach spienionych domieszkowanych UPS-ami analizowanymi w niniejszym projekcie, potwierdzają możliwość wykorzystania ich w gospodarce materiałowej. Poniżej zostały zaprezentowane wybrane wyniki badań właściwości fizycznych, charakterystycznych dla wytworzonych szkieł spienionych. W tab. 4.32 zestawiono pomiary gęstości rzeczywistej, objętościowej,

porowatości całkowitej, otwartej oraz zamkniętej, a także wytrzymałości na ściskanie dla SO/G oraz mieszanin substratów zawierających 5% masowych dodatku w postaci popiołów. Na rys. 4.39 przedstawiono zmianę gęstości objętościowej oraz porowatości zamkniętej szkieł spienionych w zależności od proporcji i rodzaju popiołu lotnego. Natomiast na rys. 4.33 przedstawiono otrzymane doświadczalnie krzywe „naprężenie – odkształcenie” dla badanych próbek referencyjnych SO/G, dla próbek z dodatkiem popiołu lotnego pochodzącego z procesów spalania biomasy, a także dla próbek z dodatkiem popiołu pochodzącego z procesów spalania węgla (5% masowych). Przykładowe obrazy mikroskopowe przedstawiono na rys. 4.34, gdzie za pomocą serii obrazów ukazano zmiany jakościowe w strukturze porowatej szkieł spienionych, o stopniowo zmieniającej się proporcji popiołu w mieszance substratów.

Na podstawie analizy morfologii popiołów (rys. 4.28) można stwierdzić, że popiół powstający w procesie spalania biomasy charakteryzuje się stosunkowo wysokim stężeniem toryfikatu, którego morfologia odzwierciedla kambium paliwa-biomasy, tj. typową komórkową budowę drewna. Natomiast podczas badań morfologii popiołu ze spalania węgla zauważalne są charakterystyczne cząstki koksu. Niemniej w porównaniu z popiołem ze spalania biomasy, frakcja niespalonego węgla jest mniejsza.

Kształt cząstek analizowanych popiołów wykazuje pewne podobieństwa. W szczególności można zauważyć nieregularność kształtów oraz występowanie agregatów o zróżnicowanych kształtach i gęstości upakowania poszczególnych drobnych cząstek składających się na strukturę agregatu. W odniesieniu do popiołu pochodzącego ze spalania biomasy zauważono charakterystyczną obecność sferycznych oraz litych cząstek, o ostrych lub obłych krawędziach, których obecność w popiołach ze spalania węgla jest stosunkowo niska. Uznano, iż cząstki te mogą być efektem zanieczyszczenia, do którego dochodzi na jednym z etapów przygotowania paliwa, tj. od etapu ścięcia drzewa do dozowania paliwa biomasowego na ruszt pieca. Na podstawie badań ustalono, że zanieczyszczeniem tym jest jeden ze składników gleby – piasek. Może on dostać się do struktury drewna jako mechaniczne inkluzje, stosunkowo niewrażliwe na wstępne procesy oczyszczania surowca biomasowego. Opisując użyte do badań popioły, należy również zwrócić uwagę na istotny wpływ ich składów chemicznego oraz fazowego. Na podstawie wykonanych analiz ustalono, iż popioły te znacząco różnią się od siebie zarówno pod względem chemicznym, jak i fizycznym. Popiół ze spalania paliwa biomasowego można określić jako wapienny, gdyż wapń stanowi 33,1% jego masy, natomiast krzem oraz glin odpowiadają jedynie za 5% masy. W przeciwieństwie do popiołu ze spalania biomasy, frakcje masowe krzemu oraz glinu w popiele pochodzącym z procesów spalania węgla odpowiadają za około 34% masowych (odpowiednio 15,9%/17,6%), podczas gdy wapń jedynie za około 8%. Zatem, biorąc pod uwagę charakterystyczny skład chemiczny, popiół ten można określić mianem glinokrzemianowo-wapiennego. Porównując dyfraktogramy otrzymane dla obu popiołów (rys. 4.29) można wnioskować, że analizowane popioły wykazują (w znacznym stopniu)

strukturę krystaliczną. Wniosek ten można sformułować na podstawie analizy charakterystycznych cech dyfraktogramu. Intensywność tzw. halo, charakterystycznego dla fazy amorficznej, jak ma to na przykład miejsce w przypadku dyfraktogramu otrzymanego dla zmielonego szkła – zakres kątowy 2Θ około $20-40^\circ$, jest znacznie mniejsze w odniesieniu do zarejestrowanych zaliczeń dla widocznych pików – płaszczyzn ugięcia kąтового 2Θ . Na podstawie wyników analiz można wnioskować, że popiół powstały ze spalania biomasy składa się z następujących faz: kalcyt, portlandyt, kwarc, tlenek wapnia oraz magnezyt, natomiast w popiele ze spalania węgla wyróżnić można następujące fazy: anhydryt, wapno, hematyt, kwarc, a ponadto możliwe jest również występowanie takich faz, jak: peryklaz, hatruryt, albit, gehlenit, krystobalit, kyanit.

Na podstawie analizy przedstawionych wyników można stwierdzić, że dodatek popiołów do mieszaniny substratów w technologii wytwarzania szkła spienionego jest odpowiedzialny za zwiększenie gęstości rzeczywistej szkieletu szkieł spienionych. Wytlumaczyć to można przez większą od czystego szkła gęstość rzeczywistą samego popiołu (tab. 4.32). Ponadto wprowadzenie dodatku w formie popiołów, o odpowiedniej granulacji i składzie chemicznym/fazowym – jako pochodna składu chemicznego paliwa (biomasa, węgiel itp.) – ma wyraźny wpływ na gęstość objętościową, jak i na wartości parametrów fizycznych struktury porowatej. Podczas badań zauważono, że dodatek popiołów ze spalania biomasy, jak i pochodzących z procesów spalania węgla jest związany ze spadkiem gęstości objętościowej (rys. 4.32). Dla badanych składów mieszanin technologicznych stwierdzono, iż wartość gęstości objętościowej sukcesywnie maleje wraz ze zwiększającą się wartością frakcji masowej popiołu w mieszance. Obserwacje te odnoszą się zarówno dla popiołu ze spalania biomasy i ze spalania węgla, i zostały zweryfikowane doświadczalnie dla zakresu frakcji masowej popiołu od 0,5 do 5%. Wartość gęstości objętościowej jest najniższa dla dawki 5% masowych, zarówno do popiołu ze spalania biomasy, a także dla popiołu ze spalania konwencjonalnego paliwa węglowego (odpowiednio $0,13 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ oraz $0,20 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$). Wspomnieć należy, że dla próbek referencyjnych SO/G wartość ta wynosi $0,28 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$.

Zmiana zauważalna jest także w strukturze porowatej materiałów. Analizując dane doświadczalne, zauważono, iż we wskazanym przedziale procentowym dodatku popiołu do mieszaniny substratów średnica porów w szkłe spienionym zwiększa się. W przypadku dodatku popiołów pochodzących ze spalania biomasy widoczna jest największa zmiana ich geometrii (rys. 4.34). Dalsze zwiększanie frakcji masowej popiołu w mieszaninie substratów powoduje zauważalny wzrost gęstości objętościowej wytworzonych materiałów. Należy jednak zwrócić uwagę, że znaczne zwiększenie frakcji masowej popiołu ponad wartość graniczną, około 10% masowych popiołu pochodzącego ze spalania biomasy, powoduje niekorzystne zmiany morfologiczno-strukturalne produkowanego materiału. Wyraźnie zanika pożądany, specyficzny charakter materiału piankowego. Jest to efekt zapadania się ścianek porów, co zauważono już dla 10% masowych dodatku (rys. 4.34d), dalsze zwiększanie udziału masowego popiołu prowadzi do wytworzenia materiału komórkowego o strukturze

porowatej, obserwowanego dla dodatku 15% masowych popiołu ze spalania biomasy (rys. 4.34e). Zauważono ponadto, iż wraz ze zmianą wartości gęstości objętościowej zmienia się także skorelowana z nią wartość porowatości całkowitej. Zidentyfikowano pewne trendy jakościowe tych zmian. Porowatość całkowita staje się wyższa wraz z obniżaniem wartości gęstości objętościowej, natomiast niższa wraz z jej wzrostem. Wynika to bezpośrednio z masy materiału, który znajduje się w danej jednostce objętości. Im jest go więcej, przy stałej gęstości rzeczywistej, tym więcej miejsca musi w niej zajmować, a zatem zmniejsza się objętość fazy gazowej w postaci objętości porów. Natomiast znaczące różnice zauważono w wartościach porowatości otwartej i zamkniętej, w odniesieniu do szkieł piankowych, w składzie których znajdował się celowo wprowadzony dodatek popiołu ze spalania biomasy oraz popiołu ze spalania węgla (rys. 4.32). Próbkę referencyjną SO/G oraz próbki materiału z dodatkiem popiołu ze spalania biomasy SO/Bx cechują się występowaniem porowatości otwartej, niezależnie od wartości frakcji masowej popiołu w mieszance substratów technologicznych. Porowatość zamknięta w odniesieniu do tych materiałów mieści się w przedziale od około 4,3% do około 15% porowatości całkowitej. Analizując wyniki badań, zauważono, że parametr ten uległ znaczącej zmianie w przypadku mieszanek substratów z dodatkiem popiołu ze spalania węgla (0,5% oraz 3% masowych), gdzie porowatość zamknięta wynosiła, odpowiednio, około 80% oraz 75% porowatości całkowitej. Zauważono również, iż udział porowatości zamkniętej w przypadku pozostałych frakcji masowych popiołu w mieszaninie substratów utrzymuje się praktycznie na jednakowym poziomie i wynosi około 13% porowatości całkowitej. Jest to wynik odmienny niż obserwowany podczas badania materiałów wytworzonych z mieszanin substratów technologicznych, gdzie dodawany był inny jakościowo popiół ze spalania biomasy.

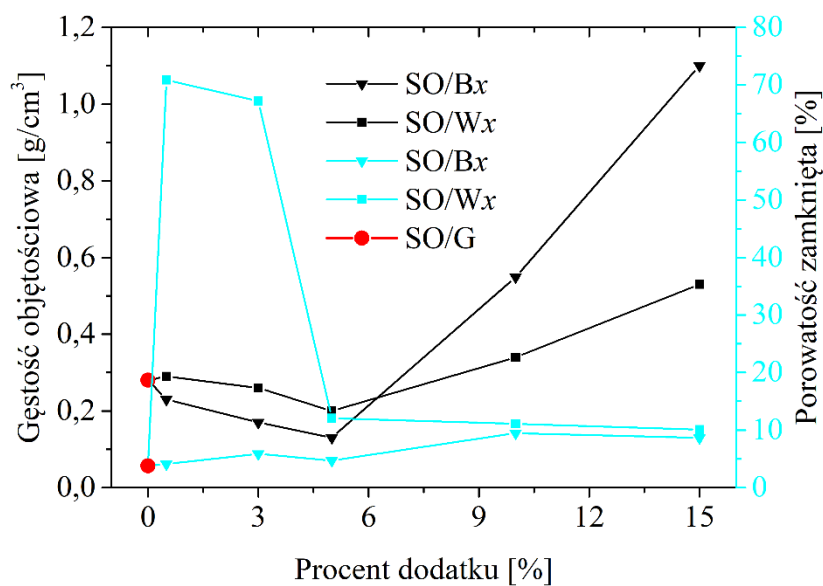
Badania wytrzymałości na ściskanie szkieł spienionych wykonano dla układu referencyjnego SO/G oraz mieszanin substratów z dodatkiem 5% masowych popiołów. Zauważono, iż dodatek popiołu spowodował mocno zróżnicowany spadek wytrzymałości na ściskanie szkieł spienionych. W przypadku mieszaniny substratów, gdzie dodawany był popiół ze spalania węgla zmiana ta wynosi około 61%, natomiast w przypadku mieszaniny z dodatkiem popiołu ze spalania biomasy wytrzymałość na ściskanie zmniejszyła się o około 90%. Obserwowane zmiany mogą wynikać bezpośrednio ze zmiany gęstości objętościowej materiałów. Tym samym można zauważyć występowanie wyraźnej relacji pomiędzy zmianą gęstości objętościowej szkła spienionego a jego wytrzymałością na ściskanie. Materiał referencyjny cechuje się gęstością objętościową na poziomie $0,28 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, jego wytrzymałość na ściskanie wynosi 5,89 MPa. Szkła spienione, które w składzie zawierają celowo wprowadzone popioły, odpowiednio z procesów spalania biomasy i węgla, cechują się gęstością objętościową na poziomie $0,13 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ i $0,20 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, a odpowiadające im parametry wytrzymałości na ściskanie wynoszą odpowiednio 0,60 MPa oraz 2,26 MPa. W tym przypadku można zauważyć, że zmniejszenie gęstości objętościowej materiału powoduje obniżenie jego wytrzymałości mechanicznej.

Interpretując otrzymane wyniki, można stwierdzić, że zmiany gęstości objętościowej oraz porowatości zamkniętej wytworzonych szkieł spienionych wynikają m.in. z właściwości popiołów. Popioły lotne wykorzystane w mieszaninach substratów przygotowanych do wytworzenia szkieł spienionych cechują się różnymi wartościami straty prażenia LOI. Popioły ze spalania biomasy wykazują LOI na poziomie około 17%, podczas gdy popioły ze spalania węgla – na poziomie 4%. Opierając się na informacjach uzyskanych z wykonanych analiz składu fazowego, z wykorzystaniem techniki XRD, stwierdzono, że różnica ubytku masy popiołów nie wynika jedynie z większej frakcji niespalonego węgla zidentyfikowanego w popiele ze spalania biomasy. Ten typ popiołu, w przeciwieństwie do popiołu ze spalania węgla, składa się m.in. z kalcytu oraz portlandytu. Minerale te w swojej strukturze mają aniony, które w określonej temperaturze ulegają reakcjom termicznego rozkładu chemicznego z wytworzeniem produktów gazowych, odpowiednio w formie dwutlenku węgla (CO₂) oraz pary wodnej (H₂O), zgodnie z reakcjami (4.5)-(4.6). Kalcyt [152, 153] jest minerałem, który w reakcji rozkładu termicznego może uwolnić około 44% gazu, natomiast portlandyt [154, 155] może uwolnić do około 24% swojej masy w postaci pary wodnej. Zakładając, że minerały te stanowią 30% (15/15) masy popiołu, w efekcie obróbki termicznej w temperaturze 800°C, redukcja jego masy powinna wynieść około 10%. Obecności tożsamyh faz nie ustalono w popiele ze spalania węgla, co odzwierciedlają wyniki pomiarów LOI.



Uwzględniając reakcje (4.5-4.6) oraz rozkłady wielkości cząstek popiołów, które są zbliżone, można przedstawić hipotezę, że zmiany gęstości objętościowej, obserwowane pomiędzy produktami wytworzonymi z różnych jakościowo i ilościowo mieszanin substratów, wynikają najprawdopodobniej z faktu, że zastosowane dodatki (popioły) różnią się składem, a co za tym idzie także ilością uwalnianych gazów podczas procesu wytwarzania. Tym samym gęstość objętościowa szkieł spienionych wytworzonych z dodatkiem popiołu ze spalania biomasy jest niższa od około 20 do 35%, w odniesieniu do szkieł spienionych, wytworzonych z dodatkiem popiołu ze spalania węgla (od 0,5 do 5% masowych dodatku popiołu). Ponadto różnice wartości innego parametru charakteryzującego cechy szkieletu szklanego porowatości zamkniętej dla badanych, modelowych mieszanin substratów z dodatkiem 0,5 oraz 3% popiołu ze spalania węgla względem tych samych proporcji, lecz z dodatkiem popiołu ze spalania biomasy, mogą wynikać m.in. ze zbyt intensywnego wydzielania się gazów podczas procesu technologicznego w całej objętości układu. Zjawiska te, przebiegające w sposób niekontrolowany, powodują wyraźnie obserwowane zaburzenia ciągłości ścianek formujących się porów. Zauważyć należy, że

modelowa mieszanina referencyjna, podobnie jak modelowe mieszaniny substratów z dodatkiem popiołu ze spalania biomasy, także wykazuje porowatość zamkniętą na stosunkowo niskim poziomie, a różnica wynosi 3,81%. Można założyć, że czynnikiem odpowiedzialnym za zachowanie porowatości zamkniętej szkła spienionego jest stosunkowo niewielki dodatek popiołu, którego straty prażenia są małe. W takim układzie cząstki popiołu stabilizowałyby ścianki porów, zachowując stosunkowo wysoką szczelność pomiędzy dwoma fazami, na skutek wystarczającego zwilżenia ich przez szkielet materiału bazowego, jakim jest szkło sodowo-wapniowe. Ponadto należy również wziąć pod uwagę inne możliwe przyczyny np. że czynnikiem warunkującym zamkniętą porowatość struktury szkła spienionego może być amorficzna frakcja popiołu ze spalania węgla lub fazy zawierające glin. Mogą mieszać się one, przez zjawiska dyfuzyjne, z materiałem bazowym powodując, że w mikroobszarach dochodzi do lokalnego powiększenia wartości lepkości szkła za sprawą zastąpienia kationów Si^{4+} kationami Al^{3+} [156]. W wyniku tego potencjalnego zjawiska tworzące się pęcherze gazu mają większy opór do pokonania, a zatem ciśnienie całkowite powstających produktów gazowych jest zbyt niskie, aby przerwać spójność szkieletu szklanego materiału.



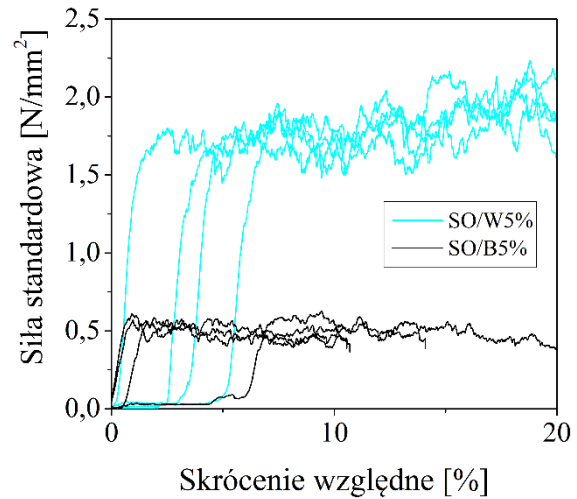
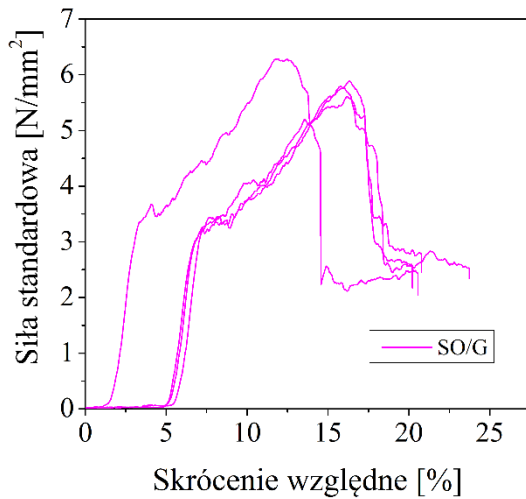
Rys. 4.32. Zmiany gęstości objętościowej oraz porowatości zamkniętej w zależności od udziału masowego popiołu w sproszkowanym szkłe oraz jego rodzaju [40]

Fig. 4.32. Changes in bulk density and closed porosity depending on the mass fraction of ash in powdered glass and its type [40]

Tabela 4.32

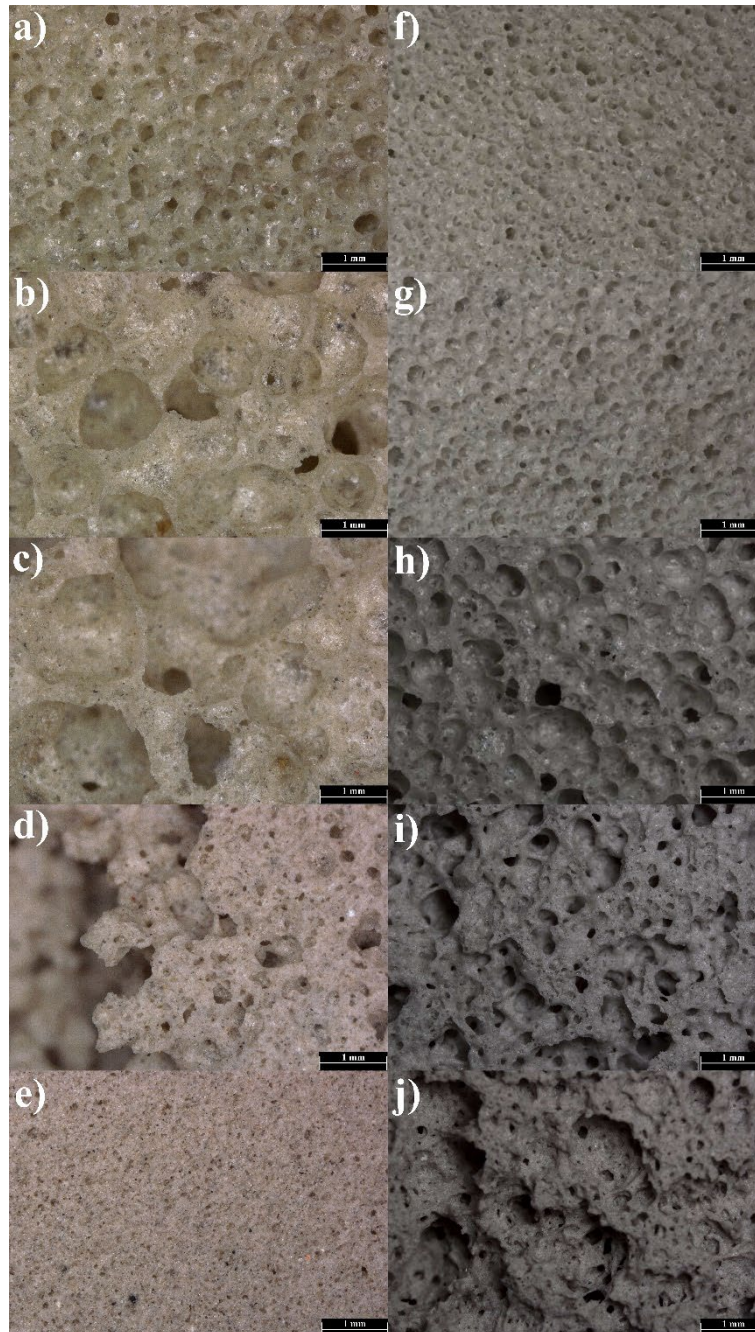
Zestawienie wyników badań gęstości, porowatości oraz wytrzymałości na ściskanie w odniesieniu do wytworzonych szkieł spienionych [40]

	Procent dodatku [%]	Gęstość rzeczywista [g/cm ³]	Gęstość objętościowa [g/cm ³]	Porowatość całkowita [%]	Porowatość otwarta [%]	Zamknięta [%]
SO/G	-	2,54	0,28	89,02	85,21	3,81
SO/B	0,5	2,54	0,23	90,97	86,87	4,1
SO/W	0,5	2,57	0,29	88,56	17,72	70,84
SO/B	3	2,55	0,17	93,23	87,35	5,88
SO/W	3	2,56	0,26	89,96	22,78	67,18
SO/B	5	2,56	0,13	94,59	89,88	4,71
SO/W	5	2,57	0,2	92,11	80,05	12,05
SO/B	10	2,58	0,55	78,7	69,23	9,47
SO/W	10	2,59	0,34	86,98	75,88	11,1
SO/B	15	2,6	1,1	57,82	49,19	8,62
SO/W	15	2,6	0,53	79,63	69,57	10,07



Rys. 4.33. Charakterystyki pomiarowe wytrzymałości na ściskanie wytworzonych szkieł spienionych, dla mieszanin substratów bez dodatku popiołów oraz z jego dodatkiem [40]

Fig. 4.33. Measurement characteristics of the compressive strength of the produced foam glasses, for mixtures of substrates without and with the addition of ash [40]



Rys. 4.34. Struktura próbek szkła spienionego z dodatkiem popiołów lotnych ze spalania biomasy wykonane za pomocą mikroskopu stereoskopowego [a) 0,5%, b) 3%, c) 5%, d) 10%, e) 15%] oraz ze spalania węgla [f) 0,5%, g) 3%, h) 5%, i) 10%, j) 15%], powiększenie 50× [40]

Fig. 4.34. Structure of samples of foam glass with fly ash from biomass combustion taken with a stereoscopic microscope [a) 0.5%, b) 3%, c) 5%, d) 10%, e) 15%] and coal combustion [f) 0.5%, g) 3%, h) 5%, i) 10%, j) 15%], magnification 50× [40]

4.6.4. Podsumowanie

Na podstawie wykonanych wieloaspektowych badań potwierdzono, że popioły lotne mogą być z powodzeniem używane jako dodatki do produkcji charakterystycznych materiałów spienionych, jakimi są np. pianki szklane. Przez ich dodatek do mieszanin

substratów (głównie sproszkowany materiał szklany z odpowiednimi dodatkami) można kontrolować właściwości produktu, takie jak indywidualne parametry struktury porowatej, gęstość objętościową oraz wytrzymałość na ściskanie. Ustalono przede wszystkim, że w zbadanych granicach dodatek popiołów ze spalania węgla brunatnego techniką złoza fluidalnego może być użyty jako czynnik regulujący strukturę materiału, rodzaj i wielkość porów. Jego niewielki udział masowy powoduje, iż frakcja zamkniętych porów stopniowo się zwiększa. Dla weryfikacji tej hipotezy przebadano modelowe mieszaniny substratów z udziałami 0,5% oraz 3% masowych popiołu. Zauważono także, iż szkła spienione, wytworzone z dodatkiem popiołów powstających w procesach spalania węgla charakteryzują się większą wytrzymałością na ściskanie mechaniczne, w porównaniu z podobnymi materiałami, ale wytworzonych z dodatkiem popiołu ze spalania biomasy leśnej. Jednakże materiały te cechuje większa wartość gęstości objętościowej.

Zastosowanie popiołów z procesów spalania biomasy może mieć charakter technologiczny celowego wprowadzania środka porotwórczego. Zaobserwowano, iż oznaczone straty prażenia LOI popiołów są skorelowane z obserwowanymi zmianami w strukturze porowatej wytwarzanych materiałów – szkieł spienionych. Popioły pochodzące ze spalania biomasy wyróżniają się ponad 4-krotnie większym LOI, a modelowe mieszaniny substratów z ich dodatkiem cechują się stosunkowo małą gęstością objętościową oraz wyraźnie większą średnicą porów. Na podstawie analiz makrostrukturalnych, wykonanych za pomocą optycznego mikroskopu stereoskopowego, z możliwością komputerowej analizy planimetrycznej oraz analizy gęstości uznano, iż graniczną wartością frakcji masowej popiołu w odniesieniu do mieszaniny substratów jest 10% dla popiołu ze spalania węgla, a 5% dla popiołu ze spalania biomasy. Dla wymienionych udziałów masowych popiołu, wytworzone materiały cechują się jednolitą strukturą porowatą, a ich gęstość jest zbliżona do gęstości referencyjnego szkła spienionego, tj. pianki szklanej, wytworzonej bez dodatku żadnego popiołu. Analizując informacje podawane w literaturze, można wstępnie założyć, że zwiększenie proporcji frakcji popiołu względem frakcji zmielonego szkła wymagałoby najprawdopodobniej użycia topników lub zwiększenia wartości temperatury wygrzewania. Problem ten może być interesującym tematem przyszłych prac badawczych. Niemniej otrzymane informacje praktyczne stanowią cenną podstawę do opracowania koncepcji chemicznej oraz koncepcji technologicznej procesu produkcji tych nowoczesnych, przyjaznych dla środowiska naturalnego produktów – szkieł spienionych z dodatkami różnych popiołów. W pewnym, przebadanym doświadczalnie zakresie zmienności omawianych parametrów możliwe staje się zatem sterowanie jakością i właściwościami strukturalnymi szkieł spienionych, które w swoim składzie mają popioły (jako waloryzowane uboczne produkty spalania) przez racjonalne wykorzystanie informacji o wpływie poszczególnych parametrów na obserwowane efekty procesu produkcji.

4.7. Kompozyty na bazie EPDM zawierające UPS wytwarzane zgodnie z zasadami Circular Economy

Piotr Sakiewicz, Marcin Marczak, Krzysztof Piotrowski, Izabella Maj, Mateusz Lis, Grzegorz Matula, Sylwester Kalisz

4.7.1. Wprowadzenie

W założeniach projektu UPS Plus, wprowadzenie idei Circular Economy (CE) do nowo opracowywanych materiałowych technologii wytwórczych powinno umożliwić cyrkularne zagospodarowanie ubocznych produktów spalania w kompozytach, z których takowe produkty konwersji termicznej powstają. Ma to szczególne znaczenie przy materiałach wykorzystywanych w skali masowej, w procesach wielkoprzemysłowych. Dla obecnej gospodarki, znajdującej się w okresie przejściowym pomiędzy rozwiązaniami linearnymi a cyrkularnymi, duże znaczenie może stanowić wykorzystanie, jako materiału wejściowego do kolejnego cyklu przetwarzania, powszechnie stosowanych tworzyw projektowanych i wytwarzanych wg klasycznych rozwiązań linearnych. Produkty z takich materiałów po założonym czasie ich eksploatacji zaczynają być postrzegane jako kłopotliwy odpad. Ze względu na ich masowe zastosowanie, powstawały one w dużej ilości, a dziś stanowią odpady będące problemem na dużą skalę. Jednym z przykładów takich materiałów są tworzywa sztuczne i materiały kompozytowe na bazie EPDM (ethylene propylene diene monomer), pochodzące z użytkowych nawierzchni sportowych, tzw. orlików (rys. 4.35a).



Rys. 4.35. a) Przykładowe boisko z syntetyczną nawierzchnią EPDM, b) uszkodzona, użytkowa syntetyczna nawierzchnia sportowa na bazie EPDM (podbudowa i warstwa wierzchnia)
 Fig. 4.35. a) An example of a sports field with a synthetic EPDM surface, b) a damaged post-consumer synthetic sports surface based on EPDM (base and top layer)

Kompleksowym rozwiązaniem, opracowanym przez multidyscyplinarny zespół z Politechniki Śląskiej, jest ukierunkowana termiczna konwersja odpadowych materiałów polimerowo-kompozytowych na bazie EPDM oraz ponowne zagospodarowanie powstałych UPS-ów jako kluczowego komponentu kompozytów przeznaczonych na nawierzchnie sportowe. Opracowana w niniejszym projekcie technologia „Ukierunkowanej konwersji termicznej” wyeksploatowanych materiałów użytkowych stanowi duży, dotychczas niewykorzystany w pełni potencjał technologiczno-aplikacyjny. Twórcom przyświecała idea zaawansowanego przetwarzania tej klasy odpadów masowych, które pozwoliłoby na

optymalne wykorzystanie powstających ubocznych stałych produktów spalania w aplikacjach docelowych. Działania te są przede wszystkim związane z koniecznością eksperymentalnej weryfikacji zasadności koncepcji technologicznej procesu skorelowanego recyklingu materiałowego i energetycznego. Z założenia powinno to pozwolić na termiczną konwersję odpadów, ukierunkowaną już specyficznymi wymaganiami technologicznymi następnego etapu procesu wytwórczego. Umożliwia to uzyskanie akceptowalnych jakościowo i ilościowo frakcji UPS-ów, które mogą być stosowanymi jako częściowy zamiennik dotychczasowych napełniaczy lub/i komponentów kompozytów wytwarzanych na bazie EPDM [157, 158]. W tym celu w niniejszym projekcie przeprowadzono weryfikujące prace naukowo-badawcze obejmujące etap badań laboratoryjnych i pełnoskalowych badań przemysłowych tzw. *proof of concept*.

4.7.2. Idea substytucji wybranych komponentów kompozytów zgodnie z zasadami Circular Economy

Z uwagi na złożone wzajemne relacje fizykochemiczne zachodzące pomiędzy różnymi komponentami materiałów kompozytowych, uzależnione m.in. od ich: struktury, składu chemicznego, przemian fazowych oraz procesów towarzyszących, przebiegających w czasie przetwarzania materiałów wejściowych i wytwarzania produktów, każda koncepcja technologiczna wprowadzenia zamiennika komponentu w dotychczasowych recepturach produkcyjnych materiałów kompozytowych wymaga przeprowadzenia wielu prób i doświadczeń w skali laboratoryjnej, a następnie ich weryfikacji przemysłowej. Jest to związane z koniecznością przeprowadzania licznych analiz i badań materiału pod względem wielu kryteriów funkcjonalnych i eksploatacyjnych [159, 160, 161]. Dopiero na takiej podstawie można dokonywać racjonalnego doboru procedur przetwórczych oraz optymalizacji procesu technologicznego względem wybranych kryteriów. Daje to szansę opracowania materiału kompozytowego nadającego się do wytwarzania wyrobów spełniających pożądane rynkowo kombinacje wymagań użytkowych oraz eksploatacyjnych [162, 163]. Postawione przed autorami wymagania miały na celu także opracowanie materiałów spełniających zarówno kryteria CE, jak i zrównoważonego rozwoju. Wymusiło to, podczas ich opracowywania, skierowanie uwagi na proekologiczne aspekty technologii oraz racjonalne podejście do opracowywanych receptur, w szczególności zaś na źródłach pochodzenia składników procesu produkcyjnego [164, 165, 166, 167].

Ponadto przez odpowiedni dobór kombinacji wartości parametrów procesowych, odpowiednią obróbkę wstępną sekwencję metod preprocessingu, zastosowanie dodatków chemicznych spełniających różne cele możliwe staje się odpowiednie ukierunkowanie procesu również w celu równoczesnej syntezy pożądanych produktów (np. popiołów), postrzeganych dotąd wyłącznie jako produkty uboczne konieczne do utylizacji [168]. Takie podejście oraz odpowiednie dobranie składników i komponentów wejściowych, a także

parametrów przetwórczych umożliwiło późniejszą reskalację technologii do warunków występujących na typowej instalacji przemysłowej.

Proces termicznej funkcjonalizacji złożonych materiałów organicznych, w szczególności sztucznych tworzyw polimerowych, zawierających zużyte granulaty na bazie kompozytów EPDM, był z założenia niniejszego projektu kluczowy dla uzyskania określonej frakcji UPS-ów nadających się do ich ponownego zastosowania w produkcji tychże samych kompozytów na bazie EPDM, mających tożsame zastosowanie do produkcji sztucznych muraw. Wymagało to pełnoskalowego przeprowadzenia prób technologicznych tzw. proof of concept na instalacji przemysłowej, mających na celu ukierunkowane zagospodarowanie UPS-ów i wytworzenie z ich udziałem granulatów kompozytowych na bazie EPDM.

Konwersję termiczną poużytkowych tworzyw polimerowych przeprowadzono przy wykorzystaniu urządzeń do kontrolowanego procesu spalania, wytworzonych w ramach projektu. W tym celu wykonano wiele, związanych z tym procesem, prac i badań laboratoryjnych, mających na celu optymalizację wykorzystywanych procesów spalania. Miało to na celu optymalizację i stabilizację preprocessingu UPS-ów, co następnie umożliwiało ułatwioną funkcjonalizację i przetwarzanie, a także domieszkowanie tak uzyskanych komponentów do nowo wytworzonych kompozytów. Takie postępowanie gwarantowało powtarzalność składu i struktury frakcji komponentów kompozytu oraz opracowanie receptur przedmieszek umożliwiających wykorzystywanie ubocznych produktów spalania. Zgodnie z zasadami Circular Economy w laboratoriach Politechniki Śląskiej oraz na instalacji technologicznej przedsiębiorstwa UNIRUBBER Sp. z o.o. przeprowadzono prace mające na celu częściowe zastąpienie najbardziej popularnych wypełniaczy stosowanych do mieszanek gumowych przez specjalnie przygotowaną frakcję UPS, pochodzącą z kontrolowanego spalania produktów na bazie tychże samych, ale uprzednio zużytych kompozytów. W ostatnim etapie realizacji projektu obejmującym „proof of concept” wykonano prace badawcze już na pełnoskalowej instalacji technologicznej. Zadania te miały na celu potwierdzenie założeń oraz koncepcji analizowanych i ogólnie projektowanych technologii w pełnej skali, warunkującej możliwości bezpośredniego wdrożenia na rynek, opracowanej podczas realizacji projektu UPS-Plus, koncepcji wytwarzania nowoczesnych i proekologicznych materiałów kompozytowych.

4.7.3. Materiały i zastosowane metody badawcze

Ponieważ jednym z celów prac realizowanych podczas projektu było opracowanie i przebadanie możliwości wdrożenia do produkcji materiału kompozytowego zawierającego UPS-y, wytwarzanego zgodnie z zasadami CE, wstępne i małoskalowe prace badawcze (służące opracowaniu i weryfikacji poprawności technologicznej postawionych tez) prowadzono w kilku jednostkach wewnętrznych Politechniki Śląskiej, którymi były: Katedra Maszyn i Urządzeń Energetycznych, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych,

Laboratorium Naukowo-Dydaktyczne Nanotechnologii i Technologii Materiałowych, a także Laboratorium Badania Materiałów. Część z tych badań, z uwagi na konieczność zastosowania wysokospecjalistycznej aparatury badawczej i analitycznej, przeprowadzono w jednostkach zewnętrznych, którymi były: Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze (obecnie pod nazwą Instytut Technologii Paliw i Energii), Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrzu. Etap „proof of concept” zrealizowano w przedsiębiorstwie UNIRUBBER sp. z o.o w Zielonce koło Węglińca. Pełnoskalowe prace doświadczalno-testowe były wykonane na, użytkowanej dla potrzeb bieżącej produkcji rynkowej, linii technologicznej niepoddanej żadnej modyfikacji. Instalacja technologiczna jest ciągle wykorzystywana w ramach prowadzonej bieżącej działalności gospodarczej, wykorzystując, będący w dyspozycji partnera przemysłowego, park technologiczny.

Zespół projektowy opracował koncepcję termicznego recyklingu syntetycznych nawierzchni sportowych na bazie EPDM oraz ponownego wykorzystania otrzymanych ubocznych produktów spalania. Koncepcję tę zweryfikowano laboratoryjnie oraz w warunkach przemysłowych, w szczególności przez wytwarzanie nowych materiałów kompozytowych zawierających jako dodatek różne ilości funkcjonalizowanych komponentów wytworzonych na bazie UPS-ów, pochodzących z konwersji termicznej recyklatów EPDM.

a) Przygotowanie napelniczy na bazie ubocznych produktów spalania

W celu przeprowadzenia badań laboratoryjnych i prób technologicznych przygotowano dwie odpowiednie frakcje użytkowych nawierzchni sportowych, a następnie poddano je modyfikacjom fizycznej i chemicznej. Odpady poddane przetwarzaniu pochodziły ze spalania użytkowych, syntetycznych nawierzchni boisk sportowych, pozyskanych z terenu woj. śląskiego. Dla uzyskania powtarzalnego komponentu kompozytu na bazie UPS-ów zastosowano zarówno w skali laboratoryjnej, jak i przemysłowej następującą procedurę ich wytwarzania. Dla weryfikacji możliwości zastosowania różnych użytkowych mat sportowych zdecydowano się na użycie w badaniach ich dwóch rodzajów o różnej grubości i kolorze warstwy wierzchniej oraz warstwy podkładu, zależnych od użytego barwnika. W warunkach eksploatacyjnych grubość warstw zależy od miejsca ich użytkowania aplikacji (tab. 4.33). Przed spopieleniem użytkowych mat EPDM, poddano je dekontaminacji oraz wykonano ich analizy techniczną i elementarną, w celu określenia ich charakterystyki paliwowej (tab. 4.33). Analizy przeprowadzono zgodnie z normami europejskimi: zawartość wilgoci metodą suszarkową zgodnie z PN-EN-ISO 21660-3:2021-08, zawartość popiołu zgodnie z PN-EN-ISO 21656:2021-08, wartość opałowa zgodnie z PN-EN 15400:2011, zawartość chloru i siarki metodą chromatografii jonowej (IC, ang. Ion Chromatography) zgodnie z PN-EN ISO 16994:2016-10, zawartość węgla, wodoru i azotu analizatorem automatycznym w podczerwieni (IR, ang. Infrared Spectroscopy) zgodnie z PN-EN ISO 16948:2015-07. Maty cechują się wysoką wartością opałową (26,81-38,36 MJ/kg), typową dla paliw typu RDF (ang. Refuse Derived Fuel) otrzymanych z tworzyw sztucznych,

niewielką zawartością wilgoci (0,1-0,2% wt.) oraz umiarkowaną zawartością popiołu (4,0-7,2% wt.). Ponadto wykonano m.in. badania identyfikacyjne ubocznych produktów spalania UPS-ów za pomocą odpowiednich dla tego celu metod analizy instrumentalnej oraz badania struktury za pomocą: mikroskopii świetlnej, mikroskopii skaningowej SEM / EDS oraz metod rentgenowskiej analizy fazowej XRD. Równolegle przeprowadzono badania właściwości fizykochemicznych mieszanek składników materiałowych pozyskanych z odpowiednich frakcji odpadów w celu ich standaryzacji i uzyskania powtarzalności dla celów prób, a następnie badań w skali przemysłowej.

Tabela 4.33

Analizy techniczna i elementarna użytkowych mat EPDM przeznaczonych do konwersji termicznej

Parametr	Symbol	Jednostka	Mata dwukolorowa gruba	Mata dwukolorowa cienka
Zawartość wilgoci	W ^r	%	0,1	0,2
Zawartość popiołu	A ^d	%	7,0	7,2
Wartość opałowa	Q _i ^r	MJ/kg	27,52	26,81
Chlor	Cl ^d	%	0,230	0,194
Węgiel	C ^d	%	81,58	80,59
Wodór	H ^d	%	7,48	6,91
Azot	N ^d	%	0,62	0,14
Siarka	S ^d	%	1,84	1,53

Analizę składu chemicznego popiołu wraz z charakterystycznymi temperaturami przemian fazowych przedstawiono w tab. 4.34. Skład chemiczny popiołu oznaczono techniką atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej (ICP-OES, ang. Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry). Temperatury charakterystyczne przemian fazowych popiołu oznaczono metodą mikroskopowo-fotograficzną, zgodnie z normą CEN/TS 15370-1:2007. Badania przeprowadzono dla maksymalnej temperatury 1500°C w atmosferach utleniającej i redukującej. Procedura badawcza obejmowała identyfikację i rejestrację następujących temperatur charakterystycznych: skurczu (IDT), deformacji mięknięcia (ST), półkuli (HT) oraz płynięcia (FT). Oznaczenie polegało na obserwacji zmiany kształtów cylindrów uformowanych z popiołu.

Ze względu na zastosowanie w produkcji pierwotnej mat różnych, zmieniających się z czasem, receptur, w ich składzie mogą występować różne udziały poszczególnych komponentów. W składzie popiołu z obu mat dominuje tlenek wapnia (CaO), odpowiednio 58,19% wt. i 65,30% wt. Na uwagę zasługują stosunkowo wysokie wartości temperatur charakterystycznych przemian popiołu, przekraczające 1500°C.

Tabela 4.34

Skład i temperatury charakterystyczne przemian fazowych popiołu

Parametr	Jednostka	Mata dwukolorowa gruba	Mata dwukolorowa cienka
SO ₃	%	7,44	7,23
K ₂ O	%	0,34	0,27
SiO ₂	%	16,52	9,74
Fe ₂ O ₃	%	8,15	8,77
Al ₂ O ₃	%	2,22	1,81
Mn ₃ O ₄	%	0,06	0,06
TiO ₂	%	0,12	0,11
CaO	%	58,19	65,30
MgO	%	0,72	0,58
P ₂ O ₅	%	0,22	0,21
Na ₂ O	%	0,17	0,12
BaO	%	0,03	0,02
SrO	%	0,09	0,11
ZnO	%	4,84	4,79
Temperatury charakterystyczne przemian popiołu w atmosferze redukującej/utleniającej			
Temperatura deformacji (IDT)	°C	1290/1460	1360/1360
Temperatura kuli (ST)	°C	1470/>1500	1420/1470
Temperatura półkuli (HT)	°C	1490/>1500	1440/1480
Temperatura płynięcia (FT)	°C	>1500/>1500	1450/>1500

Zasadniczym kierunkiem badań była weryfikacja przydatności koncepcji technologicznej konwersji i ponownego zastosowania materiału użytkowego reprezentowanego przez przekształconą nawierzchnię sportową, poddaną w tym celu funkcjonalizacji fizykochemicznej oraz frakcjonowaniu otrzymanego ubocznego produktu jej spalania. Uzyskane UPS-y z badanych mat poddano wymieszaniu w proporcjach 1:1, a następnie poddano je 180-sekundowej homogenizacji w kulowym młynie planetarnym. Kolejne badania realizowano, wykorzystując trzy frakcje ziarnowe wytworzonych UPS-ów: poniżej 36 µm, 36-71 µm i 71-160 µm. Przygotowane frakcje UPS-ów poddano modyfikacji chemicznej przy użyciu m.in. silanowych propagatorów adhezji.

Badania próbek UPS-ów realizowane w projekcie obejmowały, oprócz prac już wcześniej opisanych, także analizy ich struktury przy wykorzystaniu mikroskopii świetlnej i skaningowej oraz badania spektrograficzne EDS, a także badania rentgenowskiej analizy fazowej. Pozwoliły one na ilościowe i jakościowe potwierdzenie składu poszczególnych frakcji. Takie systematyczne analizy dotyczące struktury i składu fazowego miały na celu osiągnięcie powtarzalności komponentów dla optymalizacji reskalacji procesów wytwórczych

kompozytów. Powtarzalność wyników była konieczna dla następnego kroku, czyli optymalizacji tych procesów względem wybranych kryteriów, przede wszystkim warunkujących zakres przyszłych zastosowań docelowych tworzyw kompozytowych oraz możliwości weryfikacji uwarunkowań ekonomicznych procesu technologicznego.

b) Komponenty i dodatki do kompozytów

W celu zbadania w skali laboratoryjnej własności materiałów wytwarzanych wg nowo opracowywanych kompozycji przedmieszek oraz dla porównania, wg wybranej kompozycji, także w skali przemysłowej, zdecydowano się na użycie bazy kompozytu w znaczącym stopniu odzwierciedlającym dotychczas używane komponenty. Jako kluczowe składniki kompozytów wytwarzanych zarówno w warunkach laboratoryjnych, jak i przemysłowych zastosowano wysokokrystaliczny elastomer. Do docelowych badań wybrany został Keltan 5470C (Niemcy, Arlanxeo) o gęstości $0,860 \text{ g/cm}^3$, zakresie lepkości 51-59 MU (ML (1+4) 125°C), o zawartości etylenu 63,9-68,1% wt. oraz ENB (etylenodienonborenu) w dawce 4,1-5,1% wt. Polimer – EPDM – stanowił materiał drugiego gatunku (ang. offspec) o parametrach zbliżonych do pierwotnego, ale o szerszym zakresie lepkości kinematycznej (30-60 MU). Trzeci polimer stanowił LDPE, dostarczony przez firmę Bruj, o gęstości $0,925 \text{ g/cm}^3$. Jako główny wypełniacz zastosowano węgiel wapnia o nazwie handlowej Mikrosöhl 40 (Niemcy), o gęstości $2,7 \text{ g/cm}^3$, stosowany jako wypełniacz kabli, gumy, kleju oraz jako surowiec w przemyśle chemicznym. Surowiec składał się z: 90% wt. CaCO_3 , zawierał także 1% wt. MgCO_3 oraz m.in. 0,5% wt. Fe_2O_3 . Ciężar nasypowy węgla wapnia wynosił 550 g/dm^3 . Jako plastyfikator zastosowano olej parafinowy Catenex T145, o gęstości $0,870 \text{ g/cm}^3$, lepkości kinematycznej $108,1 \text{ mm}^2/\text{s}$ (dla 40°C), o 69% wt. zawartości parafiny, 31% wt. zawartości nafty, a także 0,002% wt. zawartości siarki. W badaniach jako aktywator wulkanizacji zastosowany został tlenek cynku (Silox 2C), używany podczas procesów wulkanizacji siarkowej. Zastosowane przyspieszacze wulkanizacji to TMTM (monosiarczek tetrametylotiuramu, Konimpex), ZDEC (dietylokarbaminian cynku, Behn Meyer), MBT (2-merkaptobenzotiazol, Brenntag). Wykorzystano także jako barwnik związek chemiczny Bayferrox 130 (Lanxess, Niemcy), tlenek żelaza o barwie RAL 3016 i gęstości $5,25 \text{ g/cm}^3$. Substancją sieciującą była siarka firmy Solvay, nieolejowana, rombowa, o gęstości $1,80\text{-}2,07 \text{ g/cm}^3$, barwy jasnożółtej. Jej temperatura topnienia to $111\text{-}119^\circ\text{C}$, a gęstość nasypowa $550\text{-}750 \text{ kg/m}^3$.

Otrzymane materiały, z użytym jako jeden z wypełniaczy materiałem proszkowym wytworzonym z UPS-ów, poddano licznym testom identyfikującym wartości ich parametrów w odniesieniu do różnych właściwości użytkowych badanego prototypu materiału kompozytowego. Badania objęły m.in. identyfikację wybranych parametrów modeli kinetyki sieciowania oraz analizę wytrzymałość na rozciąganie (TSb), a także twardość w skali ShA oraz gęstość i czas wulkanizacji. Wyniki niniejszych badań raportowano także w okresowych sprawozdaniach do FNP z realizacji projektu UPS-Plus. W celu weryfikacji własności próbek

kompozytów wytworzonych w warunkach pełnoskalowych, na bazie prób laboratoryjnych wytypowano jedną recepturę wymagającą zastosowania 3% wt. UPS-ów, a testy *proof of concept* przeprowadzono dla napełniaczy hybrydowych, zawierających dwie frakcje ziarnowe ubocznych produktów spalania.

c) Laboratoryjna weryfikacja koncepcji technologicznej

W warunkach laboratoryjnych przygotowano i poddano testom trzy serie pomiarowe (A, B i C) mieszanek kompozytowych EPDM w zależności od frakcji rozmiarowej sfunkcjonalizowanej termicznie użytkowej nawierzchni sportowej (popiołu reprezentującego uboczne produkty spalania):

1. Seria A – frakcja < 36 μm
2. Seria B – frakcja 36-71 μm
3. Seria C – frakcja 71-160 μm .

Dla wszystkich serii pomiarowych wykonano po cztery mieszanki z różnym udziałem masowym dodatku na bazie sfunkcjonalizowanych, ubocznych produktów spalania o udziale masowym wynoszącym 1, 3, 5 i 10%, zastępujących częściowo dotychczas stosowane CaCO_3 . Dla weryfikacji zmiany własności nowo opracowywanych materiałów przygotowano serię referencyjną kompozytu niezawierającą napełniaczy na bazie UPS-ów, do której odnoszono wyniki pozostałych serii próbek. Pozwoliło to na określenie wpływu, zmiany udziału napełniacza na bazie UPS-ów na własności nowo opracowanych kompozytów.

Mieszanki gumowe były przygotowywane w warunkach laboratoryjnych w mieszarce zamkniętej typu Brabender PlastiCorder (rys. 4.36), z rotorami stycznymi (tzw. tangential), w jednoetapowym cyklu mieszania.



Rys. 4.36. Mikser laboratoryjny Brabender PlastiCorder
Fig. 4.36. Brabender PlastiCorder laboratory mixer

Proces mieszania kontrolowano w sposób ciągły według zdefiniowanej wcześniej sekwencji następujących etapów, obejmujących kolejno:

- dozowanie do komory roboczej odpowiednio dobranych dawek dodatków i polimeru (EPDM), wypełniacza (węglan wapnia oraz UPS) i plastyfikatora (olej parafinowy),
- opuszczenie klina pionowego i ustawienie obrotów rotorów miksera na wartość 25 RPM,
- mieszanie układu substratów w sposób ciągły przez 60 sekund (osiągnięcie temperatury układu ok. 70°C),
- zatrzymanie mieszania, podniesienie klina pionowego, ręczne oczyszczenie stempla dociskającego miksera oraz dozowanie w temperaturze ok. 70°C wcześniej przygotowanej naważki substancji sieciującej,
- zwiększenie liczby obrotów mieszadła do 30 1/min, mieszanie układu przez następne 60 sekund,
- zatrzymanie mieszania i czyszczenie ręczne komory miksera, a następnie ustawienie liczby obrotów mieszadła na 35 1/min i dalsze mieszanie układu przez 60 sekund,
- mieszanie mieszanki gumowej (40 1/min), przy jednoczesnym wzroście temperatury do 95°C,
- zatrzymanie pracy miksera laboratoryjnego po ok. 5,5 min mieszania, otwarcie komory i wyjęcie otrzymanej mieszanki gumowej.

Mieszanki gumowe, sporządzone powyższym sposobem, płytowano przez 4 minuty na grubość 6 mm na walcuarce laboratoryjnej Polymix 110L, Servitec (rys. 4.37). Temperatura zastosowanych walców była stała i wynosiła 50°C (była ona kontrolowana za pomocą systemu TCU – temperature control unit, umożliwiającego stabilizację założonych wartości temperatury walców). Walce obracały się ze zadaną frykcją 1:1,2, przy zadanej liczbie obrotów 20 1/min. Po spłytowaniu (rys. 4.38) każda wytworzona mieszanka gumowa została opisana systemem kodowym, celem ich szybkiej identyfikacji. Następnie mieszankę poddano 24-godzinnemu kondycjonowaniu w pomieszczeniu o stałej wartości wilgotności względnej (35±5)%. Z tak przygotowanego materiału pobierano próbki do badań fizykomechanicznych.

W celu przeprowadzenia dalszych badań, próbki mieszanek gumowych poddano wulkanizacji w prasie laboratoryjnej firmy Fontijne. Próbki wulkanizowano pod ciśnieniem 10 MPa w czasie 30 minut, w temperaturze 160°C, w specjalnych formach wulkanizacyjnych. Po zwulkanizowaniu materiału, próbki do dalszych badań wycinano za pomocą prasy tnącej wyposażonej w, zgodny z normą PN-ISO 37-1, wykrojnik do wymaganego normą kształtu.



Rys. 4.37. Walcarka laboratoryjna Polymix 110L, Servitec
 Fig. 4.37. Polymix 110L laboratory rolling mill, Servitec

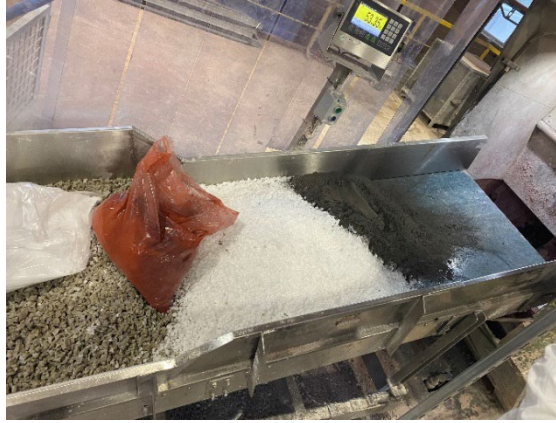


Rys. 4.38. Prasa laboratoryjna Fontijne
 Fig. 4.38. Fontijne laboratory press

d) Przemysłowa weryfikacja koncepcji technologicznej – *proof of concept*

Zgodnie z ideą projektu badania materiałowe kompozytów zawierających uboczne produkty spalania wymagały reskalacji prób laboratoryjnych na instalację pracującą w skali przemysłowej, co było elementem zadania projektu *proof of concept*. W celu realizacji tego zadania dla wybranej kompozycji składu dokonano pełnoskalowej weryfikacji technologicznej zarówno poprawności dobranej receptury, jak i opracowanych oraz już uprzednio wstępnie zweryfikowanych w warunkach laboratoryjnych koncepcji

aparaturowo-technologicznych. Próby technologiczne przeprowadzono na linii produkcyjnej firmy UNIRUBBER. Dla wszystkich serii badań naważki komponentów dokonywano bezpośrednio na linii technologicznej (rys. 4.39). Dodatkowo automatycznie do komory miksera następowało dozowanie węgla wapnia, natomiast na wagowy przenośnik taśmowy podawano: zgranulowany kauczuk, polietylen – LDPE, pigment, a także (w odpowiedniej ilości przygotowany podczas wcześniejszych etapów projektu) proszek komponentu stanowiącego częściowy napełniacz, wytworzony na bazie ubocznego produktu spalania. W procesie wykorzystano także stanowisko naważania surowców chemicznych, służące do przygotowywania naważek tzw. małej chemii. Naważki odważano w workach polietylenowych o obniżonej temperaturze topnienia, wynoszącej 82°C, co umożliwia dozowanie naważki wraz z opakowaniem (temperatura końcowa procesu mieszania wynosi 115°C). Wytworzenie kompozytu rozpoczynało się od zrobienia mieszanki gumowej EPDM. Proces mieszania przebiegał na podstawie kontroli aktualnej temperatury mieszanki gumowej, zgodnie ze zdefiniowanym cyklem mieszania podzielonym na kroki technologiczne: a) właściwy proces mieszania, po opuszczeniu stempla pionowego, aż do osiągnięcia temperatury 80°C, b) podniesienie stempla pionowego, otwarcie komory miksera celem czyszczenia manualnego i dozowanie worka PE z przygotowaną wcześniej naważką dodatków i modyfikatorów, c) kontynuacja procesu mieszania aż do osiągnięcia temperatury 115°C (tzw. temperatura zrzutu mieszanki gumowej), d) zakończenie procesu mieszania przez otwarcie klina poziomego. Otrzymaną mieszanekę gumową umieszczano następnie w mieszarce zamkniętej, produkcji Michelin (tzw. mikser Banbury), wyposażonej w dwa styczne rotory (tzw. tangential) obracające się w przeciwnych kierunkach. Rotory styczne obracały się ze stałą częstością obrotów – 34 RPM. Obsługa miksera odbywała się przy użyciu panelu sterowniczego. Pojemność komory roboczej miksera wynosiła 155 dm³. Moc silnika głównego wynosiła 315 kW. Mieszarka zamknięta wyposażona była w instalacje: elektryczną, smarowniczą, oleju technologicznego, chłodzenia, a także wentylacyjną. Szybkość procesu mieszania była dobierana zależnie od siły docisku stempla pionowego generowanej przez układ hydrauliczny (generowane ciśnienie równe 6,5 bara) oraz stopnia wypełnienia komory maszyny. Namiar produkcyjny wynosił 200 kg. Czas mieszania, według określonego reżimu, był równy 6 minut.



Rys. 4.39. Przygotowane naważki komponentów przed skierowaniem do miksera produkcyjnego – faza proof of concept

Fig. 4.39. Prepared test weights components before dispatch to production mixer – proof of concept phase

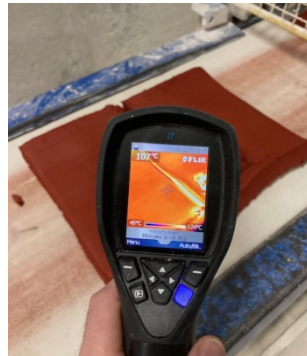


Rys. 4.40. Wytłaczarka produkcyjna, jednoślindakowa firmy VEB Erste Maschinenfabrik – faza proof of concept

Fig. 4.40. VEB Erste Maschinenfabrik production single-screw extruder – proof of concept phase

Mieszanka po wymieszaniu transportowana była do wytłaczarki przenośnikiem podawczym o wymiarach 600x4500 mm. Następnie homogenizację mieszanki gumowej przeprowadzano w wytłaczarce jednoślindakowej firmy VEB Erste Maschinenfabrik. Moc znamionowa maszyny wynosiła 110 kW, a częstotliwość 50 Hz. Średnica wirnika była równa 200 mm. Wytłaczarka dodatkowo była wyposażona w docisk hydrauliczny przy otworze wlotowym oraz głowicę formującą ekstrudowany materiał (tzw. ustnik) (rys. 4.40). Po ekstruzji materiał podawany był, za pomocą przenośnika taśmowego i rolek dociskowych, do gilotyny wyposażonej w nóż tnący z prowadnicami, gdzie następowało płytowanie i cięcie wytłaczanej mieszanki gumowej na mniejsze porcje (rys. 4.41). Tak przygotowany materiał układany był na tacach stelaży i przygotowywany do wulkanizacji w autoklawie (rys. 4.42). Ze względu na wielkość i bezwładność autoklawu, po analizie wyników prac laboratoryjnych oraz po konsultacjach z kadrą firmy UNIRUBBER, dobrano nieznacznie odmienne parametry procesu wulkanizacji: długość autoklawu to 12 m, średnica 2 m. Proces wulkanizacji

przebiegał w sposób zautomatyzowany, na podstawie zdefiniowanego cyklu technologicznego wulkanizacji. Proces wulkanizacji przebiegał w autoklawie parowym z zadaniem ciśnieniem roboczym suchej pary, wynoszącym 6 barów. Właściwy proces sieciowania mieszanki gumowej trwał 50 minut w temperaturze 163°C. Po procesie wulkanizacji materiał poddawano kondycjonowaniu i kierowano go na linię granulującą, na której zwulkanizowany materiał kompozytowy poddawano mieleniu mechanicznemu. W skład linii do granulacji wchodziły: granulatory wstępny i właściwy, wyposażone w wysokoobrotowe rotory, przesiewacz obrotowy wraz z trzema pokładami sit, urządzenia peryferyjne (taśmociągi, wentylatory podawcze, instalacja przesyłowa, filtry pyłowe oraz układ pakowania).



Rys. 4.41. Płytkowanie i cięcie wytłaczanej mieszanki gumowej na mniejsze porcje – faza proof of concept

Fig. 4.41. Slabbing and cutting of the extruded rubber compound into smaller portions – the proof of concept phase



Rys. 4.42. Próbkki przygotowane do procesu wulkanizacji w autoklawie przemysłowym – faza proof of concept

Fig. 4.42. Samples prepared for the vulcanization process in an industrial autoclave – the proof of concept phase

e) **Badanie własności fizycznych wytworzonych materiałów**

Kompozyty wykonane zarówno w skali laboratoryjnej, jak i przemysłowej poddano identycznym procedurom badawczym. Badania fizykomechaniczne wszystkich kompozytów przeprowadzono w, kontrolowanych przez wzorcowany termohigrometr, warunkach wilgotności względnej (40-60%) i temperatury (21-25°C). Podczas prac przygotowano próbki z serii referencyjnej (bez popiołu) o zawartości węgla wapnia wynoszącej 62,30% wt. Dla

wszystkich serii pomiarowych – A, B i C – wykonano po 4 mieszanki z różnym udziałem masowym sfunkcjonalizowanego dodatku na bazie UPS-a, zastępującego CaCO_3 . Takie podejście pozwoliło uzyskać hybrydowy wypełniacz na bazie sfunkcjonalizowanej termicznie nawierzchni sportowej oraz węgla wapnia. Dla wytworzonych kompozytów wybrano kilka parametrów charakteryzujących ich własności, a następnie wytworzone próbki poddano licznym testom identyfikującym jakościową i ilościową zmiany wartości tych parametrów w odniesieniu do różnych właściwości użytkowych badanego prototypu produktu. Wybrane do przedstawienia badania obejmowały:

- analizę wytrzymałości na rozciąganie – TSb,
- badanie twardości w skali ShA,
- analizę wybranych parametrów procesu sieciowania – czasy wulkanizacji (t_{s2} , t_{90}),
- badania mikrostruktury z zastosowaniem LM, SEM.

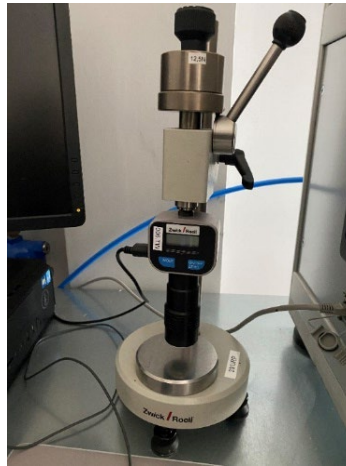
Na podstawie wyników prób laboratoryjnych do weryfikacji materiałowo-technologicznej w warunkach pełnoskalowych, tzw. proof of concept, wytypowano jedną recepturę, zawierającą 3% wt. sfunkcjonalizowanych UPS-ów o dwóch granulacjach frakcji serii B; 36-71 μm oraz serii C o frakcji 71-160 μm .

Właściwości mechaniczne wytworzonych kompozytów zbadano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej ComeTech (rys. 4.43), zgodnie z normą PN-ISO 37, stosując standardowe próbki w kształcie wiósełek.



Rys. 4.43. Maszyna wytrzymałościowa ComeTech

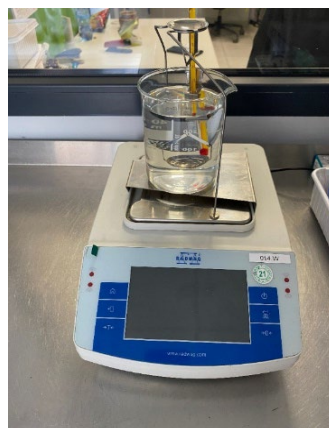
Fig. 4.43. ComeTech testing machine



Rys. 4.44. Twardościomierz Zwick, model 3130, typ A
 Fig. 4.44. Zwick hardness tester, model 3130, type A

Próbki poddawano próbie naprężenia-odkształcenia przy szybkości przesuwu głowicy krzyżowej 500 mm/min, w temperaturze pokojowej. Na podstawie uzyskanej, eksperymentalnej krzywej naprężenie-odkształcenie wyznaczono wytrzymałość materiału kompozytowego na rozciąganie (TSb). Wyniki otrzymane na podstawie niezależnie przeprowadzonych testów dla 5 próbek dla każdego kompozytu były analizowane i uśredniane.

Pomiaru twardości mieszanek gumowych metodą Shore'a dokonywano za pomocą elektronicznego twardościomierza typu A firmy Zwick, model 3130 (rys. 4.44), zgodnie z normą PN-ISO 7619-1. Próbkę stanowiła zwulkanizowana mieszanka gumowa w postaci krążka o grubości 6 mm. Uzyskanych 5 niezależnych wyników z różnych miejsc na powierzchni danej próbki następnie uśredniono. Określenie ciężaru właściwego wykonywano za pomocą wagi hydrostatycznej (densymetr) PS360.R2 (rys. 4.45) przez zanurzenie próbki niezvulkanizowanej mieszanki gumowej w wodzie destylowanej, zgodnie z normą PN-ISO 2781:1996.



Rys. 4.45. Densymetr
 Fig. 4.45. Densimeter



Rys. 4.46. Wulkametr firmy TA Instruments

Fig. 4.46. TA Instruments Volcameter

Charakterystykę procesu wulkanizacji mieszanki gumowej badano za pomocą wulkametru laboratoryjnego z oscylującym rotorem MDR one (MDR-Moving Die Rheometer) firmy TA Instruments (rys. 4.46). Próbki, po wycięciu na prasie tnącej wyposażonej w wykrojnik, a następnie po przeliczeniu masy w celu wypełnienia komory wulkametru, poddano wulkanizacji w temperaturze 175°C, w czasie 10 minut, zgodnie z PN-ISO 6502. Dla porównania własności próbek wytypowano dla niniejszego opracowania parametr, jakim jest wpływ zawartości procentowej danej frakcji UPS na czasy wulkanizacji (t_{s2} , t_{90}) kompozytów EPDM.

Badania fraktograficzne oraz szczegółowa analiza morfologii powierzchni próbek były możliwe dzięki wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego Zeiss Supra 35, który został wyposażony w system analizy składów chemicznego i fazowego, wykorzystujący spektroskopię energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego (EDS).



Rys. 4.47. Lepkościomierz MV

Fig. 4.47. MV viscometer

4.7.4. Wyniki badań i ich omówienie

Kompozyty na bazie EPDM zawierające sfunkcjonalizowane UPS-y poddano testom laboratoryjnym, co umożliwiło weryfikację koncepcji opartej na założeniach GOZ. Prezentację wyników badań pozwalających na identyfikację jakościowego i ilościowego wpływu zmiany proporcji dwuskładnikowej hybrydowej mieszanki wypełniaczy i frakcji ziarnowej sfunkcjonalizowanego popiołu na parametr wytrzymałości na rozciąganie (TSb) otrzymanego prototypu produktu kompozytowego przedstawiono w tab. 4.35.

Tabela 4.35

Wpływ zmiany proporcji składników wypełniacza i frakcji ziarnowej popiołu na wytrzymałość na rozciąganie otrzymywanych prototypów produktów kompozytowych na bazie EPDM

Nr	Próbka	Udział popiołu %	Udział CaCO ₃ %	Udział LDPE %	TSb MPa	Zmiana % względem próbki 0
0	REF	0	62,303	2,5	3,27	-
Kompozyty serii A (uboczne produkty spalania użytkowych nawierzchni sportowych – frakcja ziarnowa popiołu < 36 μm)						
1	A-1-1%	1	61,303	2,5	3,36	3
2	A-2-3%	3	59,303	2,5	4,63	42
3	A-3-5%	5	57,303	2,5	4,04	24
4	A-4-10%	10	52,303	2,5	3,88	19
Kompozyty serii B (uboczne produkty spalania użytkowych nawierzchni sportowych – frakcja ziarnowa popiołu 36-71 μm)						
5	B-5-1%	1	61,303	2,5	4,69	43
6	B-6-3%	3	59,303	2,5	4,35	33
7	B-7-5%	5	57,303	2,5	4,26	30
8	B-8-10%	10	52,303	2,5	3,89	19
Kompozyty serii C (uboczne produkty spalania użytkowych nawierzchni sportowych – frakcja ziarnowa popiołu 71-160 μm)						
9	C-9-1%	1	61,303	2,5	3,43	5
10	C-10-3%	3	59,303	2,5	3,94	20
11	C-11-5%	5	57,303	2,5	3,87	18
12	C-12-10%	10	52,303	2,5	3,55	9

Na podstawie danych doświadczalnych przedstawionych w tab. 4.35 można zauważyć zmianę wytrzymałości na rozciąganie (TSb) wytworzonych prototypowych materiałów kompozytowych, związanych z wprowadzeniem do procesu technologicznego ubocznych produktów spalania wycofanych z użytkowania nawierzchni sportowych. Wyraźnie identyfikowalna jest pewna nieliniowa zależność, wykazująca maksimum. Jednak występuje ona w dwu przypadkach, związanych z badaniem frakcji ziarnowej popiołu wykazującej relatywnie największe (seria C) i najmniejsze rozdrobnienie (seria A).

W przypadku frakcji pośredniej (seria B) zaobserwowano największą wartość wytrzymałości na rozciąganie dla najmniejszej, uwzględnionej w planowanych badaniach, dawki popiołu pochodzącego ze spalania nawierzchni sportowych. Zaobserwowany wzrost, w odniesieniu do próbki referencyjnej (gdzie jako wypełniacz stosowany był jedynie czysty węgiel wapnia), wyniósł 43% i był porównywalny z 3% wt. dodatkiem najbardziej rozdrobnionej frakcji (< 36 μm) popiołu, gdzie obserwowany efekt wzrostu wytrzymałości na

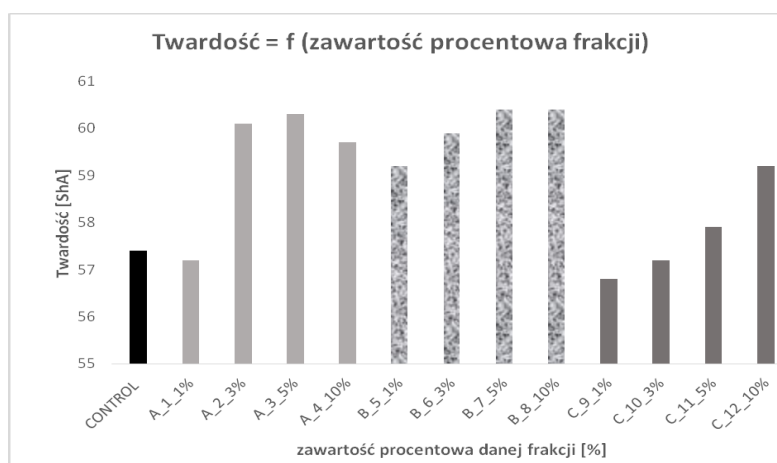
rozciąganie wyniósł 42%. Dla zwiększanych stopniowo dawek popiołu (3-10% wt.) zaobserwowano systematyczne obniżanie się wartości tego wskaźnika wytrzymałościowego prototypowego materiału kompozytowego. Należy jednak zauważyć, że wszystkie wartości wytrzymałości na rozciąganie TSb dla serii badań B zawierały się w zakresie 3,89-4,69 MPa, co w odniesieniu do wartości tego parametru dla próbki referencyjnej oznacza wartości wyższe o 19-43%.

W przypadku serii A, odniesionej do najdrobniejszej frakcji ziarnowej popiołu pochodzącego z procesu spalania nawierzchni sportowej, największy wzrost wytrzymałości na rozciąganie zaobserwowano w zakresie 1-3% wt. dodatku popiołu. Wskazuje to, że w technologii wytwarzania tego typu materiałów kompozytowych dodatek popiołu, wprowadzany zamiast stosowanego dotychczas węgla wapnia, nie powinien przekraczać 3% wt. dla uzyskania najwyższego korzystnego efektu. Podobne spostrzeżenie można również sformułować analizując zmiany tego parametru dla serii C, reprezentującej największą rozmiarowo frakcję ziarnową popiołu. Porównując efekt obu frakcji – najmniejszej (A) i największej (C) rozmiarowo – również można zauważyć, że w zakresie proporcji dodawanej frakcji popiołu 1-3% wt. ponaddwukrotny wzrost właściwości wytrzymałościowych na rozciąganie uzyskuje się dla frakcji $< 36 \mu\text{m}$ (wzrost z 3 do 42%) niż dla frakcji 71-160 μm (wzrost tylko z 5 do 20%). Także w przypadku najdrobniejszej analizowanej frakcji wyraźnie widać lepsze właściwości wytrzymałościowe kompozytu nawet dla wyższych proporcji popiołu ze spalania nawierzchni sportowych w odniesieniu do węgla wapnia. Wprowadzenie 5% wt. popiołu reprezentującego frakcję rozmiarową $< 36 \mu\text{m}$ jest związane z obserwowanym wzrostem parametru jakim jest wytrzymałość na rozciąganie dla kompozytu o 24%, podczas gdy wprowadzenie największej rozmiarowo frakcji użytej w badaniach testowych (71-160 μm) powoduje tylko 18% wzrost wartości tego parametru. Podobnie dla 10% wt. dodatku popiołu – w przypadku frakcji najdrobniejszej powoduje on wzrost wytrzymałości o 19%, podczas gdy w przypadku popiołu o największej rozmiarowo frakcji efekt wzrostu wyniósł tylko 9%. Po analizie granulometrycznej frakcji UPS-ów oraz po analizie wyników powyższych badań własności mechanicznych, do badań w skali przemysłowej wybrano dwie serie materiałów, zawierające 3% wt. napelnacza hybrydowego z UPS o granulacji 36-71 μm oraz 71-160 μm . Próbki wytworzone w warunkach przemysłowych, oznaczone jako PoC, wykazują odpowiednio średnią z 5 pomiarów wytrzymałości na rozciąganie (TSb) wartości 4,52 MPa dla serii zawierającej 3% wt. UPS-ów o frakcji 36-71 μm oraz 4,12 MPa dla serii 71-160 μm (tab. 4.36). Wyniki wykazują niewielkie różnice w wartości uzyskanych dla próbek w warunkach laboratoryjnych oraz wyższą wartość niż dla próbki referencyjnej, co potwierdza słuszność poczynionych założeń odnośnie do zastosowania ubocznych produktów spalania jako komponentu napelniaczy EPDM.

Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie próbek PoC wytworzonych w warunkach przemysłowych - tzw. proof of concept

Nr	Próbka	Udział popiołu [% wt.]	Udział CaCO ₃ [% wt.]	Udział LDPE [% wt.]	TSb [MPa]
Kompozyty z wykorzystaniem frakcji ziarnowej popiołu 36-71 μm	PoC-B-3%	3	59.30	2.5	4.52
Kompozyty z wykorzystaniem frakcji ziarnowej popiołu 71-160 μm	PoC-C-3%	3	59.30	2.5	4,12

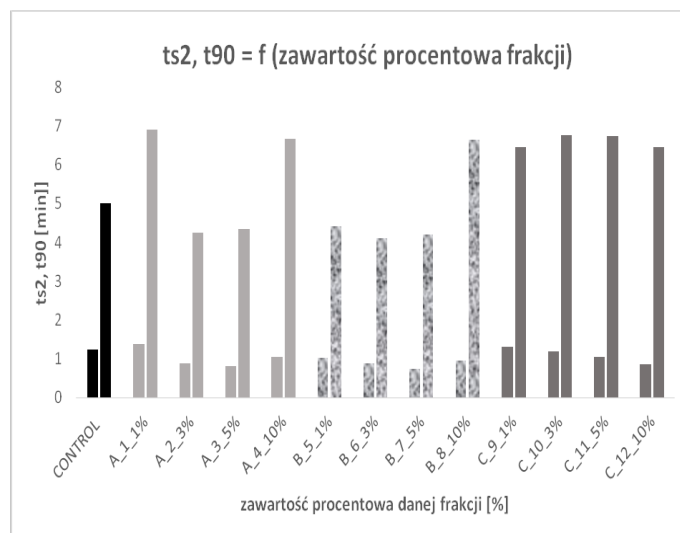
Badania twardości nowo opracowanych kompozytów oraz zależność ich twardości od zmiany udziału zastosowanej w kompozycie frakcji UPS-ów przedstawiono na Rys. 4.48. Analiza wyników badań twardości kompozytów EPDM pokazuje nieznaczne wahania wartości tego parametru, są one jednak zbliżone do referencyjnej wartości twardości przy 1% zawartości każdej z frakcji w mieszankach gumowych. Zbliżony zakres wzrostu twardości wykazują kompozyty EPDM serii A i B od 3% wt. frakcji <36 μm i 36-71 μm. Proporcjonalny wzrost twardości obserwuje się dla serii C kompozytów, osiągając najwyższą wartość tego parametru dla próbki z największą zawartością sfunkcjonalizowanych fizykochemicznie UPS-ów o frakcji rozmiarowej 71-160 μm. Wyniki twardości dla wszystkich kompozytów serii A, B i C mieszczą się w przedziale zdefiniowanego kryterium jakościowego parametru twardości dla materiałów przeznaczonych na nawierzchnie sportowe, tj. 60±5 ShA. Również materiały wytworzone w warunkach przemysłowych mieszczą się w tym zakresie i odpowiednio dla próbek PoC-B-3% zawierające 3% wt. UPS-ów o frakcji 36-71 μm średnia twardość wynosiła 59,1 ShA, a dla próbek PoC-C-3% serii 71-160 μm była ona równa 57,9 ShA.



Rys. 4.48. Wpływ zmiany udziału masowego frakcji wypełniaczy hybrydowych zawierających UPS-y na twardość ShA kompozytów na bazie EPDM

Fig. 4.48. The influence of the change in the mass fraction of hybrid fillers containing combustion by-products on the ShA hardness of EPDM-based composites

Biorąc pod uwagę czasy wulkanizacji analizowanych kompozytów (rys. 4.49), odnotowano stabilne wartości czasów podwulkanizacji t_{s2} w zależności od zastosowanej w kompozycie frakcji UPS-ów. Wartości czasów t_{s2} kształtują się na poziomie $1,2 \pm 0,4$ min. Z kolei czasy wulkanizacji t_{90} największą stabilność wykazują dla serii C kompozytów EPDM, czego odzwierciedleniem są wyniki t_{90} na poziomie 6,5 minuty. Również dla 10% wt. zawartości UPS-ów frakcji $< 36 \mu\text{m}$ i $36-71 \mu\text{m}$ wyniki t_{90} charakteryzują się wartościami zbliżonymi do 7 minut.

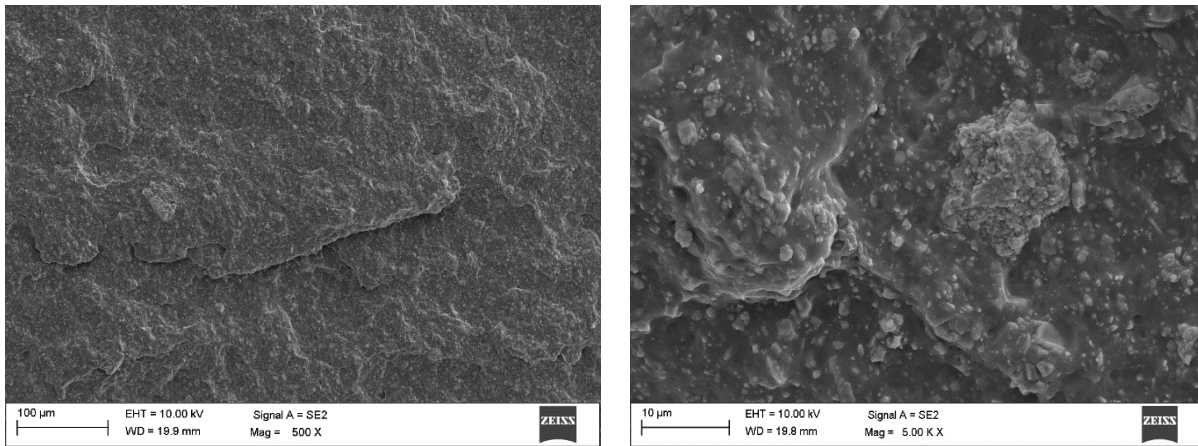


Rys. 4.49. Wpływ zmiany udziału masowego frakcji napelniaczy hybrydowych zawierających UPS-y na czasy wulkanizacji (t_{s2} , t_{90}) kompozytów EPDM

Fig. 4.49. The influence of the change in the mass fraction of hybrid fillers containing combustion by-products on the vulcanization times (t_{s2} , t_{90}) of EPDM composites

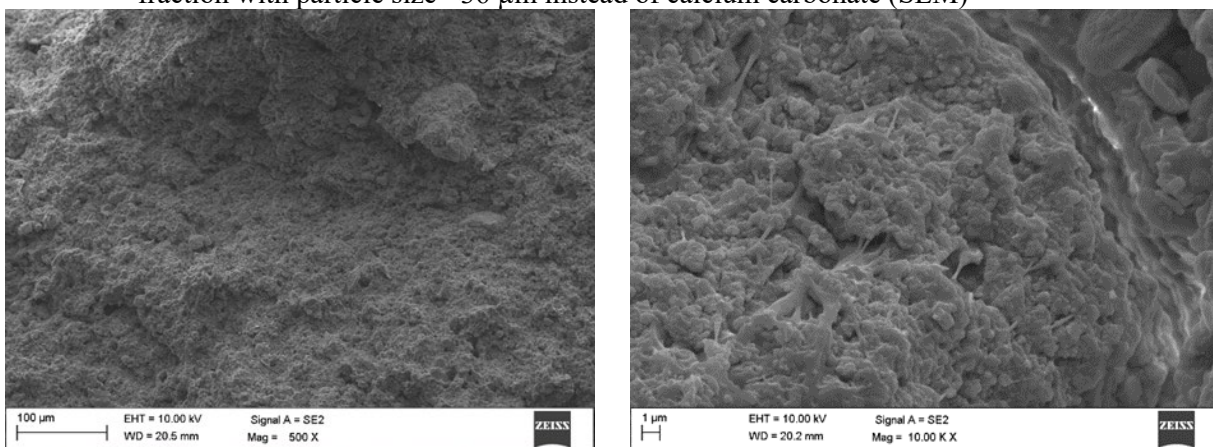
Podczas realizacji badań i analiz struktury kompozytów dla wstępnej selekcji interesujących obszarów wykorzystano mikroskopię świetlną, a dla dokładnych badań fraktograficznych i mikrostrukturalnych – skaningową mikroskopię elektronową (SEM). Wybraną dokumentację fotograficzną SEM próbek wytworzonych w skali laboratoryjnej przedstawiono na rys. 4.50-4.52.

Przykładowe obrazy struktury próbki pochodzącej z fazy badań przemysłowych PoC-B-3% zawierającej 3% wt. frakcji popiołu o granulacji $36-71 \mu\text{m}$ w miejsce węgla wapnia (SEM) przedstawiono na rys. 4.53a i b. Zarówno próbki wytworzone w skali laboratoryjnej, jak i przemysłowej charakteryzują się strukturą bez wad i nieciągłości, a także pożądaną technologicznie homogeniczną dyspersją przestrzenną cząstek napelniacza. Analiza faktograficzna wykazała, że zarówno jedne, jak i drugie wykazują podobną mikrostrukturę i charakter przełomu.



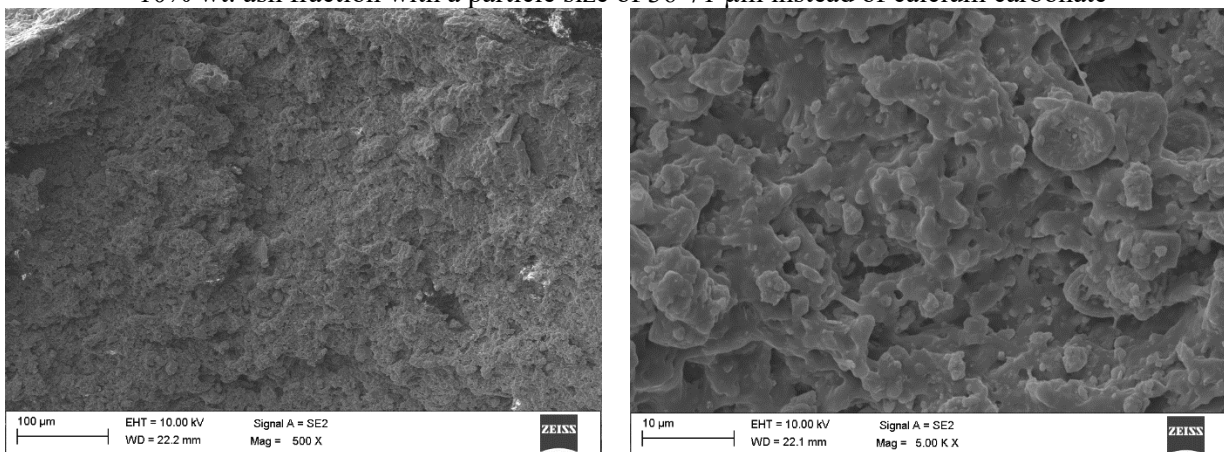
Rys. 4.50. a i b. Przykładowe zdjęcia struktury przełomu próbki serii A zawierającej 3% frakcji popiołu o granulacji $<36 \mu\text{m}$ w miejsce węgla wapnia (SEM)

Fig. 4.50. a and b. Example images of the fracture structure of a series A sample containing 3% ash fraction with particle size $<36 \mu\text{m}$ instead of calcium carbonate (SEM)



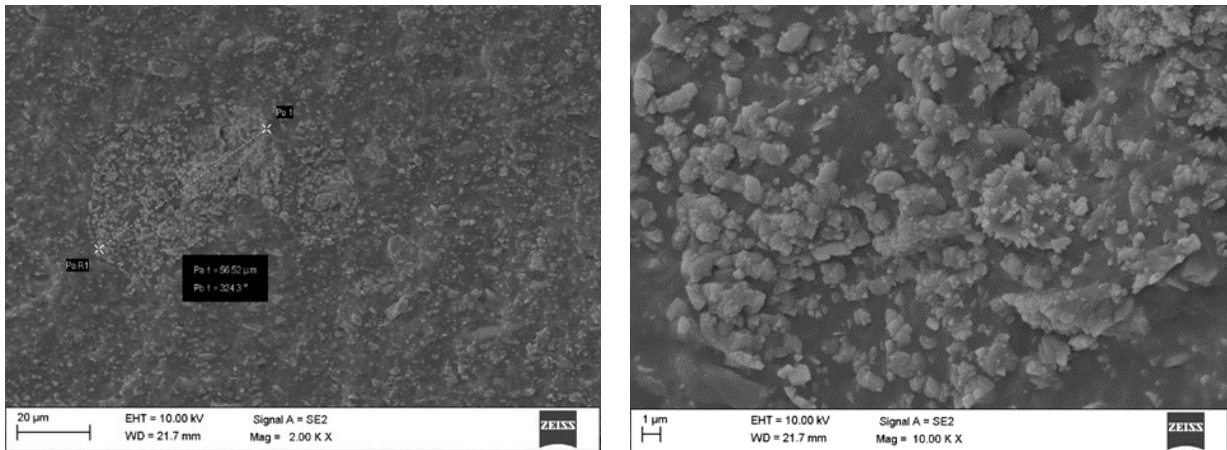
Rys. 4.51. a i b. Przykładowe obrazy SEM struktury przełomu próbki serii B zawierającej 10% wt. Frakcji popiołu o granulacji $36-71 \mu\text{m}$ w miejsce węgla wapnia

Fig. 4.51. a and b. Example SEM images of the fracture structure of the B series sample containing 10% wt. ash fraction with a particle size of $36-71 \mu\text{m}$ instead of calcium carbonate



Rys. 4.52. a i b. Przykładowe obrazy SEM struktury próbki serii C zawierającej 10% wt. frakcji popiołu o granulacji $71-160 \mu\text{m}$ w miejsce węgla wapnia, poddanej jednoosiowemu rozciąganiu

Fig. 4.52. a and b. Example SEM images of the structure of a C-series sample containing 10 wt.% ash fraction with a particle size of $71-160 \mu\text{m}$ instead of calcium carbonate, subjected to uniaxial stretching



Rys. 4.53. a i b. Przykładowe obrazy SEM struktury próbki PoC-B-3% zawierającej 3% wt. frakcji popiołu o granulacji 36-71µm w miejsce węgla wapnia

Fig. 4.53. a and b. Example SEM images of the structure of the PoC-B-3% sample containing 3 wt. % ash fraction with particle size of 36-71µm instead of calcium carbonate

Na podstawie analizy wyników badań można stwierdzić, że w przypadku formułowania składu materiałów kompozytowych i proporcji stosowanych wypełniaczy należy uwzględnić wpływ różnych zjawisk i interakcji pomiędzy składnikami mieszanki substratów w efekcie prowadzących do obserwowanych, nieliniowych charakterystyk własności mechanicznej, jaką jest wytrzymałość na rozciąganie. Uzyskiwany, korzystny efekt zwiększenia własności wytrzymałościowych jest związany z precyzyjnie zidentyfikowaną proporcją udziału napelniaczy, co jest także związane z odpowiednim ukształtowaniem układu przestrzennego wzajemnego upakowania obu zdyspergowanych materiałów w strukturze osnowy polimerowej (układ ciągły struktury kompozytowej).

4.7.5. Podsumowanie i wnioski

W ramach Projektu FNP UPS-Plus zrealizowano zadania badawcze w skali zarówno laboratoryjnej, jak i przemysłowej mające na celu umożliwienie wytworzenia podczas ostatniego etapu projektu materiałów zawierających UPS-y częściowo zastępujące dotychczas stosowany wypełniacz, tj. węgiel wapnia. W efekcie wytworzono, a następnie poddano preprocessingowi fizykochemicznemu oraz badaniom struktury UPS-y pozyskane z konwersji termicznej użytkowych, syntetycznych nawierzchni sportowych, wytworzonych z granulatów gumowych na bazie EPDM. W tym celu przeprowadzono funkcjonalizację termiczną i chemiczną ubocznych produktów spalania, które zostały pozytywnie zweryfikowane podczas prac laboratoryjnych w pierwszych etapach projektu i przekazane do etapu proof of concept. Dokonano też ukierunkowanej modyfikacji struktury ubocznych produktów spalania (popioły o różnej charakterystyce) w kierunku praktycznej weryfikacji możliwości technologicznych wytwarzania na dużą skalę pożądaných rynkowo materiałów kompozytowych. Podczas badań szczególną uwagę zwrócono na charakterystykę komponentów składowych UPS-ów będących tu popiołami, stanowiącymi produkty uboczne

spalania użytkowych, sztucznych trawników EPDM. Celem badań laboratoryjnych było stopniowe udoskonalenie koncepcji materiałowej, chemicznej oraz technologicznej tak, aby uczynić niniejszą technologię niemalże bezodpadową.

Przeprowadzone badania związane z wykorzystaniem, zgodnie z założeniami Circular Economy, ubocznych produktów spalania (popiołu) użytkowych nawierzchni sportowych w produkcji prototypowych tworzyw kompozytowych wyraźnie wskazują wzrost właściwości mechanicznych – wytrzymałości na rozciąganie tego nowego materiału w zalecanym zakresie. Stosując nowy skład mieszanki wypełniaczy, rozwiązuje się zarówno problem proekologicznego zagospodarowania powstających w coraz większej ilości odpadów stałych z procesów energetycznych, jak i uzyskuje się nową, ulepszoną jakość produkowanych nowo opracowanych materiałów.

Niezależnie od udziału frakcji popiołu w mieszaninie kompozytów otrzymuje się wzrost parametru wytrzymałość na rozciąganie TSb w zakresie od 3 do 43%, w odniesieniu do składu referencyjnego materiału kompozytowego wytwarzanego wyłącznie na podstawie konwencjonalnego wypełniacza reprezentowanego przez węglan wapnia.

Wyniki badań wyraźnie wskazują, że im mniejsza frakcja rozmiarowa użytego popiołu, tym obserwowane są korzystniejsze własności wytrzymałościowe, szczególnie wytrzymałość na rozciąganie badanego materiału. Należy też pamiętać, że najkorzystniejszy efekt związany ze wzrostem wytrzymałości obserwowany jest w zakresie 1-3% wt. dodatku proszku wytworzonego na bazie UPS-ów, co sugeruje, że z uwagi na złożone interakcje czynników fizykochemicznych należy precyzyjnie dobrać optymalną dawkę substytutu wypełniacza, określoną wyłącznie na drodze doświadczalnej.

Badania w skali przemysłowej potwierdziły możliwość wykorzystania stałych ubocznych produktów spalania w postaci popiołów o różnej charakterystyce fizykochemicznej i rozkładzie wielkości. Ponadto dodatkowo możliwa jest dalsza racjonalna i ukierunkowana modyfikacja „na żądanie” przez zastosowanie odpowiednich sekwencji i kombinacji parametrów w odniesieniu do czynników chemicznych i racjonalnie dobranego pod względem wartości składu chemicznego i struktury frakcji wypełniacza. Na podstawie całościowej analizy danych uzyskanych w trakcie Projektu, zarówno w skali laboratoryjnej, jak i przemysłowej jako *proof of concept*, potwierdzono koncepcję technologiczną dającą możliwość wykorzystania produktów odpadowych procesów spalania wybranych surowców energetycznych (popiołów) jako technologiczną alternatywę dla powszechnie używanych, konwencjonalnych wypełniaczy matryc polimerowych w kompozytach.

4.8. Kompozyty polietylenowe ze sfunkcjonalizowanymi napełniaczami na bazie ubocznych produktów spalania wytwarzane zgodnie z zasadami GOZ

Piotr Sakiewicz, Mateusz Lis, Krzysztof Piotrowski, Klaudiusz Golombek, Tomasz Gliński, Ewelina Kaputa-Kuc, Ewelina Nawrot-Sadłoń, Joanna Mścichecka, Jakub Sobieraj, Joanna Wnorowska, Sylwester Kalisz

4.8.1. Wprowadzenie

Jednym z celów projektu pt. „Optymalizacja procesu spalania i waloryzacja ubocznych produktów spalania dla wypełnienia założeń gospodarki o obiegu zamkniętym, UPS-Plus”, finansowanego w programie TEAM-TECH Core Facility Programme Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej, była praktyczna weryfikacja koncepcji wykorzystania założeń Gospodarki Obiegu Zamkniętego (GOZ) w technologicznym podejściu do wytwarzania i zagospodarowywania UPS-ów. GOZ jest ogólnym, systemowym rozwiązaniem/ideą zmieniającą dotychczasowe podejście do wykorzystywania materiałów, polega na celowym, wielokrotnym odnawianiu cyklu życia surowców. Opiera się na założeniu, że materiały po zakończeniu ich pierwszego (lub kolejnego) cyklu życia i odpowiednim, celowo ukierunkowanym przetworzeniu mogą stać się ponownie wartościowym surowcem, który powinien zostać wykorzystany w tej samej lub innej gałęzi gospodarki. Wynika z tego, że cykl życia samego materiału, w przeciwieństwie do reprezentującego go aktualnie produktu, nie dobiega końca – może zostać kontynuowany w tej samej lub innej roli. Dlatego w projekcie UPS Plus, przy opracowywaniu materiałowych technologii przetwórczych/wytwórczych, zdecydowano się na tego typu nowoczesne, proekologiczne podejście cyrkularne. Głównym założeniem wykonywanym podczas realizacji zadań projektu UPS-Plus było zagospodarowanie ubocznych produktów spalania biomasy leśnej oraz węgla brunatnego w kompozytach na bazie LDPE oraz RLDPE, do których celowo zostały dodane napełniacze na bazie uzyskanych i poddanych funkcjonalizacji UPS-ów. Na podstawie analizy wielokryterialnej oraz wyników prac laboratoryjnych należało wybrać jeden z UPS-ów jako napełniacz do przyszłościowych zastosowań masowych w przemyśle. Po analizie dostępnej literatury omówionej w pozostałych rozdziałach monografii oraz pozycjach [169-199], a także analizie aktualnych udziałów poszczególnych polimerów w rynku użytkowych tworzyw sztucznych jako źródło osnowy kompozytowej wybrano polietylen niskiej gęstości LDPE oraz polietylen pochodzący z recyklingu RLDPE. Jako jeden z częściej wytwarzanych z polietylenu produktów masowego użytku, a jednocześnie dający realne technologiczne szanse na zamknięcie cyklu pętli GOZ-u wybrano folie. Zdecydowano się na ukierunkowane powiększenie skali procesu w zadaniu projektowym proof of concept i wytworzono z nich w skali przemysłowej folie opakowaniowe w technologii wytłaczania z rozdmuchem.

4.8.2. Koncepcja wykorzystania ubocznych produktów spalania w przetwórstwie polimerów zgodnie z zasadami GOZ

Analiza źródeł literaturowych, przepisów prawa oraz dokumentacji [169-199] wykazała, że wdrażanie nowoczesnych i wydajnych technologii przetwarzania odpadów, zarówno w recyklingu materiałowym, jak i energetycznym jest w pełni uzasadnione. W tym celu należy zaplanować całą ścieżkę konwersji, traktując odpady jako cenny surowiec – źródło substratów. Dlatego też w niniejszym projekcie skupiono się nie tylko na UPS-ach, ale także na innych zamkniętych technologicznie cyklach, czasami wzajemnie się przenikających i w złożony sposób integrujących, a często optymalizujących różne koncepcje konkretnych obiegów zamkniętych GOZ. Badania obejmowały także ważne aspekty identyfikacji ich punktów wspólnych, a także możliwości bardziej efektywnego wykorzystania materiałów powstających dziś i zagospodarowywanych w mniej elastycznych technologicznie procesach linearnych cyklu życia produktu. Takie podejście pozwala na powiązanie zbiórki i sortowania oraz efektywnego przetwarzania odpadów w procesach konwersji termicznej i materiałowej. W badaniach laboratoryjnych oraz aplikacjach przemysłowych od kilkudziesięciu lat podejmuje się działania w celu zagospodarowania ubocznych produktów spalania w kompozytach na osnowie polimerów [169, 170, 171, 172, 173, 174].

Dla zamknięcia pętli, zgodnie z zasadami GOZ, postanowiono (oprócz osnowy wykonanej z fabrycznie nowego materiału) wykorzystać regranulat wytworzony z odpadów foliowych poddanych recyklingowi. Pozwoliło to na potwierdzenia słuszności koncepcji zastosowania funkcjonalizowanych modyfikatorów na bazie UPS-ów w materiałach zarówno pierwszego, jak i kolejnych cykli przetwarzania. Wybór metody recyklingu zależy m.in. od ilościowej i jakościowej zawartości frakcji materiałowych w strumieniu odpadów, stopnia ich zanieczyszczenia (aspekty jakościowe i ilościowe) i od ekonomicznego aspektu przetwarzania, uzależnionego od wielkości strumienia odpadów. Ze względu na zmiany legislacyjne oraz wzrost świadomości ostatnio obserwuje się gwałtowne zmiany w rozwoju i udoskonalaniu technologii recyklingu tworzyw sztucznych [175, 176, 177], 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188]. Pozwala to na osiągnięcie coraz wyższych poziomów recyklingu materiałowego oraz kompleksowe zagospodarowanie odpadów, a także wytwarzanie energii z określonych frakcji. Powstające UPS-y mogą zatem być planowo wykorzystywane jako ponowny wkład, będący funkcjonalnym napełniaczem do wytwarzania np. kompozytów polimerowych. Takie podejście powinno pozwolić na pozostanie materii możliwie jak najdłużej w cyklach produkcyjno-eksploatacyjnych, determinując nieustające, wielokrotne wykorzystanie materiałów i surowców, tym samym minimalizując konieczność zarówno wykorzystania nowych surowców, jak i składowania powstających wtenczas odpadów.

Współczesne technologie umożliwiają przerób i wykorzystanie odpadów polimerowych przez recykling:

- materiałowy – ponowne przetwarzanie odpadów,

- surowcowy/chemiczny – odzysk surowców użytych do produkcji danego produktu, które mogą być poddane ponownej konwersji chemicznej, niekoniecznie do tego samego produktu,
- energetyczny – odzysk energii chemicznej substancji polimerowych.

Dla wielu rodzajów tworzyw sztucznych (szczególnie plastomerów) recykling materiałowy jest optymalnym środowiskowo oraz użyteczniejszym ekonomicznie sposobem zagospodarowania odpadów. W tym przypadku polega na ponownym zastosowaniu tworzywa w procesach technologicznych w jego pierwotnej postaci. Jego produkty (tzw. recyklaty, regranulaty) mogą stanowić surowce do wytwarzania nowych wyrobów lub też mogą być wykorzystywane jako masowe uzupełnienie tworzywa wyjściowego. Odzysk materiałowy, dzięki właściwie dobranym procesom fizycznym i chemicznym, niezmieniającym znacząco podstawowych cech fizycznych tworzywa, umożliwia otrzymanie regranulatu lub recyklatu nadającego się do ponownego wykorzystania, ograniczając tym samym konieczność korzystania z ograniczonych zasobów nieodnawialnych.

Dane te, wg raportu „Tworzywa sztuczne – Fakty 2022” [175], szacują rynek polimerów na świecie w 2021 roku 390 mln Mg, w Europie to 57,2 mln Mg z czego 57,6% stanowią tworzywa sztuczne z surowców nieodnawialnych, a tylko 10,1% pokonsumenckie recyklaty tworzyw sztucznych. Cytowany raport, opracowany przez stowarzyszenie branżowe PlasticsEurope, reprezentujące wszystkie kraje członkowskie Unii Europejskiej, poświęcony analizie zapotrzebowania i produkcji oraz odzysku tworzyw sztucznych w Europie, wskazuje ważny technologicznie problem. Polietylen, podobnie jak polipropylen są tworzywami charakteryzującymi się względnie niskimi kosztami produkcji. Są łatwo przetwarzalne i spełniają wymogi dopuszczeniowe norm ochrony środowiska. Produkty ich spalania w odpowiednich instalacjach jako makrocząsteczkowych przedstawicieli węglowodorów – dwutlenek węgla i woda – są czyste ekologicznie (oprócz niekorzystnego wpływu na efekt cieplarniany). Stanowią one dominującą frakcję tworzyw polimerowych. Przykładowo w 2021 roku produkcja PP, PE, LDPE, HDPE oraz MDPE reprezentowała łącznie 45,12% stosowanych materiałów polimerowych. Na podstawie analizy tego raportu oraz literatury [169-200] autorzy do badań projektowych wybrali polietylen niskiej gęstości jako główny polimer osnowy potencjalnych materiałów kompozytowych, ponieważ polietylen stanowi jeden z podstawowych polimerów termoplastycznych, a dynamika wzrostu zapotrzebowania na niego w Europie wykazuje nieprzerwanie tendencję rosnącą. Przeprowadzone badania nad koncepcją technologiczną recyklingu w obiegu zamkniętym reprezentują przyszłościowe podejście do tego typu problemów. W cytowanej pozycji literaturowej wskazano również, iż największy 44% segment rynku, w którym wykorzystywany jest polietylen stanowią opakowania, w których jedną z ważniejszych pozycji stanowią folie. Ponadto w Europie w 2021 roku szacowano zapotrzebowanie na polietylen niskiej gęstości LDPE raz liniowy polietylen niskiej gęstości LLDPE na ok. 8,5 mln Mg. Stanowi on główny surowiec do wytwarzania folii opakowaniowych.

Polietylen jako termoplast można wielokrotnie przekształcać fizycznie. Niemniej po każdym cyklu przetwarzania obserwowane są niekorzystne, systematyczne zmiany w jego właściwościach chemicznych oraz mechanicznych, związane z jego stopniową degradacją, co może obniżać jego przydatność do określonych zastosowań. Jest to m.in. efekt zjawisk depolimeryzacji oraz degradacji chemicznej oraz fizycznej. Powstające w procesie recyklingu recyklaty różnych typów PE są możliwe do zastosowania np. w opakowaniach, rurach, elementach budowlanych, motoryzacji. Potencjalnie duże możliwości tkwią w wykorzystaniu recyklatów w produkcji folii do różnych zastosowań. Istotną rolę w materiałach kompozytowych na osnowie tworzyw polimerowych odgrywają różnego typu wypełniacze i dodatki, warunkujące uzyskanie pożądaných właściwości materiału kompozytowego, co z kolei decyduje o jego zakresie zastosowań docelowych i pozycji na rynku. Coraz częściej w miejsce dotychczasowych wypełniaczy i innych substancji, ważnych w procesie technologicznym wytwarzania materiałów kompozytowych, wprowadza się pewnego typu „zamienniki”. Są one tańsze, o równie dobrych właściwościach fizykochemicznych, jak stosowane dotąd wypełniacze zwane także zamiennie napełniaczami, a ponadto – oprócz czystego rachunku ekonomicznego – uzyskuje się wymierny efekt ekologiczny. Efekt ten wynika zarówno ze zmniejszonego wydobycia powszechnie dotąd wykorzystywanych w tym celu różnych składników mineralnych, jak i z ukierunkowanego zastosowania reprezentujących dotąd kłopotliwy odpad składowiskowy różnych końcowych produktów procesów energetycznych, przede wszystkim ubocznych stałych produktów spalania.

Efektywnemu zagospodarowaniu tego typu odpadów, uwzględniającemu konieczność systematycznego podejścia technicznego i technologicznego do zintegrowanych ścieżek konwersji tych materiałów, według ogólnych wytycznych Circular Economy i zasad zrównoważonego rozwoju technologiczno-ekonomicznego, był poświęcony Projekt badawczy UPS-Plus. Uzyskanie efektu synergii w wielomateriałowym tworzywie kompozytowym wymagało przeprowadzenia wielu systematycznych badań, w szczególności eksperymentalnego określenia optymalnych proporcji składników, udziału masowego domieszki (lub optymalnej proporcji różnych domieszek), warunków procesów technologicznych wytwarzania i rzetelnej weryfikacji funkcjonalności tego typu kompozytów, przede wszystkim w docelowych warunkach eksploatacyjnych. Jednymi z tego typu materiałów, których badania naukowe i równoległe prowadzone testy technologiczne jednoznacznie potwierdziły przydatność w projektowaniu i wytwarzaniu w pełni funkcjonalnych materiałów kompozytowych, są uboczne stałe produkty spalania, np. węgla kamiennego, brunatnego, odpadów z biomasy leśnej i odpadów z produkcji rolniczej [169, 170, 171, 172, 173, 174].

Uboczne Produkty Spalania (UPS), według aktualnie obowiązujących przepisów, są w większości klasyfikowane jako odpad. W Polsce ich duża część nie znajduje właściwego zastosowania i jest bezpośrednio składowana po zakończeniu procesów energetycznych. Ze względu na systematycznie planowaną redukcję wykorzystywania paliw kopalnych i rosnący

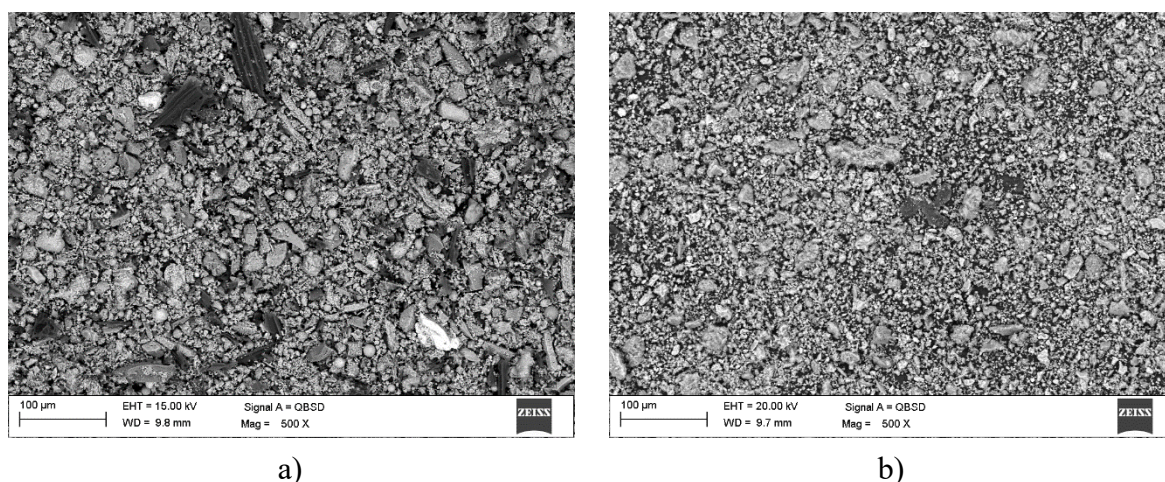
udział paliw biomasowych w całościowym bilansie energetycznym, w projekcie UPS-Plus zdecydowano się na przeprowadzenie testów technologicznych ukierunkowanych na zagospodarowanie w skali przemysłowej UPS-ów ze spalania paliw biomasowych. Cechą wspólną biomasy jest fakt, że jest ona uznawana za paliwo odnawialne, a tym samym może być realną, ekologiczną alternatywą dla stałych paliw kopalnych. Jednocześnie spełnia ona kryterium materiału cyrkulującego. Dzięki swojemu pochodzeniu paliwo biomasowe wpisuje się w ramy GOZ. W przeprowadzonych pracach laboratoryjnych głównymi surowcami były więc UPS-y z biomasy drzewnej. Przeprowadzono także wstępne próby laboratoryjne z wykorzystaniem UPS-ów z biomasy typu Agro. Ponieważ biomasa typu Agro w coraz większym stopniu kierowana jest do kompostowania i wytwarzania biogazu, więc jako bardziej perspektywiczne dla celów proof of concept zdecydowano się finalnie na testy technologiczne z biomasą drzewną. Ze względu na potencjalnie rosnącą rolę drewna w ekologicznym zrównoważonym budownictwie, prognozuje się wzrost globalnego strumienia odpadów pochodzących z uprawy oraz przeróbki biomasy drzewnej. W projekcie UPS-Plus zespół badawczy skoncentrował się na testach konwersji popiołów ze spalania odpadów poprodukcyjnych, reprezentowanych przez uboczne produkty procesów przerobczych z przemysłu produkcji płyt drewnopochodnych. Dokładną charakterystykę surowców – stałych paliw biomasowych i powstających z nich UPS-ów zawarto we wcześniejszych rozdziałach niniejszej monografii.

4.8.3. Komponenty kompozytów

W projekcie zdecydowano się na wytworzenie materiałów kompozytowych powstałych z połączenia dwóch masowo dostępnych grup komponentów. Jako osnowę wybrano różne odmiany polietylenu, a jako napełniacz i jednocześnie pigment – proszki wytworzone na bazie UPS-ów. Dobór procedur przetwórczych oraz receptur umożliwił uzyskanie nowoczesnych materiałów, zgodnych z ideą GOZ. W badaniach laboratoryjnych na osnowę wytworzonych materiałów kompozytowych wybrano proszkowy polietylen niskiej gęstości (LDPE) o nazwie handlowej „RXP1002 NATURAL” firmy RESINEX, o gęstości wynoszącej $0,919 \text{ g/cm}^3$ oraz o MFI ($190^\circ\text{C}/2,16 \text{ kg}$) wynoszącym $22 \text{ g}/10 \text{ min}$. Materiał ten został wybrany ze względu na specyficzne właściwości reologiczne, umożliwiające jego przetwarzanie z zastosowaniem nowoczesnych technologii wtrysku. Dla potwierdzenia technologii w skali przemysłowej i weryfikacji celowości jej zastosowania w pełnej skali zdecydowano się na polimery wykorzystywane w produkcji rynkowej przez partnera przemysłowego – LDPE MOL Group BRALEN +FB 08-12.

W materiale kompozytowym jako napełniacz zastosowano popioły lotne (UPS) otrzymane ze spalania biomasy drzewnej, oznaczając je jako PBD i przedstawiono je na rys. 4.54a. Dla porównania w badaniach testowych użyto także popiołów pochodzących ze spalania technologią fluidalną węgla brunatnego, oznaczając go jako PW – rys. 4.54b. W celu

modyfikacji właściwości powierzchniowych napełniaczy użyto silanowych propagatorów adhezji. Dla optymalizacji badań laboratoryjnych i przemysłowych wybrano frakcję rozmiarową proszków na bazie UPS-ów poniżej 25 μm . Odpowiednio dla UPS-ów z biomasy drzewnej jako silanu użyto 3-Aminopropylotrietoksylsilanu, natomiast dla popiołu ze spalania węgla brunatnego wykorzystano winylotrimetoksylsilan. Silany te zostały wybrane dla celów testów ze względu na duże powinowactwo ich grup funkcyjnych do osnowy polimeru. Poprawność procesu silanizacji każdorazowo weryfikowano przy wykorzystaniu spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni. Przykładowe widma FTIR popiołów ze spalania biomasy drzewnej przedstawiono na rys. 4.55.



Rys. 4.54. Struktura ubocznych produktów spalania (UPS) użytych do wytworzenia napełniaczy materiałów kompozytowych na osnowie LDPE: a) UPS-y ze spalania biomasy drzewnej, b) UPS-y ze spalania węgla brunatnego

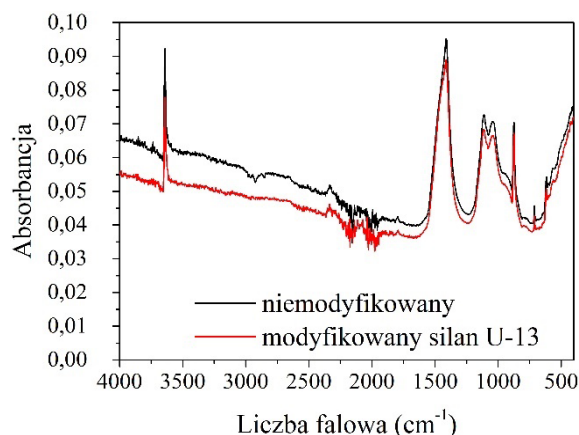
Fig. 4.54. Structure of combustion by-products used to produce fillers of composite materials based on LDPE: a) combustion by-products from the combustion of wood biomass, b) combustion by-products from the combustion of lignite

Ponadto dokonano analizy jakościowej wypełniaczy zastosowanych w materiałach kompozytowych, w szczególności pod względem ich składu fazowego. W tym celu posłużono się dyfraktometrem rentgenowskim X'Pert Pro (Panalytical). Ugięcia promieniowania rentgenowskiego na sieci przestrzennej badanego materiału rejestrowano w zakresie kątowym 2Θ od 20° do 80° z krokiem pomiarowym wynoszącym $0,05^\circ$ oraz czasem na krok 100 s. Urządzenie pomiarowe wyposażone było w lampę z anodą kobaltową. Dla komputerowej identyfikacji jakościowej uzyskanych dyfraktogramów wykorzystano bazy danych ICSD oraz COD. Dla określenia ścieżek optymalnej funkcjonalizacji popiołów niezbędna była elementarna i fazowa analiza ich składu. Analizę składu chemicznego wykonano przy wykorzystaniu EDS i przedstawiono zarówno dla popiołów otrzymanych ze spalania biomasy drzewnej, jak i węgla brunatnego w tab. 4.37. Natomiast wyniki badań rentgenowskiej analizy fazowej dla UPS-ów powstałych ze spalania biomasy drzewnej

pokazano na dyfraktogramie na rys. 4.56, a dla UPS-ów powstałych ze spalania węgla brunatnego na dyfraktogramie rys. 4.57.

Tabela 4.37
Skład chemiczny (pierwiastkowy) popiołów ze spalania:
biomasy drzewnej oraz węgla brunatnego
użytych do wytworzenia materiałów kompozytowych
na podstawie polietylenu niskiej gęstości (LDPE)

	Popiół z biomasy drzewnej [%]	Popiół węglowy [%]
<i>C</i>	15,2	1,6
<i>O</i>	32,2	38,2
<i>Na</i>	0,6	1,1
<i>Mg</i>	2,2	1,2
<i>Al</i>	0,8	16,9
<i>Si</i>	4	19,7
<i>P</i>	1,4	-
<i>S</i>	1,8	2,7
<i>Cl</i>	0,8	-
<i>K</i>	6,8	1,3
<i>Ca</i>	31,8	12,0
<i>Ti</i>	0,1	1,8
<i>Mn</i>	0,9	-
<i>Fe</i>	1,5	3,5



Rys. 4.55. Przykładowe widma FTIR popiołów ze spalania biomasy drzewnej, frakcja rozmiarowa - poniżej 25 µm

Fig. 4.55. Sample FTIR spectra of ashes from wood biomass combustion, fraction size - below 25 µm

Ze względu na technologiczną konieczność ustalenia niezbędnej proporcji masowej wprowadzanego modyfikatora powierzchniowego w postaci silanowych związków organofunkcyjnych, zastosowane w testach napełniacze przeanalizowano z uwagi na ich powierzchnię właściwą. Analizowanymi próbkami były frakcje rozmiarowe poniżej 25 µm popiołów uzyskiwanych ze spalania biomasy drzewnej oraz te same frakcje rozmiarowe popiołów ze spalania węgla brunatnego z zastosowaniem technologii fluidalnej. Powierzchnię właściwą reprezentatywnych próbek analizowanych materiałów obliczono metodą

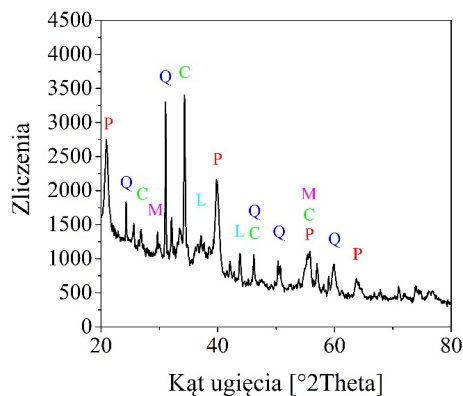
Brunauera–Emmetta–Teller (analizator powierzchni Micromeritics Gemini VII 2390). Otrzymane wyniki przedstawiono w tab. 4.38.

Tabela 4.38

Pomiar wartości powierzchni właściwej próbek
popiołów lotnych metodą BET

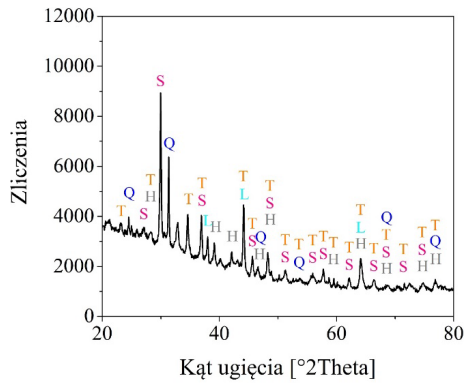
Popiół ze spalania biomasy drzewnej (masa próbki: 0,2698 g)	
Powierzchnia właściwa	24,6429 m ² /g
Popiół ze spalania węgla brunatnego technologią fluidalną (masa próbki: 0,3586 g)	
Powierzchnia właściwa	5,9264 m ² /g

Modyfikacja chemiczna napełniaczy była niezbędna dla uzyskania odpowiedniej adhezji cząstek do osnowy polimerowej, co miało zapewnić odpowiednią kohezję oraz spójność materiału. Funkcjonalizację frakcji proszków otrzymanych z przetwarzania ubocznych produktów spalania wykonano z zastosowaniem metody mokrej. Procedura modyfikacji powierzchniowej z zastosowaniem promotora adhezji była identyczna dla wszystkich grup napełniaczy, zarówno w badaniach laboratoryjnych, jak i przemysłowych i obejmowała następujące etapy: przygotowanie i wysuszenie odpowiednich frakcji UPS-ów oraz ich funkcjonalizację z wykorzystaniem roztworów alkoholowo-wodnych, tzw. prekursora do funkcjonalizacji chemicznej odpowiednio wodnego roztworu etanolu (dla napełniacza pochodzącego z biomasy) oraz wodnego roztworu metanolu (dla napełniacza ze spalania węgla). Przez kolejno prowadzoną homogenizację, filtrację oraz suszenie oraz mielenie w młynku planetarnym, a następnie przesiewanie mechaniczne uzyskano napełniacze na bazie UPS-ów, które następnie użyto w przeprowadzonych pracach testowych.



Rys. 4.56. Dyfraktogram rentgenowski UPS-ów powstałych ze spalania biomasy drzewnej – frakcja rozmiarowa poniżej 25 μm (P – portlandyt, Q – kwarc, C – kalcyt, M – magnezyt, L – wapno)

Fig. 4.56. X-ray diffraction pattern of UPS units resulting from the combustion of wood biomass – size fraction below 25 μm (P – portlandite, Q – quartz, C – calcite, M – magnesite, L – lime)



Rys. 4.57. Dyfraktogram rentgenowski UPS-ów powstałych ze spalania węgla brunatnego – frakcja rozmiarowa poniżej 25 μm (Q – kwarc, L – wapno, S – anhydryt, H – hematyt, T – diopsyd)

Fig. 4.57. X-ray diffractogram of UPS units produced from the combustion of lignite – size fraction below 25 μm (Q – quartz, L – lime, S – anhydrite, H – hematite, T – diopside)

4.8.4. Wytworzenie materiałów kompozytowych na podstawie polimerowej w skali laboratoryjnej oraz omówienie wyników badań

Materiały kompozytowe z dodatkiem napełniaczy na bazie UPS-ów przygotowano w skali laboratoryjnej w czterech proporcjach: 1, 3, 5, 10% mas., w odniesieniu do masy całkowitej próbki. Dodatkowo dla napełniaczy na bazie UPS-ów pochodzących ze spalania biomasy drzewnej przygotowano naważkę z dodatkiem 20% mas. Zwiększenie udziału modyfikatora miało na celu weryfikację możliwości wytworzenia granulatów i regranulatów oraz masterbatchy kompozytowych, służących następnie do produkcji folii w skali przemysłowej. Dla UPS-ów na bazie węgla brunatnego wytworzono kompozyty z udziałami wynoszącymi: 1, 5, 10, 20 oraz 40% mas. Dla wszystkich serii próbek wykorzystano frakcję rozmiarową cząstek UPS-ów poniżej 25 μm . Poddano je modyfikacji powierzchniowej przez chemiczne przyłączenie do niej związków organofunkcyjnych, a próbki z ich udziałem oznaczono jako „S”. Odmierzone wagowo materiały (polimer + napełniacz) zostały przez 20 minut mieszane mechanicznie w mieszarce „TURBULA” z szybkością 80 obr./min, w celu uzyskania odpowiedniej homogenizacji składu. Wymieszane w mieszarce naważki, z dodatkiem napełniaczy pochodzących ze spalania biomasy drzewnej (alternatywnie ze spalania węgla brunatnego), o frakcji rozmiarowej poniżej 25 μm , zarówno niemodyfikowane, jak i modyfikowane chemicznie, przetłoczono za pomocą laboratoryjnej wylączarki dwuślimakowej EHP – 2 X fi16 (Zamak Mercator), po czym poddano je granulacji.

Przygotowane granulaty wykorzystano następnie do badań ich wybranych właściwości oraz do wytworzenia unormowanych rozmiarowo i kształtowo wyprasek, niezbędnych do badań wytrzymałościowych (miniatura wtryskarka IM 15 Zamak Mercator, zgodną z normą PN/EN ISO 527-2, załącznik A, typ kształtki 1BA [33]).

Przeprowadzane badania ubocznych produktów spalania wytworzonych na instalacjach w skali przemysłowej były integralnym elementem zadania projektowego proof of concept.

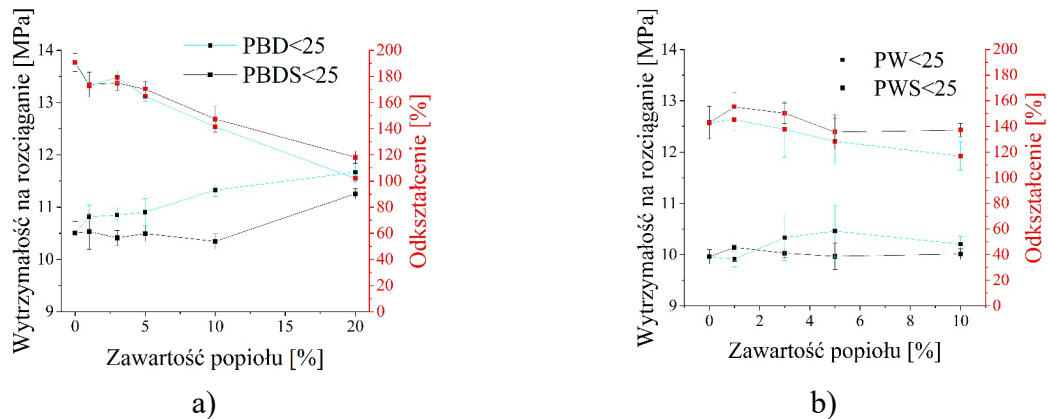
W celu realizacji tego zadania przeprowadzono wiele wizyt technicznych związanych z aspektami pełnoskalowej weryfikacji technologicznej, opracowanych i już uprzednio wstępnie zweryfikowanych w warunkach laboratoryjnych koncepcji technologicznych obejmujących zagadnienia recyklingu odpadów z polietylenu, a jednocześnie wdrażaniem ogólnych zaleceń globalnej strategii GOZ.

W skali przemysłowej bazując na będącym do dyspozycji partnera przemysłowego, (przedsiębiorstwo TOTALCHEM – Żory) parku technologicznym służącym do recyklingu oraz przetwarzania nowych oraz użytkowych materiałów poliolefinowych, na podstawie materiałów kompozytowych opracowanych w projekcie, a wytworzonych na bazie UPS-ów ze spalania biomasy leśnej, dokonano weryfikacji koncepcji wytwarzania granulatów i regranulatów kompozytów, a z nich docelowych produktów użytkowych, jakimi są folie. W pracach wykorzystano układ technologiczny obejmujący linię myjącą, linię do regranulacji i wytwarzania kompozytów, wyłaczarki oraz linię technologiczną do rozdmuchu folii.

W ramach realizacji zadania proof of concept, przy wykorzystaniu przemysłowej linii technologicznej wykonano przedmieszki/masterbatche kompozytu na bazie – LDPE MOL Group BRALEN +FB 08-12 oraz regranulat kompozytowy na bazie poddanego recyklingowi odpadu folii z polietylenu niskiej gęstości. Jako napełniacza użyto dedykowanych funkcjonalizowanych frakcji ubocznych produktów spalania, pochodzących z termicznej konwersji energetycznej zrębki drzewnej. Ponadto wykonano m.in. badania identyfikacyjne ubocznych produktów spalania UPS-ów reprezentujących kluczowe składniki tworzyw kompozytowych za pomocą odpowiednich do tego celu metod analizy instrumentalnej – między innymi: mikroskopii świetlnej, mikroskopii skaningowej SEM/EDS oraz metod rentgenowskiej analizy fazowej XRD. Przeprowadzono także badania właściwości fizykochemicznych mieszanek składników materiałowych pozyskanych z odpowiednich frakcji odpadów polimerów w celu ich standaryzacji i uzyskania późniejszej powtarzalności dla celów prób i badań w skali przemysłowej. Badania konieczne w celu weryfikacji poprawności technologicznej postawionych tez prowadzono w jednostkach wewnętrznych Politechniki Śląskiej, którymi były: Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Laboratorium Naukowo-Dydaktyczne Nanotechnologii i Technologii Materiałowych, Laboratorium Badania Materiałów. Część badań, z uwagi na konieczność zastosowania wysokospecjalistycznej aparatury badawczej i analitycznej, przeprowadzono w jednostkach zewnętrznych, którymi były: Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrzu (obecnie pod nazwą Instytut Technologii Paliw i Energii), Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrzu, oraz w Sieci Badawczej Łukasiewicz, Warszawskim Instytucie Technologicznym w Laboratorium Materiałów Budowlanych „IZOLACJA” Oddział w Katowicach. Badania te przeprowadzone były na urządzeniach opisanych dokładniej w poprzednich rozdziałach niniejszej monografii.

Wykonano także analizą porównawczą surowców użytych zarówno w fazie laboratoryjnej, jak i przemysłowej SEM, LM, EDS, przeprowadzono także badania

w wykorzystaniu rentgenowskiej analizy fazowej próbek odpadów z przetwórstwa drewna oraz próbek popiołów lotnych ze spalania paliw (w tym także surowego drewna) w pełnoskalowych elektrowniach i innych zakładach energetycznych. Analizy dotyczyły m.in. identyfikacji laboratoryjnej charakterystycznych przemian fizycznych materiału w funkcji temperatury. Zlecone analizy jakościowa i ilościowa, dotyczące składu fazowego oraz wyznaczenie wartości parametrów procesowych dla uzyskania temperatur charakterystycznych przemian strukturalno-fazowych materiałów, miały na celu weryfikację i osiągnięcie możliwości powtarzalności tych procesów (także w odniesieniu do różnej skali). Powtarzalność wyników była konieczna dla następnego kroku tj. optymalizacji tych procesów względem wybranych kryteriów optymalizacji (przede wszystkim warunkujących zakres przyszłych zastosowań tworzyw kompozytowych i uwarunkowania ekonomiczne procesu technologicznego ich wytwarzania) i tym samym wykorzystania ubocznych produktów spalania w przyszłości przy procesach proekologicznej transformacji w kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym.



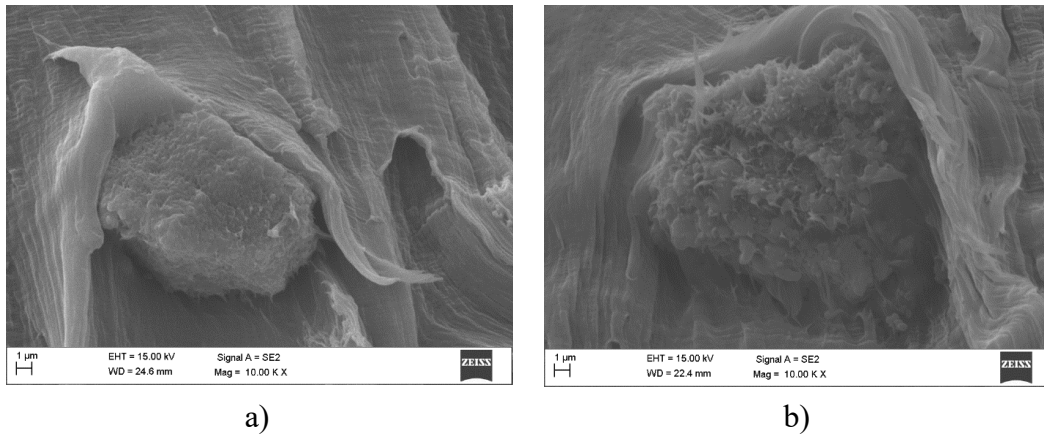
Rys. 4.58. Wpływ stężenia modyfikowanych i niemodyfikowanych UPS-ów na bazie popiołu ze spalania: a) biomasy leśnej, b) węgla brunatnego na wytrzymałość na rozciąganie oraz plastyczność próbek kompozytowych na osnowie LDPE, odpowiednio dla: PBD – popiół ze spalania biomasy drzewnej, PBDS – silanizowany popiół ze spalania biomasy drzewnej, PW (PWS) – niesilanizowany i silanizowany popiół ze spalania węgla brunatnego

Fig. 4.58. Effect of the concentration of modified and unmodified combustion by-products based on ash from the combustion of: a) forest biomass, b) lignite, on the tensile strength and plasticity of composite samples based on LDPE, respectively for: PBD – ash from combustion of wood biomass, PBDS – silanized ash from the combustion of wood biomass, PW (PWS) – non-silanized and silanized ash from the combustion of lignite

Z punktu widzenia zastosowań aplikacyjnych kluczowymi badaniami dla kompozytów były badania ich własności mechanicznych. Wyniki badań wytrzymałościowych opracowywanych materiałów kompozytowych w zakresie rozciągania statycznego przedstawiono na rys. 4.58a i b, odpowiednio dla materiałów kompozytowych wytworzonych za pomocą dwuślimakowej wyciarkarki EHP – 2 X fi16 oraz mikrowyciarkarki EHP 15, w której materiały kompozytowe przygotowywano przez wyciarkanie bezpośrednie do

cyindra wtryskarki. Zamieszczone wykresy prezentują wpływ wartości udziału masowego napelniaczy wytworzonych z UPS-ów na bazie popiołów w materiale kompozytowym na zmianę wytrzymałości na rozciąganie oraz ich plastyczności. Dane wyrażają średnie arytmetyczne dla odpowiadających im materiałów kompozytowych wraz z naniesionym odchyleniem standardowym, które zostały obliczone dla próby liczącej $n = 5$.

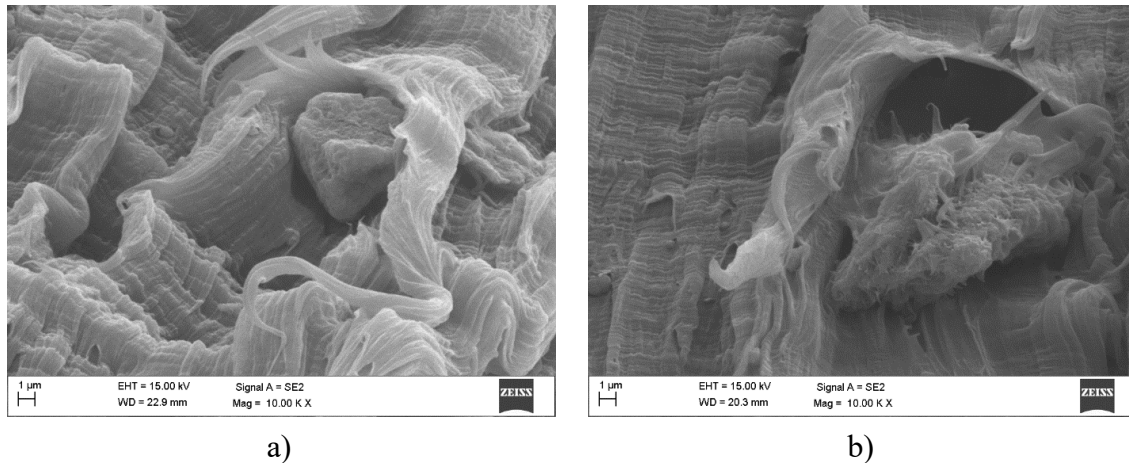
Na podstawie wykonanych prób statycznej próby rozciągania można stwierdzić, iż dodatek popiołów różnych typów do osnowy polimerowej LDPE oraz zmiana jego proporcji względem materiału osnowy wpływają na właściwości wytrzymałościowe polietylenu niskiej gęstości. Dla materiałów kompozytowych wytwarzanych z dodatkiem napelniaczy pochodzących ze spalania biomasy drzewnej zastosowanych w pięciu proporcjach: 1, 3, 5, 10 oraz 20% mas. zauważono względny, systematyczny wzrost wytrzymałości kompozytu na rozciąganie, odpowiednio o: 2,8%, 3,2%, 3,8%, 7,8%, 11,0% oraz spadek zdolności kompozytu do całkowitego odkształcenia plastycznego, odpowiednio o: -9,3%, -6,0%, -13,5%, -25,8%, -46,5% względem materiału referencyjnego. Modyfikacja powierzchniowa wspomnianego popiołu lotnego przez zastosowanie 3-aminopropylotrietoksyilanu nie wpłynęła istotnie na względną zmianę wytrzymałości na rozciąganie wytworzonych materiałów kompozytowych względem materiału referencyjnego, w zakresie wprowadzonych modyfikacji składu od 1 do 10% mas. popiołu względem osnowy LDPE. Zmiana ta wynosiła odpowiednio: +0,2%, -0,9%, -0,1%, -1,6%. Dodatek 20% mas. popiołu zmodyfikowanego chemicznie przez 3-aminopropylotrietoksyilan spowodował natomiast wzrost wartości tego parametru aż o +7,1%. Spadek odkształcenia całkowitego próbek kompozytów opartych na domieszce popiołu zmodyfikowanego chemicznie względem próbek z dodatkiem popiołu niemodyfikowanego jest mniejszy w zakresie stężenia dodatku od 5 do 20% masy, a obserwowana różnica wynosi odpowiednio: +2,8%, +3,1%, +8,5%. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że silanizacja napelniaczy wytworzonych z UPS-ów ze spalania biomasy drzewnej (PBD) zmieniła ich właściwości powierzchniowe, przyczyniając się do obniżenia wytrzymałości na rozciąganie oraz zachowania większej zdolności do odkształcania względem materiałów kompozytowych zawierających niemodyfikowany chemicznie UPS. Podobną tendencję zauważyć można również dla materiałów kompozytowych wytwarzanych z dodatkiem UPS-ów na bazie popiołu ze spalania węgla brunatnego, o frakcji rozmiarowej poniżej 25 μm oraz tego samego surowca zmodyfikowanego chemicznie winylotrimetoksyilanem (rys. 4.60). Przygotowane próbki, w czterech proporcjach: 1, 3, 5 oraz 10% mas. względem materiału referencyjnego (LDPE), pod względem wytrzymałości na rozciąganie, zgodnie z wymienioną kolejnością, różniły się: dla niemodyfikowanego chemicznie popiołu o: -0,5%, +3,7%, +5,0%, +2,4%; dla popiołu zmodyfikowanego chemicznie o: +1,8%, +0,7%, +0,1%, +0,5%. Natomiast wyniki pomiarów dla odkształcenia całkowitego, w stosunku do omawianych popiołów niemodyfikowanych oraz zmodyfikowanych chemicznie, o: +1,7%, -3,7%, -10,2%, -18,3% oraz o: +8,5%, +5,1%, -5,1%, -4,1%.



Rys. 4.59. Struktura kompozytu na osnowie polietylenowej LDPE, wzmacnianej UPS-ami na bazie popiołów lotnych ze spalania biomasy drzewnej o stężeniu 5% mas., odpowiednio: a) niemodyfikowanymi oraz b) modyfikowanymi chemicznie 3-aminopropylotrietoksylanem

Fig. 4.59. Composite structure based on LDPE polyethylene matrix, reinforced with combustion by-products based on fly ashes from the combustion of wood biomass with a concentration of 5% by weight, respectively: a) unmodified and b) chemically modified with 3-aminopropyltriethoxysilane

Dla analizy struktury przelomów próbek otrzymanych podczas badań materiałów kompozytowych oraz określenia charakteru i potencjalnych mechanizmów fizykochemicznych oddziaływania na granicy faz polimer/napełniacz, wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy Zeiss SUPRA 35. Zauważono, iż funkcjonalizacja powierzchni popiołów ze spalanej biomasy drzewnej z zastosowaniem 3-aminopropylotrietoksylanu najprawdopodobniej była odpowiedzialna za poprawę oddziaływań wiążących na granicy faz cząstki UPS – polimer (rys. 4.59b). Świadczyć o tym mogą obserwowane w dużej ilości „włókna” polimerowe, bezpośrednio „przyczepione” do powierzchni popiołu, których nie obserwowano podczas badania techniką SEM kompozytów z dodatkiem nieaktywowanego chemicznie popiołu (rys. 4.59a). Podobny trend jakościowy zauważono dla popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgla brunatnego, które modyfikowano chemicznie winylotrimetoksylanem (rys. 4.60b).



Rys. 4.60. Struktura kompozytu na osnowie polietylenowej LDPE, wzmacnianej UPS-ami na bazie popiołów lotnych ze spalania węgla brunatnego w stężeniu (proporcji) 5% mas., odpowiednio: a) niemodyfikowanymi oraz b) modyfikowanymi chemicznie winylotrimetoksylanem

Fig. 4.60. Composite structure based on LDPE polyethylene matrix, reinforced with combustion by-products based on fly ashes from lignite combustion in a concentration of 5% by mass, respectively: a) unmodified and b) chemically modified with vinyltrimethoxysilane

Na podstawie badań własności mechanicznych oraz badań fraktograficznych – SEM przełomów materiałów kompozytowych stwierdzić można, że dodatek modyfikatorów na bazie UPS-ów, w zależności od ich udziału masowego w kompozycie i od ich wcześniejszej, ewentualnej, funkcjonalizacji chemicznej, prowadzi do wyraźnych i korzystnych zmian wartości parametrów wytrzymałościowych oraz przetwórczych tych tworzyw kompozytowych. Za bardziej perspektywiczną, ze względów polityczno-ekonomicznych i ogólnie rozwijanych strategii gospodarki zrównoważonej ekologicznie, uznano biomasę drzewną. Dlatego też zdecydowano się na przeprowadzenie etapu projektowego proof of concept z wykorzystaniem napełniaczy na bazie popiołów ze spalania energetycznego biomasy leśnej.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań laboratoryjnych można stwierdzić, iż popioły lotne wytwarzane jako produkty uboczne procesów spalania, zarówno węgla brunatnego, jak i biomasy leśnej z powodzeniem można wykorzystywać w przetwórstwie tworzyw sztucznych jako napełniacze i modyfikatory kompozytów na osnowie LDPE. Wytworzone z ich udziałem materiały kompozytowe o bardziej złożonej budowie strukturalnej warunkującej pojawienie się nowych elementów oddziaływań chemicznych i fizycznych, co bezpośrednio lub pośrednio wpływa na ich charakterystykę, zachowują dobre właściwości wytrzymałościowe, a udział masowy takich napełniaczy z opcjonalną funkcjonalizacją chemiczną lub bez niej uzależniony będzie od docelowej aplikacji i jej specyficznych wymagań. Zauważono, iż wraz ze wzrostem udziału masowego popiołu względem osnowy polimerowej wzrasta wytrzymałość na rozciąganie tak wytworzonych materiałów, przy jednoczesnym spadku ich odkształcenia całkowitego. Spadek ten jednak można technicznie ograniczyć przez chemiczną modyfikację powierzchni popiołów środkami silanowymi. Zidentyfikowane doświadczalnie różnice właściwości wytrzymałościowych

między badanymi wariantami technologicznymi prototypowych materiałów kompozytowych mogą wynikać z odmiennej struktury morfologicznej popiołów. Badania z udziałem techniki analizy instrumentalnej SEM wskazały, że UPS-y na bazie popiołów PW tworzą bardziej zwarte bryły, których kształt zbliżony jest do kształtu sferycznego lub eliptycznego. Dodatek popiołu ma pewien wyraźny wpływ także na właściwości przetwórcze materiału kompozytowego, co może mieć duże znaczenie przy projektowaniu linii technologicznej związanej z jego przetwórstwem i formowaniem przestrzennym końcowych wyrobów użytkowych. Na podstawie uzyskanych wyników badań wskaźnika płynięcia można stwierdzić, że dodatek popiołu ze spalania węgla brunatnego obniżył zdolność do płynięcia stopionego materiału kompozytowego. Zauważono także, iż funkcjonalizacja chemiczna popiołu środkiem silanowym pogłębiła jeszcze tę zależność. Nie odnotowano natomiast istotnego wpływu dodatków popiołów, dla różnych wartości ich udziałów masowych, na zmianę wartości temperatury topnienia fazy krystalicznej polietylenu niskiej gęstości LDPE, a także wartości jego stopnia krystaliczności. Może to świadczyć o tym, że dodatek popiołu, a także jego ewentualna celowa funkcjonalizacja nie przyczyniły się do istotnych zmian w strukturze polimeru na etapie formowania się jego segmentów krystalicznych w układzie kompozytowym.

Celem badań eksperymentalnych była weryfikacja i stopniowe udoskonalenie koncepcji materiałowej, chemicznej oraz technologicznej tak, aby uczynić niniejsze rozwiązania technologiczne w pełni zamkniętymi i niemalże bezodpadowymi. Zasadniczym celem badań testowych było uzyskanie komponentów o stabilnych i powtarzalnych właściwościach, umożliwiających ich dalsze zastosowanie rynkowe. Istotne znaczenie miała także identyfikacja wartości kombinacji parametrów procesowych odpowiedzialnych za wytwarzanie tworzyw kompozytowych, optymalnych dla projektowanych zastosowań praktycznych. Cennym doświadczeniem praktycznym była także identyfikacja kluczowych parametrów, istotnych podczas powiększania skali procesu – od badań w warunkach laboratoryjnych, aż po dojrzałą technologicznie koncepcję linii technologicznej i jej weryfikacja w rzeczywistym środowisku produkcji na skalę przemysłową.

4.8.5. Wytwarzanie materiałów kompozytowych w skali przemysłowej, potwierdzenie koncepcji proof of concept oraz omówienie wyników badań

W związku z masowym wykorzystaniem polietylenu do produkcji opakowań, w tym folii i worków, w celu weryfikacji przemysłowej możliwości ukierunkowanego zagospodarowania ubocznych produktów spalania, wybrano jedną z bardziej wymagających technologii przetwarzania materiałów polimerowych – wytwarzanie granulatów zawierających wypełniacze proszkowe, a następnie produkowanie z nich folii w technologii wytłaczania z rozdmuchem. Takie podejście pozwala jednoznacznie zweryfikować jakość wytwarzanych wypełniaczy oraz adhezję i kohezję cząstek w osnowie polimerowej w wymagającej

technicznie technologii wytwarzania produktu o grubości niewiele większej od wielkości ziarna napełniacza wytworzonego z UPS-a. Dla celów testów projektowych wybrano UPS-y wytworzone podczas termicznej konwersji biomasy leśnej, pochodzące z instalacji przemysłowej elektrociepłowni zlokalizowanej na Mazurach. Pozyskane w rzeczywistym procesie przemysłowym, ustandaryzowane próbki UPS-ów poddano funkcjonalizacji fizykochemicznej metodami opisanymi powyżej. Sam preprocessing składał się z etapu wytwarzania kompozytów z granulatów z materiału fabrycznie nowego oraz regranulatów pochodzących z recyklingu kwalifikowanych odpadów folii LDPE. Weryfikację składu chemicznego folii przeprowadzono przy wykorzystaniu spektrometrii w bliskiej podczerwieni FtIR, przy wykorzystaniu Spektrofotometru Thermo Scientific Nicolet 6700. Takie podejście umożliwiło wywarzenie homogenicznych kompozytów i masterbatchy. W tym celu wykorzystano granulaty używane przemysłowo przez partnera na bazie - LDPE MOL Group BRALEN +FB 08-12 oraz regranulatu RLDPE własnej produkcji na bazie poddanych recyklingowi folii odpadowych. Ze względów technologicznych, przedstawionych przez partnera przemysłowego zdecydowano się na wytworzenie folii o zawartości: 5, 10, 15, 20% mas. napełniaczy na bazie UPS-ów wytworzonych ze spalania biomasy leśnej. W niniejszej publikacji zdecydowano się na prezentację wyników najbardziej wymagającej wersji kompozytu o zawartości 20% mas. napełniacza.

W technologii wytłaczania z rozdmuchem zdecydowano się na wytworzenie folii z granulatów kompozytowych zarówno typu virgin, jak i porecyklingowego. Dodane proszki pełniły przy tym stężeniu rolę zarówno napełniacza, jak i pigmentu. Takie podejście pozwoliło na zweryfikowanie koncepcji zgodnej z zasadami GOZ i pełne zamknięcie kolejnego cyklu przetwarzania materiałów i wytwarzania granulatów o szerokim spektrum zastosowań, a także produkcji wyrobu finalnego w wymagającej technologii przemysłowej produkcji folii.

Podczas realizacji zadania proof of concept przeprowadzono, w ramach wykonywanej działalności gospodarczej na przemysłowej instalacji partnera (firmy TOTALCHEM sp. z o.o.), bazując na nowych, pochodzących z recyklingu, granulatach i regranulatach LDPE, próby testowe:

- w procesie recyklingu materiałowego otrzymano płatek (rys. 4.61) oraz na jego podstawie regranulat RLDPE opierając się na pozyskanej użytkowej folii LDPE, przeznaczonej do recyklingu,
- na podstawie granulatów typu virgin na instalacji przemysłowej otrzymano regranulaty i masterbatche zawierające (poddaną funkcjonalizacji fizykochemicznej) frakcję popiołów z procesów spalania biomasy leśnej – rys. 4.62,
- z wytworzonych masterbatchy i granulatu LDPE (rys. 4.63) typu virgin oraz regranulatu RLDPE (rys. 4.64) dokonano wytworzenia folii w technologii rozdmuchu na urządzeniu przemysłowym.

Finalną zawartość frakcji napelnacza zawierających UPS-y pochodzące ze spalania energetycznego zrębki drzewnej ustalono podczas wstępnych prób technologicznych, na: 5%, 10%, 15% i 20% mas. W niniejszej publikacji opisano wyniki dla 20% udziału UPS-ów w kompozycie finalnym, przeznaczonym do wytwarzania granulatów i folii.

Bazując na granulatach typu virgin, wyprodukowano ponad 300 kg masterbatchy zawierających 20% mas. poddanej funkcjonalizacji fizykochemicznej frakcji popiołów, pochodzących ze spalania biomasy leśnej. Na ich bazie przeprowadzono testy oraz właściwy rozdmuch folii na urządzeniu przemysłowym. Przy wykorzystaniu przemysłowej linii technologicznej wytworzono także masterbatche, a następnie granulaty kompozytowe na bazie LDPE oraz regranulaty kompozytowe na bazie RLDPE z wypełnieniem zawierającym dedykowane frakcje kompozytowe, zawierające uboczne produkty spalania (UPS). Funkcjonalizowane UPS-y z termicznej konwersji zrębki drzewnej zostały przygotowane wg procedury zweryfikowanej w skali laboratoryjnej we wcześniejszych etapach projektu UPS-Plus.

Linia technologiczna do produkcji masterbatchy/przedmieszek/regranulatów RLDPE z materiału pochodzącego z recyklingu składała się z następujących elementów: młyna dwuwiałowego o średnicy 800 mm, układu przesiewającego o rozmiarze oczka sita nie mniejszej niż 20 mm, wanny flotacyjnej, dwóch myjek dynamicznych o obrotach prawych i o obrotach lewych, wyciskarki śrubowej. Linia do regranulacji i wytwarzania masterbatchy była zintegrowana funkcjonalnie z automatyczną zagęszczarką o szerokości układu roboczego 1000 mm i mocy 75 kW. Do przetwarzania polimeru zastosowano wytłaczarkę jednoślیمakową o wartości L:D = 34:1, w której średnica ślimaka wynosiła 130 mm, moc silnika 132 kW, obroty maksymalne urządzenia wynosiły 1470 obr/min. Linię technologiczną wyposażono w układ wymiennych sit bezczekowych 12/64 o filtracji absolutnej 260-280 μm .



Rys. 4.61. Wytworzony w procesie recyklingu płatek służący do wytwarzania folii RLDPE
Fig. 4.61. Flake produced in the recycling process used to produce RLDPE film



Rys. 4.62. Wytworzony regranulat RLDPE o zawartości 20% mas. napelnacza na bazie UPS-u ze spalania biomasy leśnej

Fig. 4.62. Produced RLDPE regranulate with a content of 20 wt. % combustion by-product-based filler from forest biomass combustion

Linia technologiczna do rozdmuchu folii wyposażona była w trzy wylączarki, urządzenie CHIVA Plastics Machinery przystosowane do ekstruzji metodą BLOWN, umożliwiające wytwarzanie folii jedno-, dwu- i trzywarstwowej oraz w układ technologiczny filtracji z wymiennymi sitami (Mesh)-18;31. Wydajność minimalna linii technologicznej do wytwarzania folii wynosiła 350 kg/h. Urządzenie wyposażone zostało w potrójny układ ekstruderów: A-Ekstruder o średnicy 70 mm, L/D = 32:1, B-Ekstruder o średnicy 90 mm - L/D = 32:1, C-Ekstruder o średnicy 70 mm, L/D = 32:1, gdzie głowica/ustnik urządzenia miały średnicę 500 mm (Reiffenhauser).



Rys. 4.63. Wytwarzanie w warunkach przemysłowych kompozytowej folii na bazie LDPE o zawartości 20% mas. napelnacza na bazie UPS-u ze spalania biomasy leśnej

Fig. 4.63. Production in industrial conditions of a composite film based on LDPE with a content of 20 wt.% combustion by-product-based filler from forest biomass combustion



Rys. 4.64. Kontrola temperatury przy wykorzystaniu kamery termowizyjnej podczas wytwarzania w warunkach przemysłowych kompozytowej folii na bazie RLDPE o zawartości 20% mas. napełniacza na bazie UPS-u ze spalania biomasy leśnej

Fig. 4.64. Temperature control using a thermal imaging camera during the industrial production of a composite film based on RLDPE with 20 wt. % combustion by-product -based filler from forest biomass combustion

W związku z masowym wykorzystaniem polietylenu niskiej gęstości do produkcji folii m.in. opakowaniowych oraz mat ochronnych, dla potwierdzenia tezy o możliwości zagospodarowania kwalifikowanych napełniaczy polietylenu na bazie UPS-ów, zdecydowano się na wytworzenie z ich udziałem wymagających technologicznie i jakościowo produktów komercyjnych (rynkowych), jakimi są folie otrzymywane metodą wytłaczania z rozdmuchiwaniami. Proces wytwarzania w warunkach przemysłowych kompozytowej folii na bazie LDPE (rys. 4.63) oraz RLDPE zawierającej napełniacza na bazie UPS-u ze spalania biomasy leśnej był kontrolowany przy wykorzystaniu kamery termowizyjnej FLIR i7 (rys. 4.64).

Za kluczowe elementy weryfikacji koncepcji technologicznej „proof of concept” uznano uzyskanie minimalnych wartości parametrów wytrzymałościowych oraz ciągłości struktury wynikowego materiału kompozytowego, umożliwiających efektywny rozdmuch technologiczny folii. Zdecydowano się na wyznaczenie (w sposób doświadczalny) wartości wybranych parametrów wytrzymałościowych dla produktów finalnych, jakimi są zabezpieczające foliowe płachty malarskie oraz bardziej wymagające wytrzymałościowo folie przeznaczone na worki, np. na odpady. Takie przeznaczenie finalnych produktów wymagało uzyskania wartości naprężenia rozciągającego wzdłuż i w poprzek działania siły rozciągającej o wartości nie mniejszej niż 5 MPa oraz wydłużenie przy maksymalnej sile rozciągającej, a także wydłużenie przy zerwaniu zarówno wzdłuż, jak i w poprzek na poziomie nie mniejszym niż 50%. Sama próba produkcyjna była poprzedzona wieloetapowym procesem badań i rozwoju niniejszej koncepcji technologicznej, wymagała skoordynowania czasowego i merytorycznego wielu działań poprzedzonych serią badań, które wykonano w etapie

dotyczącym prac laboratoryjnych i testów opisanych powyżej. W projekcie UPS-Plus zdecydowano się na wytworzenie folii o zawartości 5, 10, 15, 20% mas. napelniaczy na bazie UPS-ów, wytworzonych ze spalania biomasy leśnej. Ze względu na ograniczoną ilość miejsca w niniejszej publikacji, w ramach weryfikacji koncepcji („proof of concept”), przedstawiono jedynie wyniki kluczowych badań mechanicznych oraz analizę struktury wytworzonych folii dla największego udziału masowego zastosowanego napelniacza. Zdecydowano się ponadto na prezentację wyników najbardziej wymagającej pod względem przyszłych warunków eksploatacyjnych wersji materiału kompozytowego o zawartości 20% mas. napelniacza. W technologii wyłaczania z rozdmuchem zaplanowano i zrealizowano wytworzenie folii z granulatów kompozytowych, zarówno z granulatu typu virgin, jak i regranulatu porecyklingowego. Dodane proszki pełniły przy tym stężeniu zarówno rolę napelniacza, jak i pigmentu.

Podobnie jak dla badań w skali laboratoryjnej, w przypadku materiałów wytworzonych w skali przemysłowej przeprowadzono badanie właściwości mechanicznych otrzymanych folii, które wykonano zgodnie z normą PN-EN 12311-2:2013-07 metoda B „Określanie właściwości mechanicznych przy rozciąganiu”. W badaniach wykorzystano próbki typu „wioselko” o wymiarach $6\pm 0,4$ mm \times 115 mm, szybkość rozsuwania uchwytów (100 ± 10 mm/min). Badania przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej Schimadzu AG-X Plus, głowica pomiarowa do 20 kN, wydłużenie do 500 mm, szybkość przesuwu trawersy od 0,01 mm/min do 80 mm/min. Próbkę wycięto z folii na bazie LDPE i RLDPE o zawartości 20% mas. napelniacza, uzyskanej w próbach technologicznych, w skali przemysłowej. Badania rozciągania przeprowadzono ze stałą szybkością aż do momentu rozerwania próbki. Siła i wydłużenie były rejestrowane w sposób ciągły przez cały czas trwania próby, z zapisem zidentyfikowanej maksymalnej siły rozciągającej. Wartość temperatury środowiska pomiarowego, zgodnie z normą, wynosiła 23°C. Wyniki badań (jako średniej wartości dla każdego badania uzyskanej z niezależnych testów dla pięciu próbek) przedstawiono w tab. 4.39.

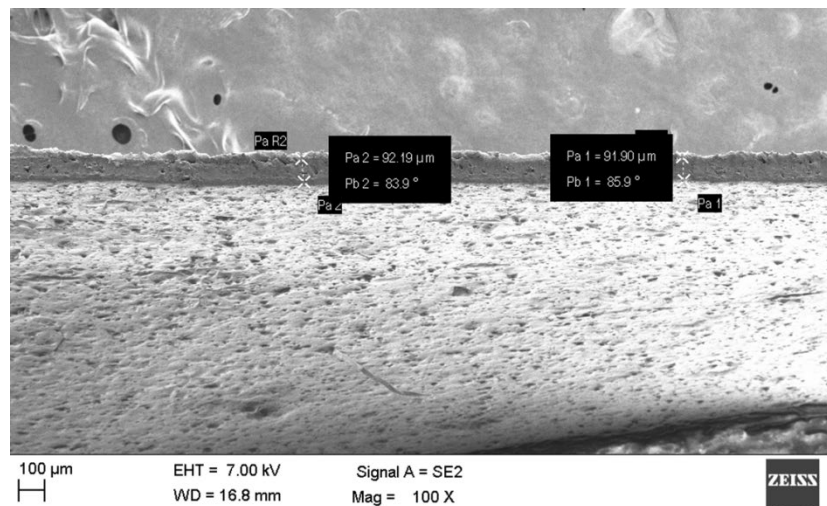
Dla próbek wytworzonych z granulatu typu virgin LDPE MOL Group BRALEN +FB 08-12 w pięciu próbach uzyskano naprężenie rozciągające w kierunku wzdłużnym na średnim poziomie 12,3 MPa, natomiast w kierunku poprzecznym wynosiło ono 15 MPa. Średnia wartość wydłużenia badanego „wzdłuż” kierunku wytwarzania rękawa folii przy maksymalnej sile rozciągającej, w kierunku wzdłużnym wynosiła 280%, natomiast w kierunku poprzecznym do kierunku wytwarzania rękawa folii 320%. Średnia wartość wydłużenia przy zerwaniu w kierunku wzdłużnym wynosiła 290%, natomiast w kierunku poprzecznym 330%. Zauważyć można nieznaczne różnice własności w zależności od kierunku przeprowadzonego badania.

Tabela 4.39

Właściwości mechaniczne próbek folii kompozytowej LDPE oraz RLDPE zawierającej 20% mas. napełniacza wytworzonego na bazie UPS-ów uzyskanych ze spalania energetycznego zrębki drzewnej

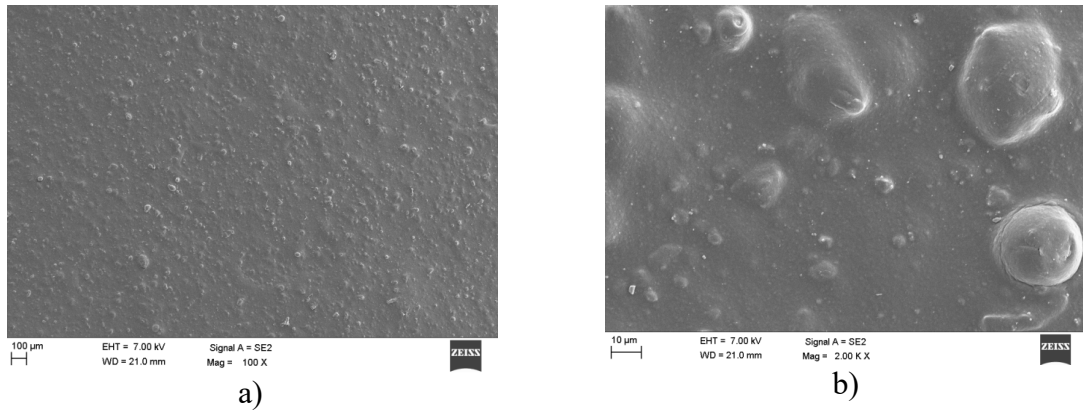
Badanie	Kierunek	Wyniki badań próbek: (wartość średnia)	
		LDPE	RLDPE
Napężenie rozciągające	Kierunek wzdłużny	12,3 MPa	10,2 MPa
Wydlużenie przy maksymalnej sile rozciągającej		280%	140%
Wydlużenie przy zerwaniu		290%	190%
Napężenie rozciągające	Kierunek poprzeczny	15 MPa	9,1 MPa
Wydlużenie przy maksymalnej sile rozciągającej		320%	52%
Wydlużenie przy zerwaniu		330%	81%

Obserwacje próbek materiałów kompozytowych wykonanych na osnowie polietylenu polietylenu LDPE MOL Group BRALEN +FB 08-12, prowadzone przy wykorzystaniu mikroskopu skaningowego (rys. 4.65), wykazały równomierny i homogeniczny rozkład cząstek napełniacza w osnowie tego termoplastu. Folia uzyskała w miarę jednolitą strukturę oraz nieznaczne różnice w grubości, wahające się od 88 do 95 μm . Na obrazach mikroskopowych nie widać nieciągłości strukturalnych oraz dziur i pęknięć, a także wielu istotnych wad struktury, a cząstki poddane procesowi silanizacji wykazują poprawną adhezję do osnowy polimerowej (rys. 4.66a i b).



Rys. 4.65. Przekrój poprzeczny folii wytworzonej z polietylenu LDPE o zawartości 20% mas. sfunkcjonalizowanego napełniacza na bazie UPS-ów wytworzonych ze spalania biomasy leśnej

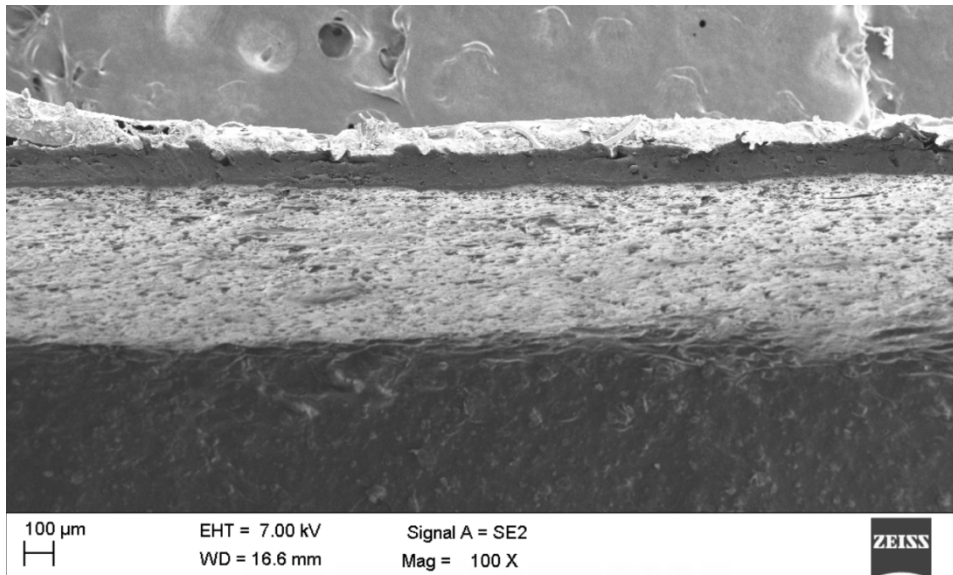
Fig. 4.65. Cross-section of a foil made of LDPE polyethylene with a content of 20 wt. % functionalized filler based on combustion by-products produced from the combustion of forest biomass



Rys. 4.66. Struktura powierzchni kompozytowej folii wytworzonej z LDPE o zawartości 20% mas. sfunkcjonalizowanego napełniacza na bazie UPS-ów wytworzonych ze spalania biomasy leśnej

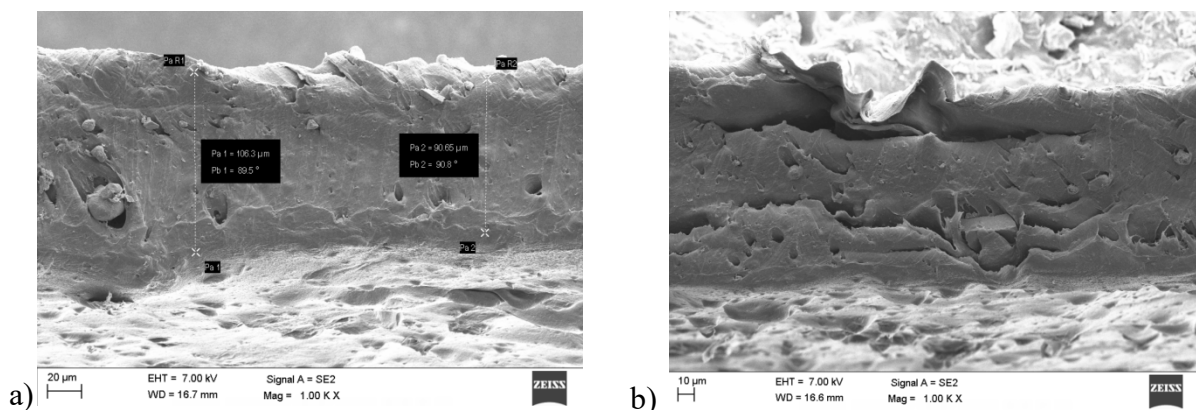
Fig. 4.66. Surface structure of a composite film made of LDPE with 20 wt. % functionalized filler based on combustion by-products produced from the combustion of forest biomass

Kompozytowe folie wytworzone z recyklatu wykazały średnią wartość naprężenia rozciągającego „wzdłuż” kierunku wytwarzania folii na średnim poziomie 10,2 MPa, natomiast „w poprzek” zarejestrowano wartość 9,1 MPa. Zauważalna jest przy tym różnica wartości naprężenia przy poszczególnych próbach. Dla tychże materiałów kompozytowych można zauważyć widoczną różnicę we własnościach plastycznych, identyfikowanych wzdłuż i w poprzek kierunku wytwarzania technologicznego tej folii, przy czym wartości parametrów wytrzymałościowych w kierunku wzdłużnym są minimum dwukrotnie wyższe. Średnia wartość wydłużenia przy maksymalnej sile rozciągającej dla kierunku wzdłużnego wynosiła 140%, a w kierunku poprzecznym było to jedynie 52%. Parametr wytrzymałościowy materiału kompozytowego, jakim jest średnia wartość wydłużenia przy zerwaniu, wykazuje podobną tendencję i w kierunku wzdłużnym wynosi 190%, natomiast w kierunku poprzecznym 81%. Może to być spowodowane niehomogeniczną dystrybucją przestrzenną ugrupowań łańcuchów polimerowych wytworzonych z granulatów powstałych z różnych jakościowo kawałków folii pochodzącej z recyklingu, charakteryzujących się tym samym różnymi własnościami materiału w mikroobszarach. Na strukturę folii mogą wpływać także w różnym zakresie kolejne operacje technologiczne, w tym procesy recyklingu i dekontaminacji tworzywa (w szczególności kombinacje wartości parametrów w odniesieniu do każdego procesu indywidualnie). Różnice we własnościach mogą wynikać także z orientacji łańcuchów polimerowych, występującej już podczas przepływu stopionego tworzywa w kanałach głowicy. W wyniku występowania gradientów prędkości przepływu materiału podczas formowania rękawa następuje orientowanie łańcuchów makrocząsteczek polimerowych oraz przedłużenie czasu relaksacji wskutek obniżenia temperatury tworzywa w dyszy głowicy. Wtedy też następuje ukierunkowane formowanie częściowo krystalicznej struktury nadcząsteczkowej folii, co pośrednio może wpływać na jej końcowe właściwości.



Rys. 4.67. Przekrój poprzeczny folii wytworzonej z porecyklingowego polietylenu RLDPE o zawartości 20% mas. sfunkcjonalizowanego napełniacza, uzyskanego na bazie UPS-ów, wytworzonych ze spalania biomasy leśnej (SEM)

Fig. 4.67. Cross-section of a foil made of post-recycling polyethylene RLDPE with a content of 20 wt.% functionalized filler obtained on the basis of combustion by-products produced from the combustion of forest biomass (SEM)



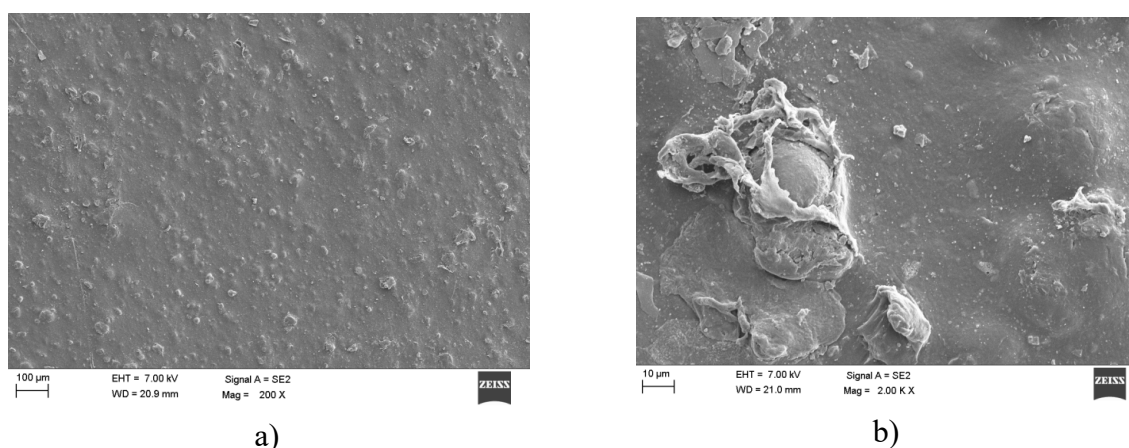
Rys. 4.68. a) i b) Przekrój poprzeczny folii wytworzonej z porecyklingowego polietylenu RLDPE o zawartości 20% mas. sfunkcjonalizowanego napełniacza na bazie UPS-ów, wytworzonych ze spalania biomasy leśnej (SEM)

Fig. 4.68. a) and b) Cross-section of a film made of post-recycling RLDPE polyethylene with a content of 20 wt.% functionalized filler based on combustion by-products produced from the combustion of forest biomass (SEM)

Obserwacje próbek kompozytowych folii wytworzonych z recyklatu RLDPE, prowadzone przy wykorzystaniu elektronowego mikroskopu skaningowego (rys. 4.67-4.69), wykazały także równomierny i homogeniczny rozkład cząstek napełniacza w osnowie RLDPE, co prezentują obrazy mikroskopowe powierzchni próbek. Folia niestety nie uzyskała w miarę jednolitej struktury, ze względów technologicznych trzeba było zmniejszyć o około 10% szybkość przesuwu materiału w trakcie rozdmuchu, co powodowało zwiększenie jego średniej grubości. Podczas analizy obszarów podczas obserwacji mikroskopowych (SEM) widać także znaczne lokalne gradienty w grubości folii, która zmienia się od 90 do 130 μm

(rys. 4.67 i rys. 4.68). Obserwacje SEM uwidaczniają wewnętrzne, trójwymiarowe nieciągłości strukturalne, a także wiele innych wad struktury. Cząstki poddane procesowi propagacji adhezji, tzw. silanizacji, wykazują z reguły poprawną adhezję do osnowy polimerowej (rys. 16a i b). Przez zwiększenie grubości folii udało się uniknąć występowania dziur w rękawie rozdmuchiwanej folii. Nieprawidłowości oraz wady strukturalne mogą wynikać z zawartości w RLDPE wtrąceń i zanieczyszczeń występujących w materiale porecyklingowym, co uwidaczniają obce wtrącenia przedstawione na rys. 15b i 16b.

Przeprowadzone w skali przemysłowej badania wykonane dla wszystkich udziałów masowych wypełniacza UPS w strukturze materiału kompozytowego zakończyły się sukcesem zarówno w odniesieniu do materiałów wykonanych w technologii rozdmuchu folii na podstawie granulatu na bazie LDPE, jak i w odniesieniu do regranulatu na bazie RLDPE.



Rys. 4.69. Struktura powierzchni kompozytowej folii wytworzonej z porecyklingowego polietylenu RLDPE o zawartości 20% mas. sfunkcjonalizowanego napełniacza na bazie UPS-ów, wytworzonych ze spalania biomasy leśnej (SEM)

Fig. 4.69. Surface structure of a composite foil made of post-recycling RLDPE polyethylene with a content of 20 wt.% functionalized filler based on combustion by-products produced from the combustion of forest biomass (SEM)

4.8.6. Podsumowanie

Na podstawie analizy danych uzyskanych w trakcie projektu UPS-Plus, zarówno w skali laboratoryjnej, jak i przemysłowej, opracowano a następnie zweryfikowano jako proof of concept koncepcję technologiczną reprezentującą w szczególności oryginalną metodykę wykorzystania produktów odpadowych (popiołów) pochodzących z procesów spalania stałych paliw, m.in. opartych na biomasie jako technologiczną alternatywę dla powszechnie stosowanych napełniaczy. Pozytywnie zweryfikowano opracowane w projekcie UPS-Plus, wytworzone lub pozyskane, ewentualnie zmodyfikowane fizykochemicznie i zastosowane materiały jako wypełniacze tworzyw polimerowych, co umożliwia wytwarzanie materiałów kompozytowych o regulowanych w sposób kontrolowany właściwościach względem pożądanych parametrów eksploatacyjnych.

Uzyskane podczas prób technologicznych w skali przemysłowej wyniki ostatecznie potwierdziły i pozytywnie, obiektywnie zweryfikowały słuszność zasadniczych koncepcji i całości systematycznych, wieloetapowych prac badawczych prowadzonego projektu UPS-Plus. Udało się uzyskać potwierdzenie słuszności (i jej obiektywne poparcie jakościowe i ilościowe przez otrzymane wartości parametrów i wskaźników procesowych) zastąpienia dotychczas używanych materiałów alternatywnymi materiałami UPS, wytwarzanymi w procesach spalania energetycznego paliw stałych – odnawialnych (biomasa leśna) i nieodnawialnych (węgiel brunatny), ewentualnie dodatkowo modyfikowanymi w racjonalny i ukierunkowany. Nowo opracowane materiały kompozytowe zawierające modyfikowane popioły – produkty uboczne otrzymywane na rzeczywistych układach technologicznych spalania – zostały przeanalizowane pod kątem ich zasadniczych właściwości, a następnie porównane z analogicznymi materiałami, wytwarzanymi klasycznymi technologiami, w których wypełniaczami były powszechnie stosowane technologicznie substancje chemiczne.

Badania w skali przemysłowej potwierdziły możliwość wykorzystania stałych ubocznych produktów spalania w postaci popiołów o różnej charakterystyce fizykochemicznej i rozkładzie wielkości (dodatkowo możliwa jest dalsza racjonalna i ukierunkowana modyfikacja „na żądanie” przez zastosowanie odpowiednich sekwencji i kombinacji parametrów w odniesieniu do czynników chemicznych i racjonalnie dobrane pod względem wartości parametrów operacje mechaniczne i fizyczne).

Niniejsza publikacja potwierdza, że w projekcie pozytywnie zweryfikowano przydatność powszechnie stosowanych ubocznych produktów spalania uzyskanych z reprezentatywnych surowców energetycznych – węgla brunatnego, biomasy drzewnej. Zaprezentowane podejście może, przynajmniej częściowo, rozwiązać problem ochrony środowiska naturalnego związany ze składowaniem i koniecznością stosowania na coraz większą skalę alternatywnych metod unieszkodliwiania takich popiołów. Może także wpłynąć na cenę otrzymywanych kompozytów, co bezpośrednio determinuje ich pozycję ekonomiczną na światowym rynku materiałów, a to decyduje o powszechności ich użycia i skali potencjalnych zastosowań docelowych. Uzyskane w tym zakresie wyniki projektu stanowią cenną bazę danych, na podstawie której będzie można racjonalnie, jako poparte doświadczeniem technologicznym, dobrać odpowiednią(e) kombinację(e) parametrów popiołu oraz warunki (jako wartości kombinacji parametrów) i potencjalnie rekomendowane kierunki ich ewentualnych dalszych modyfikacji chemicznych i fizycznych, w celu uzyskania pożądanego na rynku materiału/ów kompozytowych, zwłaszcza regranulatów na bazie PE, folii porecyklingowych produkowanych z uwzględnieniem obowiązujących w przyszłości kryteriów GOZ.

Bibliografia

1. Galos K., Uliasz-Bocheńczyk A.: Źródła i użytkowanie popiołów lotnych ze spalania węgla w Polsce., *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, Tom 21, Zeszyt 1, 2005.
2. PN-EN 196 Metody badania cementu.
3. PN-EN 450 Popiół lotny do betonu.
4. Hycnar J.: Stan i perspektywy stosowania za granicą popiołów z elektrowni do produkcji wyrobów ceramicznych i silikatowych. *Ceramika Budowlana*, nr 2, 1985.
5. Kurdowski W.: *Chemia cementu*. PWN, Warszawa 1990.
6. Fulczyk T., Głowacki E.: Problemy eksploatacyjne elektrofiltrów i instalacji odsiarczania spalin związane ze współspalaniem biomasy. *Energetyka* (6), 2010.
7. Ściążko M., Zuwała J., Pronobis M.: Zalety i wady współspalania biomasy w kotłach energetycznych na tle doświadczeń eksploatacyjnych pierwszego roku współspalania biomasy na skalę przemysłową, *Energetyka*, 2006.
8. Baran T.: Nowa jakość popiołów krzemionkowych do cementu i betonu, *Prace Instytutu Szkła, Ceramiki Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych*, nr 4, 2009.
9. PN-EN 206-1:2003 „Beton. Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność”.
10. Sim J., Kang Y., Kim B.J., Park Y.H., Lee Y.C.: Preparation of Fly Ash/Epoxy Composites and Its Effects on Mechanical Properties. *Polymers (Basel)*, 2020, 12, 79. <https://doi.org/10.3390/polym12010079>.
11. Khoshnoud P., Abu-Zahra N.: The effect of particle size of fly ash (FA) on the interfacial interaction and performance of PVC/FA composites. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2019, 25, 134-43. <https://doi.org/10.1002/vnl.21633>.
12. ISO 13320:2020 Particle size analysis — Laser diffraction methods. n.d.
13. Wejkowski R., Kalisz S., Garbacz P., Maj I.: Combined NO_x and NH₃ Slip Reduction in a Stoker Boiler Equipped with the Hybrid SNCR + SCR System FJBS+. *Energies (Basel)*, 2021, 14, 8599. <https://doi.org/10.3390/en14248599>.
14. Mazur M., Janda T., Żukowski W.: Chemical and thermal methods for removing ammonia from fly ashes. *Czasopismo Techniczne*, 2017, 6. <https://doi.org/10.4467/2353737XCT.17.085.6561>.
15. Tian X., Rao F., Li C., Ge W., Lara N.O., Song S., et al.: Solidification of municipal solid waste incineration fly ash and immobilization of heavy metals using waste glass in alkaline activation system. *Chemosphere*, 2021, 283, 131240. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131240>.
16. Miyata Y.: Biodegradable Plastics. *Plast. WASTE Recycl. Environ. Impact, Soc. Issues, Prev. Solut.*, vol. 68, 2020, p. 1318-20. <https://doi.org/10.1271/nogeikagaku1924.68.1318>.

17. Eurostat. Municipal waste statistics - Municipal waste landfilled, incinerated, recycled and composted, EU, 1995-2020. 2021.
18. European Environment Agency. Sources and emissions of air pollutants in Europe. 2021.
19. Alloway B.: Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and Their Bioavailability. 1995. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7>.
20. Xu D., Huang Y., Jin X., Sun T.: Synergistic Treatment of Heavy Metals in Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash with Geopolymer and Chemical Stabilizers. *Process Saf Environ Prot*, 2022, 160, 763-74. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.02.052>.
21. Yui K., Kuramochi H., Osako M.: Measurement and modeling of heavy metal behaviors during the incineration of RDF in a pilot-scale kiln incinerator-Part 1: Modeling using multizonal thermodynamic equilibrium calculation. *Process Saf Environ Prot*, 2021, 150, 373-84. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.04.023>.
22. Yu Z., Liu W., Peng Z., Zhang L., Bu S., Xu W., et al.: Experimental study on the stabilization of heavy metals in fly ash from municipal solid waste incineration by N-30 alkaline silica sol. *Process Saf Environ Prot*, 2021, 148, 1367-76. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.03.013>.
23. Sobieraj J., Gadek W., Jagodzinska K., Kalisz S.: Investigations of optimal additive dose for Cl-rich biomasses. *Renew Energy*, 2021, 163, 2008-17. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.10.061>.
24. Wang S.J., He P.J., Shao L.M., Zhang H.: Multifunctional effect of Al₂O₃, SiO₂ and CaO on the volatilization of PbO and PbCl₂ during waste thermal treatment. *Chemosphere*, 2016, 161, 242-50. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.020>.
25. Chun P., Hall M.J.: Sorbents for the removal of airborne heavy metals from incinerator effluent. *Waste Manag*, 1994, 14, 671-6. [https://doi.org/10.1016/0956-053X\(94\)90053-1](https://doi.org/10.1016/0956-053X(94)90053-1).
26. Chaikum N.: Inorganic intercalation complexes of halloysite: An infrared study. *J Sci Soc Thailand*, 1977, 3, 189-200.
27. Joussein E., Petit S., Churchman J., Theng B., Righi D., Delvaux B.: Halloysite clay minerals – a review. *Clay Miner*, 2005, 40, 383-426. <https://doi.org/10.1180/0009855054040180>.
28. Krause H.H.: High Temperature Corrosion Problems in Waste Incineration Systems. *J Mater Energy Syst*, 1985, 7, 322-32. <https://doi.org/10.1007/BF02833571>.
29. Chuai X., Xiao R., Chang L., Wang J., Yong H., Jiang R., et al.: Fate and emission behavior of heavy metals during hazardous chemical waste incineration. *J Hazard Mater* 2022, 431, 128656. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128656>.
30. Yui K., Kuramochi H., Osako M.: Measurement and modeling of heavy metal behaviors during the incineration of RDF in a pilot-scale kiln incinerator-Part 2:

- Incineration test. *Process Saf Environ Prot* 2022, 159, 899-910. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.01.022>.
31. Luo J.Z., Shen B.X., Shi Q.Q.: A review on the migration and transformation of heavy metals influence by alkali/alkaline earth metals during combustion. *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal Fuel Chem Technol* 2020, 48, 1318-26. [https://doi.org/10.1016/s1872-5813\(20\)30088-8](https://doi.org/10.1016/s1872-5813(20)30088-8).
 32. EN 12457-4:2002 – Characterisation of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges – Part 4: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 10 mm (without or with 2002).
 33. Tiwari M.K., Bajpai S., Dewangan U.K., Tamrakar R.K.: Suitability of leaching tests methods for fly ash and slag: A review. *J Radiat Res Appl Sci*, 2015, 8, 523-37. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.06.003>.
 34. Çoruh S., Elevli S., Ergun O.N., Demir G.: Assesment of leaching characteristics of heavy metals from industrial leach waste. *Int J Miner Process*, 2013, 165-71. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.06.005>.
 35. 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, 854-68. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.06.162>.
 36. Hu H., Xu Z., Liu H., Chen D., Li A., Yao H., et al.: Mechanism of chromium oxidation by alkali and alkaline earth metals during municipal solid waste incineration. *Proc Combust Inst*, 2015, 35, 2397-403. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2014.08.029>.
 37. Jiang T., Wen J., Zhou M., Xue X.: Phase evolutions, microstructure and reaction mechanism during calcification roasting of high chromium vanadium slag. *J Alloys Compd*, 2018, 742, 402-12. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.201>.
 38. Rada Unii Europejskiej. 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) 2003.
 39. Sørum L., Frandsen 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, 2273-83. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00178-9](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00178-9).
 40. Sørum L., Frandsen F.J., Hustad J.E.: On the fate of heavy metals in municipal solid waste combustion. Part II. From furnace to filter. *Fuel*, 2004, 83, 1703-10. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.03.002>.
 41. Verholst D., Buekens A., Spencer P.J., Eriksson G.: Thermodynamic behavior of metal chlorides and sulfates under the conditions of incineration furnaces. *Environ Sci Technol*, 1995, 30, 50-6. <https://doi.org/10.1021/es940780+>.
 42. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego I Rady 200/53/WE z dnia 18 września 2000 r. w sprawie pojazdów wycofanych z eksploatacji.

43. Taylor R., Ray R., Chapman C.: Advanced thermal treatment of auto shredder residue and refuse derived fuel. *Fuel*, 2013, 106, 401-409.
44. 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.
45. 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.
46. 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.
47. 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.
48. 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.
49. Péra J., Ambroise J., Chabannet M.: Valorization of automotive shredder residue in building materials. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34.4, 557-562.
50. Wnorowska J.: Badania wybranych właściwości paliw w celu wypełnienia założeń gospodarki obiegu zamkniętego. *Praca doktorska*, 2023, Politechnika Śląska.
51. Wnorowska J., Sakiewicz P., Piotrowski K., Kalisz S.: Immobilizacja metali ciężkich w kierunku eliminacji barier środowiskowych dla ponownego wykorzystania popiołów pochodzących ze spalania ASR zgodnie z zasadami Gospodarki o Obiegu Zamkniętym. 14th International Conference on Boiler Technology ICBT, October 25-28, 2022, Szczyrk, Poland.
52. ASTM D 6234- Standard Method for Shake Extraction of Mining Waste by the SPLP.
53. SPLP - Synthetic Precipitation Leaching Procedure.
54. TCLP - Toxicity Characteristic Leaching Procedure.
55. DRET - Dredge Elutriate Test.
56. SET - Standard Elutriate Test.
57. NEN 7341 - Availability Test.
58. EN 12457/1-4 - Compliance Test for Granular Waste Materials and Sludges.
59. ASTM D 4793 - Standard Test Method for Sequential Batch Extraction of Waste with Water.
60. ASTM D 5744 - Standard Test Method for Accelerated Weathering of Solid Material Using a Modified Humidity Cell.
61. SBLT - Sequential Batch Leachate Test.
62. NEN 7345 - Tank Leach Test.

63. ASTM D 4874 - Standard Test Method for Leaching Solid Waste in a Column Apparatus.
64. PCLT - Pancake Column Leachate Testing.
65. NEN 7343 - Column Test.
66. prEN 14405 - Upflow percolation test.
67. Dz.U. 2015 poz. 1277 - Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach.
68. 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)
69. Sakiewicz P., Lutyński M., Sobieraj J., Piotrowski K., Miccio F., Kalisz S.: Adsorption of CO₂ on in situ functionalized straw burning ashes – an innovative, circular economy-based concept for limitation of industrial-scale greenhouse gas emission. *Energies*. 2022;15:1-28. DOI:10.3390/en15041352.
70. Sakiewicz P., Piotrowski K., Rajca M., Maj I., Kalisz S., Ober J., Karwot J., Pagilla K.R.: Innovative Technological Approach for the Cyclic Nutrients Adsorption by Post-Digestion Sewage Sludge-Based Ash Co-Formed with Some Nanostructural Additives under a Circular Economy Framework. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022, 19, 11119. <https://doi.org/10.3390/ijerph191711119>.
71. Brodny J., Tutak M., Bindzár P.: Assessing the Level of Renewable Energy Development in the European Union Member States. A 10-Year Perspective. *Energies*, 2021, 14, 3765. <https://doi.org/10.3390/en14133765>.
72. Jonek-Kowalska I., Wolniak R.: Sharing Economies' Initiatives in Municipal Authorities' Perspective: Research Evidence from Poland in the Context of Smart Cities' Development. *Sustainability*, 2022, 14, 2064. <https://doi.org/10.3390/su14042064>.
73. Chudziński P., Cyfert S., Dyduch W., Zastempowski M.: Key survival factors in water supply companies: Some lessons from Poland. *J. Water Supply: Res. Technol.-Aqua*, 2021, 70, 89-98. <https://doi.org/10.2166/aqua.2020.067>.
74. Sakiewicz P., Piotrowski K., Ober J., Karwot J.: Innovative artificial neural network approach for integrated biogas – Wastewater treatment system modelling: Effect of plant operating parameters on process intensification. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2020, 124, 109784. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109784>.
75. Wzorek M.: Evaluating the potential for combustion of biofuels in grate furnaces. *Energies*, 2020, 13, 1951. <https://doi.org/10.3390/en13081951>.
76. Rong H., Wang T., Zhou M., Wang H., Hou H., Xue Y.: Combustion characteristics and slagging during co-combustion of rice husk and sewage sludge blend. *Energies*, 2017, 10, 438. <https://doi.org/10.3390/en10040438>.

77. Wang L., Skjevraak G., Hustad J.E., Grønli M.G.: Sintering characteristics of sewage sludge ashes at elevated temperatures. *Fuel Process. Technol.*, 2012, 96, 88-97. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.12.022>.
78. Alipour Y., Talus A., Henderson P., Norling R.: The effect of co-firing sewage sludge with used wood on the corrosion of an FeCrAl alloy and a nickel-based alloy in the furnace region. *Fuel Process. Technol.*, 2015, 138, 805-813. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.07.014>.
79. Kalisz S., Ciukaj S., Mroczek K., Tymoszek M., Wejkowski R., Pronobis M., Kubiczek H.: Full-scale study on halloysite fireside additive in 230 t/h pulverized coal utility boiler. *Energy*, 2015, 92, 33. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.03.062>.
80. Mroczek K., Kalisz S., Pronobis M., Sołtys J.: The effect of halloysite additive on operation of boilers firing agricultural biomass. *Fuel Process. Technol.*, 2011, 92, 845. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.11.020>.
81. Oladejo J., Shi K., Luo X., Yang G., Wu T.: A review of sludge-to-energy recovery methods. *Energies*, 2019, 12, 60. <https://doi.org/10.3390/en12010060>.
82. Jang H.N., Kim J.H., Back S.K., Sung J.H., Yoo H.M., Choi H.S., Seo Y.C.: Combustion characteristics of waste sludge at air and oxy-fuel combustion conditions in a circulating fluidized bed reactor. *Fuel*, 2016, 170, 92-99. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.12.033>.
83. Sung J.H., Back S.K., Jeong B.M., Kim J.H., Choi H.S., Jang H.N., Seo Y.C.: Oxy-fuel co-combustion of sewage sludge and wood pellets with flue gas recirculation in a circulating fluidized bed. *Fuel Process. Technol.*, 2018, 172, 79-85. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.12.005>.
84. Vamvuka D., Alexandrakis S., Galetakis M.: Combustion performance of sludge from a wastewater treatment plant in fluidized bed. Factorial modeling and optimization of emissions. *Front. Energy Res.*, 2019, 7, 43. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00043>.
85. Nadziakiewicz J., Koziół M.: Co-combustion of sludge with coal. *Appl. Energy*, 2003, 75, 239-248. [https://doi.org/10.1016/S0306-2619\(03\)00037-0](https://doi.org/10.1016/S0306-2619(03)00037-0).
86. Koziół J., Koziół M.: Determining operating characteristics of co-firing processes in grate furnaces. *Fuel*, 2019, 258, 116164. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116164>.
87. Zabielska-Adamska K.: Sewage sludge bottom ash characteristics and potential application in road embankment. *Sustainability*, 2020, 12, 39. <https://doi.org/10.3390/su12010039>.
88. Lynn C.J., Dhir R.K., Ghataora G.S., West R.P.: Sewage sludge ash characteristics and potential for use in concrete, *Construction and Building Materials* 2015, 98, 767-779. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.122>.
89. Ottosen L.M., Thornberg D., Cohen Y., Stiernström S.: Utilization of acid-washed sewage sludge ash as sand or cement replacement in concrete. *Resour. Conserv. Recycl.*, 2022, 176, 105943. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105943>.

90. Gu C., Ji Y., Yao J., Yang Y., Liu J., Ni T., Zhou H., Tong Y., Zhang X.: Feasibility of recycling sewage sludge ash in ultra-high performance concrete: Volume deformation, microstructure and ecological evaluation. *Constr. Build. Mater.*, 2022, 318, 125823. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125823>.
91. Rutkowska G., Wichowski P., Franus M., Mendryk M., Fronczyk J.: Modification of ordinary concrete using fly ash from combustion of municipal sewage sludge. *Materials*, 2020, 13, 487. <https://doi.org/10.3390/ma13020487>.
92. Li H., Zhang J., Cao Y., Wang Y., Li F., Liu C., Song Y., Hu J.: Capture of elemental mercury from flue gas over a magnetic and sulfur-resistant sorbent prepared from Fe-containing sewage sludge activated with sulfuric acid. *Fuel*, 2021, 300, 120938. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120938>.
93. Gil-Lalaguna N., Sánchez J.L., Murillo M.B., Gea G.: Use of sewage sludge combustion ash and gasification ash for high-temperature desulphurization of different gas streams. *Fuel*, 2015, 141, 99-108. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.036>.
94. Aguilera P.G., Gutiérrez Ortiz F.J.: High performance regenerative adsorption of hydrogen sulfide from biogas on thermally-treated sewage-sludge. *Fuel Process. Technol.*, 2016, 145, 148-156. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.01.036>.
95. Kalak T., Marciszewicz K., Piepiórka-Stepuk J.: Highly effective adsorption process of Ni(II) ions with the use of sewage sludge fly ash generated by circulating fluidized bed combustion (CFBC) technology. *Materials*, 2021, 14, 3106. <https://doi.org/10.3390/ma14113106>.
96. Fan J., Li Y., Yu H., Li Y., Yuan Q., Xiao H., Li F., Pan B.: Using sewage sludge with high ash content for biochar production and Cu(II) sorption. *Sci. Total Environ.*, 2020, 713, 136663. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136663>.
97. Shaheen S.M., Tsadilas C.D.: Influence of fly ash and sewage sludge application on cadmium and lead sorption by an acidic alfisol. *Pedosphere*, 2010, 20, 436-445. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(10\)60033-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(10)60033-1).
98. Shao H., Wei Y., Wei C., Zhang F., Li F.: Insight into cesium immobilization in contaminated soil amended with biochar, incinerated sewage sludge ash and zeolite. *Environ. Technol. Innov.*, 2021, 23, 101587. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101587>.
99. Smol M., Adam C., Kugler S.A.: Thermochemical treatment of sewage sludge ash (SSA) – Potential and perspective in Poland. *Energies*, 2020, 13, 5461. <https://doi.org/10.3390/en13205461>.
100. Miles T., Miles T., Baxter L., Bryers R., Jenkins B., Oden L.: Boiler deposits from firing biomass fuels. *Biomass Bioenerg.*, 1996, 10, 125. [https://doi.org/10.1016/0961-9534\(95\)00067-4](https://doi.org/10.1016/0961-9534(95)00067-4).
101. Nutalapati D., Gupta R., Moghtaderi B., Wall T.: Assessing slagging and fouling during biomass combustion: A thermodynamic approach allowing for alkali/ash reactions. *Fuel Process. Technol.*, 2007, 88, 1044. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.06.022>.

102. Maj I., Kalisz S., Ciukaj S.: Properties of Animal-Origin Ash – A Valuable Material for Circular Economy. *Energies*, 2022, 15, 1274. <https://doi.org/10.3390/en15041274>.
103. Niu Y., Tan H., Hui S.: Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2016, 52, 1-61. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2015.09.003>.
104. Plaza P., Maier J., Maj I., Gądek W., Kalisz S.: Potassium and Chlorine Distributions in High Temperature Halloysite Formed Deposits. *E3S Web Conf.*, 2019, 82, 01011. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20198201011>.
105. Aksielrud G.A., Łysianski W.M.: *Ekstrakcja w Układzie Ciało Stałe – Ciecz*, WNT, Warszawa 1978.
106. Rangabhashiyam S., dos Santos Lins P.V., de Magalhães Oliveira L.M.T., Sepolveda P., Ighalo J.O., Rajapaksha A.U., Meili L.: Sewage sludge-derived biochar for the adsorptive removal of wastewater pollutants: A critical review. *Environ. Pollut.*, 2022, 293, 118581. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118581>.
107. Yin Q., Liu M., Ren H.: Biochar produced from the co-pyrolysis of sewage sludge and walnut shell for ammonium and phosphate adsorption from water. *J. Environ. Manag.*, 2019, 249, 109410. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109410>.
108. Yang Q., Wang X., Luo W., Sun J., Xu Q., Chen F., Zhao J., Wang S., Yao F., Wang D., Li X., Zeng G.: Effectiveness and mechanisms of phosphate adsorption on iron-modified biochars derived from waste activated sludge. *Bioresour. Technol.*, 2018, 247, 537-544. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.136>.
109. Yao S., Wang M., Liu J., Tang S., Chen H., Guo T., Yang G., Chen Y.: Removal of phosphate from aqueous solution by sewage sludge-based activated carbon loaded with pyrolusite. *J. Water Reuse Desalination*, 2018, 8, 192-201. <https://doi.org/10.2166/wrd.2017.054>.
110. Sakiewicz P., Piotrowski K., Kalisz S.: Neural network prediction of parameters of biomass ashes, reused within the circular economy frame. *Renew. Energy*, 2020, 162, 743-753. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.08.088>.
111. Sakiewicz P., Piotrowski K., Boryń D., Kruk M., Mścichecka J., Korus I., Barbusiński K.: Use of the halloysite sorbent for the removal of the synthetic azo dyes Acid Red 27 and Reactive Black 5 from aqueous solutions. *Przem. Chem.*, 2020, 99, 1142. <https://doi.org/10.15199/62.2020.8.5>.
112. KOM, Komunikat komisji do parlamentu europejskiego, rady, europejskiego komitetu ekonomiczno-społecznego i komitetu regionów. Plan działania na rzecz zasobooszczędnej Europy, 2011.
113. KOM, Komunikat komisji do parlamentu europejskiego, rady, europejskiego komitetu ekonomiczno-społecznego i komitetu regionów. Ku gospodarce o obiegu zamkniętym: program “zero odpadów” dla Europy, 2014.

114. Sooksaen P., Sudyod N., Thongtha N., Simsomboonphol R.: Fabrication of lightweight foam glasses for thermal insulation applications. *Materials Today: Proceedings*, vol. 17, 2019, p. 1823-1830.
115. König J., Petersen R.R., Yue Y.: Influence of the glass particle size on the foaming process and physical characteristics of foam glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 447, 2016, p. 190-197.
116. Zawada A., Przerada I., Lubas G.: Szkło piankowe otrzymane na bazie popiołów lotnych ze spalania biomasy. *Szkło i Ceramika*, no. (1), vol. 68, 2017, p. 15-18.
117. Kowalenko W., Mojsiejenko J., Roszak W.: *Sztuczne kruszywa lekkie*. Arkady, Warszawa 1972.
118. Pampuch R.: *Współczesne materiały ceramiczne*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 2005.
119. Wyroby do izolacji cieplnej w budownictwie. Wyroby ze szkła piankowego (CG) produkowane fabrycznie. *Specyfikacja*, PN-EN 13167+A1.
120. Uzarowicz L., Zagorski Z.: Mineralogy and chemical composition of technogenic soils (Technosols) developed from fly ash and bottom ash. *Soil Science Annual*, no. (2), vol. 66, 2015, p. 82-91.
121. Łączny J.: *Niekonwencjonalne metody wykorzystania popiołów lotnych*. Główny Instytut Górnictwa, Katowice 2002.
122. Temuujin J., Surenjav E., Ruescher C.H., Vahlbruch J.: Processing and uses of fly ash addressing radioactivity. *Chemosphere*, vol. 216, 2019, p. 866-882.
123. Mirowski T., Mokrzycki E., Uliasz-Bocheńczyk A.: *Energetyczne wykorzystanie biomasy*. Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, Kraków 2018.
124. Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G.: An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, no. (5), vol. 89, 2010, p. 913-933.
125. Towler M.R., Stanton K.T., Mooney P., Hill R.G., Moreno N., Querol X.: Modelling of the glass phase in fly ashes using network connectivity theory. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 77, 2002, p. 240-245.
126. Ostrowski M., Gawlicki M.: Aktywność wapiennych popiołów lotnych z Elektrowni "Bełchatów" jako składnika cementów powszechnego użytku. *Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych*, no. (11), vol. 5, 2015, p. 66-75.
127. Kuchar S.: Popiół lotny w cemencie – rola fazy amorficznej. *Budownictwo, Technologie, Architektura*, vol. 3, 2014, p. 64-67.
128. Song H., Chai C., Zhao Z., Wei L., Wu H., Cheng F.: Experimental study on foam glass prepared by hydrothermal hot pressing-calcination technique using waste glass and fly ash. *Ceramics International*, vol. 47, 2021, p. 28603-28613.
129. da Silva Fernandes F.A., Arcaro S., Tochtrop Junior E.F., Valdés Serra J.C., Bergmann C.P.: Glass foams produced from soda-lime glass waste and rice husk ash

- applied as partial substitutes for concrete aggregates. *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 128, 2019, p. 77-84.
130. Zhu M., Ji R., Li Z., Wang H., Liu L.L., Zhang Z.: Preparation of glass ceramic foams for thermal insulation applications from coal fly ash and waste glass. *Construction and Building Materials*, vol. 112, 2016, p. 398-405.
 131. Fernandes H.R., Gaddam A., Tulyaganov D.U., Ferreira J.M.F.: Design and synthesis of foam glasses from recycled materials. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, no. (1), vol. 17, 2020, p. 64-74.
 132. Bai J., Yang X., Xu S., Jing W., Yang J.: Preparation of foam glass from waste glass and fly ash. *Materials Letters*, vol. 136, 2014, p. 52-54.
 133. Chakartnarodom P., Ineure P.: Foam glass development using glass cullet and fly ash or rice husk ash as the raw materials. *Key Engineering Materials*, vol. 608, 2014, p. 73-78.
 134. Lazău I., Vancea C.: Foam glass as an alternative for glass wastes recycling. *Romanian Journal of Materials*, no. (3), vol. 42, 2012, p. 270-275.
 135. Wang H., Chen Z., Ji R., Liu L., Wang X.: Integrated utilization of high alumina fly ash for synthesis of foam glass ceramic. *Ceramics International*, no. (12), vol. 44, 2018, p. 13681-13688.
 136. Jiang T., Liu S., AlMutawa F., Tanner J.E., Tan G.: Comprehensive reuse of pyrolysis chars from coals for fabrication of highly insulating building materials. *Journal of Cleaner Production*, vol. 222, 2019, p. 424-435.
 137. Li J., Zhuang X., Monfort E., Querol X., Llaudis A.S., Font O., Moreno N., Ten F.J.G., Izquierdo M.: Utilization of coal fly ash from a Chinese power plant for manufacturing highly insulating foam glass: Implications of physical, mechanical properties and environmental features. *Construction and Building Materials*, vol. 175, 2018, p. 64-76.
 138. Bossert J., Fidancevska E., Mangutova B., Panova B., Milosevski D., Milosevski M.: Liquid phase sintering of dense and porous glass-ceramics from coal fly-ash and waste glass. *Science of Sintering*, vol. 36, 2004, p. 87-92.
 139. Savvilotidou V., Kritikaki A., Stratakis A., Komnitsas K., Gidaracos E.: Energy efficient production of glass-ceramics using photovoltaic (P/V) glass and lignite fly ash. *Waste Management*, vol. 90, 2019, p. 46-58.
 140. Yio M.H.N., Xiao Y., Ji R., Russell M., Cheeseman C.: Production of foamed glass-ceramics using furnace bottom ash and glass. *Ceramics International*, vol. 47, 2021, p. 8697-8706.
 141. Fernandes H.R., Tulyaganov D.U., Ferreira J.M.F.: Preparation and characterization of foams from sheet glass and fly ash using carbonates as foaming agents. *Ceramics International*, no. (1), vol. 35, 2009, p. 229-235.
 142. Tang B., Lin J., Qian S., Wang J., Zhang S.: Preparation of glass-ceramic foams from the municipal solid waste slag produced by plasma gasification process. *Materials Letters*, vol. 128, 2014, p. 68-70.

143. Chen B., Wang K., Chen X., Lu A.: Study of foam glass with high content of fly ash using calcium carbonate as foaming agent. *Materials Letters*, vol. 79, 2012, p. 263-265.
144. Ge X., Zhou M., Wang H., Chen L., Li X., Chen X.: Effects of flux components on the properties and pore structure of ceramic foams produced from coal bottom ash. *Ceramics International*, vol. 45, 2019, p. 12528-12534.
145. Qin Z., Li G., Tian Y., Ma Y., Shen P.: Numerical simulation of thermal conductivity of foam glass based on the steady-state method. *Materials*, no. (12), vol. 54, 2018.
146. Chen B., Luo Z., Lu A.: Preparation of sintered foam glass with high fly ash content. *Materials Letters*, vol. 65, 2011, p. 3555-3558.
147. Aineto M., Acosta A., Rincón J. M., Romero M.: Thermal expansion of slag and fly ash from coal gasification in IGCC power plant. *Fuel*, vol. 85, 2006, p. 2352-2358.
148. Liu B., Yang Q. W., Zhang S.G.: Integrated utilization of municipal solid waste incineration fly ash and bottom ash for preparation of foam glass-ceramics. *Rare Metals*, no. (10), vol. 38, 2019, p. 914-921.
149. Baino F., Ferraris M.: Production and characterization of ceramic foams derived from vitrified bottom ashes. *Materials Letters*, vol. 236, 2019, p. 281-284.
150. Szkło w budownictwie. Podstawowe wyroby ze szkła sodowo-wapniowo-krzemianowego. Część 1: Definicje oraz ogólne właściwości fizyczne i mechaniczne., PN-EN 572-1:2012+A1:2016.
151. Fraszuk O.: Struktura i własności szkła spienionego z dodatkiem mineralnym. Politechnika Śląska, praca inżynierska, 2022.
152. Compound summary - calcite, National Library of Medicine. [Online] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/10112> [Accessed: 20-Jun-2022].
153. Compound summary - carbon dioxide, National Library of Medicine. [Online] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/280> [Accessed: 20-Jun-2022].
154. Compound summary - calcium hydroxide, National Library of Medicine. [Online] <http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:4eHLTQyNnjUJ:archiwum.cio.p.pl/zasoby/6nr377.pdf+&cd=16&hl=pl&ct=clnk&gl=pl&client=opera> [Accessed: 20-Jun-2022].
155. Compound summary - water, National Library of Medicine. [Online] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Water> [Accessed: 20-Jun-2022].
156. Kaczorowski M., Krzyńska A.: Konstrukcyjne materiały metalowe, ceramiczne i kompozytowe, wyd. 2 popr., Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2017.
157. Barrera C.S., Cornish K.: Fly ash as a potential filler for the rubber industry. Editor(s): Kamal K. Kar, *Handbook of Fly Ash*, Butterworth-Heinemann, 2022. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817686-3.00010-4>.

158. Barrera C.S., Cornish K.: High performance waste-derived filler/carbon black reinforced guayule natural rubber composites. *Ind. Crop. Prod.* 2016, 86, 132-142. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.021>.
159. Alkadasi N.A.N., Hundiwale D.G., Kapadi, U.R.: Effect of coupling agent on the mechanical properties of fly ash-filled poly-butadiene rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, 91. <https://doi.org/10.1002/app.13280>.
160. Alkadasi N.A.N., Sarwade B.D., Hundiwale D.G., Kapadi U.R.: Studies on the effect of titanate coupling agent (2.0%) on the mechanical properties of flyash-filled polybutadiene rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, 93. <https://doi.org/10.1002/app.20548>.
161. Ahmad A., Prayitno A.; Satoto R.: Morphology and mechanical properties of palm-based fly ash reinforced dynamically vulcanized natural rubber/polypropylene blends. *Procedia Chem* 2012, 4, 146-153. doi.org/10.1016/j.proche.2012.06.021.
162. Ramesan M.T.: Processing characteristics and mechanical and electrical properties of chlorinated styrene-butadiene rubber/fly ash composites. *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, 2015, 28. <https://doi.org/10.1177/0892705713505611>.
163. Orczykowski W., Bieliński D.M., Anyszka R., Pędzich Z.: Fly Ash from Lignite Combustion as a Filler for Rubber Mixes. Part I: Physical Valorization of Fly Ash. *Materials*, 2022, 15, 4869. <https://doi.org/10.3390/ma15144869>.
164. Ren X., Sancaktar E.: Use of fly ash as eco-friendly filler in synthetic rubber for tire applications. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 206, 374-382. [doi:10.1016/j.jclepro.2018.09.202](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.202).
165. Hussain Z., Lizhen G., Moeen M.: Treatment of Coal Fly Ash and Environmentally Friendly Use with Rubber in Cable Wires as Insulation Material. *Sustainability*, 2020, 12(12), 5218. doi.org/10.3390/su12125218.
166. Kuźnia M., Magiera A., Zygmunt-Kowalska B., Kaczorek-Chrobak K., Pielichowska K., Szatkowski P., Benko A., Ziabka M., Jerzak W.: Fly Ash as an Eco-Friendly Filler for Rigid Polyurethane Foams Modification. *Materials*, 2021, 14, 6604. <https://doi.org/10.3390/ma14216604>.
167. Intharapat P., Kongnoo A., Kateungngan K.: The potential of chicken eggshell waste as a bio-filler filled epoxidized natural rubber (ENR) composite and its properties. *J. Polym. Environ*, 2013, 21, 245-258. [10.1007/s10924-012-0475-9](https://doi.org/10.1007/s10924-012-0475-9).
168. Sroka J., Rybak A., Sekuła R., Filipczak P., Kozanecki M., Sitarz M.: Two-Step Procedure of Fly Ash Modification as an Alternative Method for Creation of Functional Composite. *J. Polym. Environ*, 2017, 25, 1342-1347.
169. Alkan C., Arslum M., Cici M., Kaya M., Aksoy M.: A study on the production of a new material from fly ash and polyethylene. *Resour Conserv Recy*, 1995, 13(3), 147-54.
170. Gu J., Wu G., Zhao X.: Preparation and properties of high damping fly ash/epoxy composites. *J Funct Mater*, 2007, 38(5), 764-6.

171. Kamal K.K.: Handbook of Fly Ash. Butterworth-Heinemann, 2022.
172. Willett J.L.: Mechanical properties of LDPE/granular starch composites. *J Appl Polym Sci*, 1994, 54, 1685-95.
173. Barrera C.S., Cornish K.: 25 – Fly ash as a potential filler for the rubber industry. Editor(s): Kamal K. Kar, Handbook of Fly Ash, Butterworth-Heinemann, 2022, 763-792.
174. Deepthi M.V., Sharma M., Sailaja R.R.N., Anantha P., Sampathkumaran P., Seetharamu S.: Mechanical and thermal characteristics of high density polyethylene-fly ash Cenospheres composites. *Materials and Design*, 31, 2010, 2051-2060.
175. Raport Fundacji AISBL – the Facts 2022, An analysis of European plastics production, demand and waste data, *Plastics EUROPE 2022*.
176. Raport Fundacji Plastics Europe AISBL “Tworzywa sztuczne w obiegu zamkniętym – analiza sytuacji w Europie”. Raport nt. gospodarki obiegu zamkniętego tworzyw sztucznych w Europie w 2020 r.
177. Brandrup J., Immergut E.H., Grulke E.A.: *Polymer Handbook*. Wiley & Sons, Inc., New York 2003.
178. Połowiński S.: *Chemia fizyczna polimerów*. Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2001.
179. Rabek J.F.: *Współczesna wiedza o polimerach*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008.
180. Żenkiewicz M.: *Tworzywa wielocząsteczkowe. Polimeryzacja – własności – badania*. Wydawnictwo Akademii Bydgoskiej im. Kazimierza Wielkiego, Bydgoszcz 2002.
181. Gruin I.: *Materiały polimerowe*. PWN, Warszawa 2003.
182. Szlezyngier W., Brzozowski Z.B.: *Tworzywa sztuczne: chemia, technologia wytwarzania, właściwości, przetwórstwo, zastosowanie. T. 2, Polimery specjalne i inżynierskie*. Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów 2012.
183. Mendes A.A., Cunha A.M., Bernardo C.A.: Study of the degradation mechanisms of polyethylene during reprocessing. *Polymer Degradation and Stability*, 96, 2011.
184. Frącz W.: Wpływ wielokrotnego przetwórstwa polimerów na parametry stanu tworzywa w formie wtryskowej. *Mechanika*, z. 84, 3/12, *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej*.
185. Michniewska K.: *Logistyka odzysku w opakowalnictwie*. DIFIN, 2013.
186. Zimniak J.: Recykling materiałowy folii termoplastycznych stosowanych w przemyśle opakowaniowym i rolno-spożywczym. *Inż. Ap. Chem.*, 2011, 50, 3.
187. Czarnecka-Komorowska D.: *Tendencje w recyklingu tworzyw sztucznych*. Politechnika Poznańska, Poznań 2010.
188. Czop M., Kozielska B.: Właściwości fizykochemiczne mieszanki odpadów z grupy poliolefin. *Archives of Waste Management and Environmental Protection*, ISSN 1733-4381, vol. 12, nr 1, 2010.

189. Wilczyński K.: Przetwórstwo tworzyw sztucznych. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2000.
190. Macko M.: Badania laboratoryjne rozdrabniania jednokrotnego recyklatów polimerowych. Uniwersytet Kazimierza Wielkiego, Logistyka 6, 2014.
191. Bauer W., Wustenberg D.: Fracture Behavior of Polypropylene under Dynamic Cutting and Shearing Actions in Granulators. Chemical Engineering & Technology, 11, 2002.
192. Hyla I.: Tworzywa sztuczne. Właściwości – przetwórstwo – zastosowanie. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2000.
193. Bakar M.: Właściwości mechaniczne polimerów. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2009.
194. Sim J., Kang Y., Kim B., Park Y., Lee Y.: Preparation of Fly Ash/Epoxy Composites and Its Effects on Mechanical Properties. Polymers, tom 12, p. 79, 2020.
195. Sakiewicz P., Piotrowski K. i Kalisz S.: Neural network prediction of parameters of biomass ashes, reused within the circular economy frame. Renewable Energy, tom 162, pp. 743-53, 2020.
196. Sikora R.: Przetwórstwo tworzyw polimerowych. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2006.
197. Witkowski K., Nowak P., Hyla T.: Nowe produkty na bazie popiołów lotnych – szanse i ograniczenia. Popioły z energetyki XXIII Międzynarodowa Konferencja, Zakopane 2016.
198. Jeziórska R., Kijeński J., Błędzki A. K.: Odzysk i recykling materiałów polimerowych. 1, Warszawa 2015.
199. Błędzki A.K., Gorący K., Urbaniak M.: Możliwości recyklingu i utylizacji materiałów polimerowych i wyrobów kompozytowych. Polimery, 57, nr 9, 2012.
200. Devi sri Shanmugam, Soo Jin Tan: Effect of Fly Ash Based Geopolymer Reinforced Low Density Polyethylene (LDPE) Composite. 2020 IOP, Conference Series Materials Science and Engineering, 864(1), 012113.

5. CORE COMBUSTION FACILITY – NARZĘDZIE OPTIMALIZACJI WŁASNOŚCI UPS

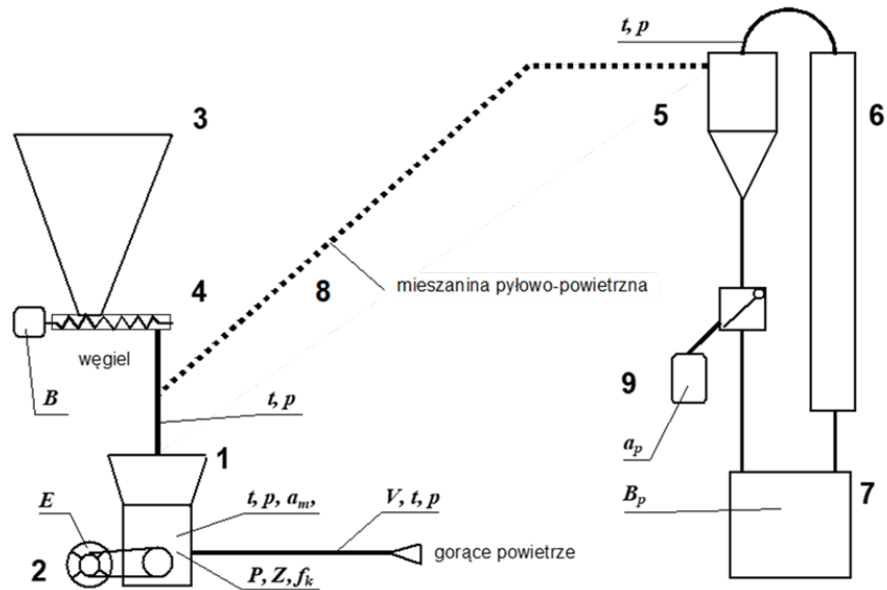
Sylwester Kalisz, Szymon Ciukaj, Robert Wejkowski, Przemysław Garbacz, Kazimierz Mroczek, Mateusz Tymoszek, Krzysztof Piotrowski, Piotr Sakiewicz

Przez Core Combustion Facility rozumiemy zestaw aparatury, stanowisk oraz procedur badawczych, które wykorzystano lub stworzono w trakcie realizacji badań przedstawionych w niniejszej monografii. W części przypadków są to stanowiska unikalne, niemniej jednak niezbędne w procesie waloryzacji UPS, te przedstawiono poniżej. Natomiast wykorzystane procedury badawcze przedstawiono bezpośrednio przy opisie badań we wcześniejszych rozdziałach monografii.

5.1. Instalacje przygotowania paliw

5.1.1. Instalacja przemiałowa pionowego młyna miazdzącego w skali półtechnicznej

Model pionowego młyna miazdzącego w skali półtechnicznej, znajdujący się w Katedrze Maszyn i Urządzeń Energetycznych, wykonany został w Fabryce Palenisk Mechanicznych w Mikołowie zgodnie z zasadami budowy przemysłowych młynów węglowych. W badawczej instalacji przemiałowej (rys. 5.1) zastosowano pierścieniowo-kulowy 10-kulowy zespół mielący (o średnicy kul 100 mm). Jest on geometrycznie podobnym modelem młyna MKM-33 o wydajności bazowej 33 t/h, wykonanym w skali 1:7,5 – rys. 5.2 i 5.3. Wyposażony jest dodatkowo w wymienny zespół 7-kulowy (o średnicy kul 125 mm) i 14-kulowy (o średnicy kul 76 mm). Ponadto w komorze mielenia można zainstalować 3-rolkowy układ mielący z misą mielącą (rys. 5.4). Osiągnięta wydajność młyna przy przemiale stosunkowo miękkiego węgla, wyniosła ok. 0,1 kg/s przy granulacji produkowanego pyłu $R_{0,09} = 20\%$ i $R_{0,20} = 1\%$. Rozkład ziarnowy pyłu można zmieniać w szerokim zakresie ($R_{0,09} = 5-30\%$) przez odpowiednie ustawienie kierownic odsiewacza. Nadawę do młyna stanowi klasa ziarnowa $< 7,5$ mm mielonego węgla. Przygotowanie węgla odbywa się w kruszarce walcowej LAB-08-240/Z o wydajności 100-200 kg/h w zależności od szczeliny regulowanej w zakresie 4-7 mm.



Rys. 5.1. Schemat działania instalacji przemiałowej z młynem średniobieżnym w skali półtechnicznej

Fig. 5.1. Scheme of operation of a milling installation with a medium-speed mill on a semi-technical scale

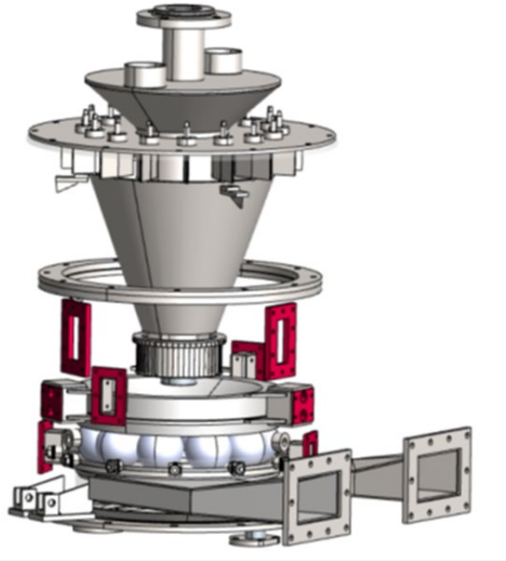
Oznaczenia

1 – młyn, 2 – napęd młyna, 3 – zbiornik węgla, 4 – podajnik spiralny, 5 – cyklon, 6 – filtry workowe, 7 – zbiorniki pyłu, 8 – przewody pyłowe, 9 – urządzenie do poboru próbek pyłu
 Punkty pomiarowe p , t – pomiar nadciśnienia statycznego, temperatury, B , B_p – pomiar strumieni węgla, pyłu, P – pomiar siły nacisku sprężyn, f_k – pomiar grubości warstwy mieliwa pod kulami, V – pomiar strumienia gazu, a_p , a_m – pobór próbek pyłu, mieliwa, E , Z – pomiar zużycia energii, materiału



Rys. 5.2. Młyn badawczy w skali półtechnicznej

Fig. 5.2. Research mill on a semi-technical scale



Rys. 5.3. Wizualizacja wnętrza komory mielenia młyna badawczego
 Fig. 5.3. Visualization of the inside of the grinding chamber of the research mill



Rys. 5.4. Widok misowo-rolkowego układu mielącego
 Fig. 5.4. View of the bowl-roller grinding system

5.1.2. Metoda badań

Podstawowymi wielkościami charakteryzującymi pracę młyna (bez uwzględniania zużycia elementów mielących) są [1]:

- wydajność maksymalna B^m założonej granulacji pyłu R_x ,
- zużycie energii na przemiał e ,
- spadek ciśnienia w młynie Δp_m ,
- wentylacja masowa V .

Wielkościami ułatwiającymi jego analizę są:

- grubość warstwy mieliwa pod kulami f_k ,
- spadek ciśnienia wynikający z obecności fazy stałej w komorze mielenia Δp_s .

Spadek ciśnienia w młynie i wentylacja charakteryzują nakłady energii na przetłaczanie. Jednostkowe zużycie energii na przemiał i wentylację jest ważnym kryterium porównawczym efektywności procesu przemiału węgla w danej konstrukcji młyna.

Jedną z pomocniczych wielkości do oceny pracy młyna jest wartość liczby recyrkulacji mieliwa na drodze komora przemiałowa – odsiewacz. Za jej względną miarę można uznać spadek ciśnienia wywołany koncentracją mieliwa na odcinku pomiędzy szczeliną przelotową a górną częścią komory mielenia (bezpośrednio za pierścieniem dociskowym). Opory spowodowane obecnością fazy stałej (tzw. zapełnienie młyna) Δp_s oblicza się z zależności (5.1):

$$\Delta p_s = \Delta p_k - \Delta p_{k,g} \quad (5.1)$$

gdzie: Δp_k – całkowity spadek ciśnienia w komorze mielenia,

$\Delta p_{k,g}$ – spadek ciśnienia komory spowodowany przepływem samego gazu.

Wydajność maksymalna (zdolność przemiałowa zespołu mielącego) danej konstrukcji młyna jest ściśle związana z granulacją produkowanego pyłu i charakterystyką mielonego materiału. Wpływ tych wielkości na maksymalną wydajność najczęściej opisywana jest zależnością, np. [2]:

$$B^m = B_0 \cdot f_{GrH} \cdot f_{Rp} \cdot f_{Rw} \left[\frac{t}{h} \right] \quad (5.2)$$

gdzie: f_{GrH} – współczynnik zależny od wskaźnika podatności przemiałowej węgla,

f_{Rp} – współczynnik zależny od granulacji pyłu (pozostałości na sicie 0,09 mm – $R_{0,09}$),

$$f_{Rp} = \frac{1}{\sqrt{\ln(100/R_{0,09})}} \quad (5.3)$$

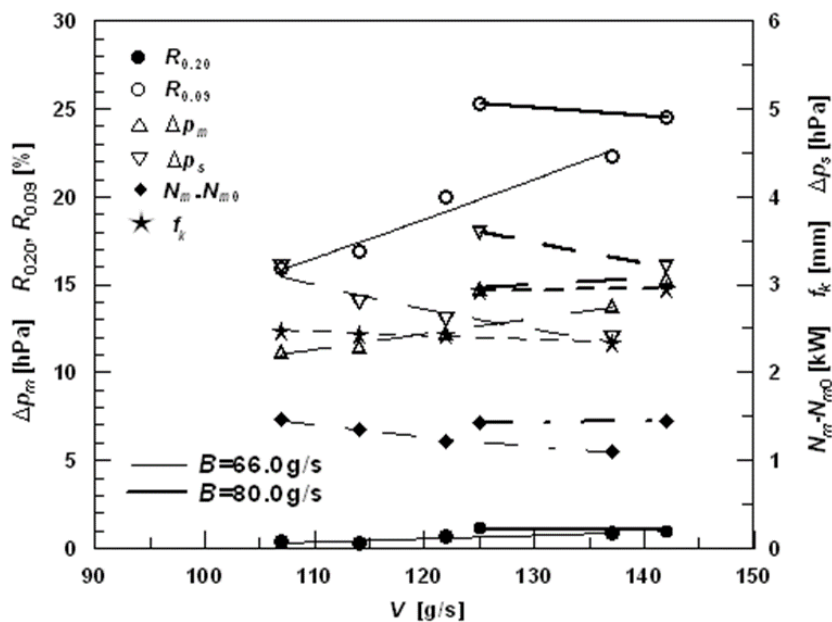
f_{Rw} – współczynnik zależny od granulacji węgla (pozostałości na sicie 5,0 mm – $R_{5,0}$),

B_0 – wydajność bazowa (katalogowa) dla zadanych: granulacji pyłu i charakterystyki węgla (podatności przemiałowej, granulacji i wilgoci).

W praktyce występują ograniczenia wydajności młyna, wynikające z: możliwości transportu mieszaniny pyłowo-gazowej (wysokie opory przepływu w instalacji lub niskie parametry wentylatora młynowego), zdolności wysuszenia paliwa – utrzymania temperatury mieszanki za młynem na dopuszczalnym poziomie (zbyt niska temperatura czynnika suszącego) czy nadmiernych przesypów do komór pirytowych. Stąd wydajność ta jest najczęściej niższa.

Wydajność maksymalną młyna doświadczalnego przy przemiale węgla można wyznaczyć na podstawie charakterystyk wentylacyjnych – R_x , Δp_m i innych = $F(V)$ przy $B = idem$. Przy wydajności niższej od granicznej ($B = 66$ g/s – rys. 5.5), obniżenie wentylacji powoduje poprawę jakości przemiału R_x , spadek oporów młyna Δp_m , wzrost grubości warstwy pod kulami f_k i równocześnie mocy pobieranej przez silnik młyna N_m . W obszarze wydajności granicznej, granulacja pyłu nie ulega istotnej zmianie, warstwa mieliwa pod kulami osiąga

wartości maksymalne – ok. 3 mm, co rzutuje na pobór mocy silnika młyna. Przy wydajności $B = 80$ g/s wystąpiło nieznaczne przekroczenie zdolności przemiałowej młyna.



Rys. 5.5. Przykładowe charakterystyki wentylacyjne młyna doświadczalnego dla węgla [3]
Fig. 5.5. Exemplary ventilation characteristics of the experimental mill for coal [3]

5.1.3. Zastosowanie instalacji badawczej pionowego młyna miazdzącego

Stanowisko modelu pionowego młyna miazdzącego w skali półtechnicznej pozwala na:

- określenie optymalnej jakości przemiału biomasy do procesów spalania i łącznego spalania z węglem,
- identyfikację czynników ograniczających wydajność młyna oraz ocenę możliwości ich usunięcia,
- ocenę możliwości zwiększenia wydajności młynów, przy zachowaniu wymaganej granulacji paliwa,
- badania przemiału różnych rodzajów paliw (w tym paliw biomasowych) i minerałów,
- badania nad zmniejszeniem energochłonności procesów przemiału,
- dostarczenie wiedzy podstawowej w procesie projektowania młynów.

Wyniki testów przemiałowych węgla porównawczego, zrealizowane na stanowisku badawczym młyna pierścieniowo-kulowego, zaprezentowano w tab. 5.1.

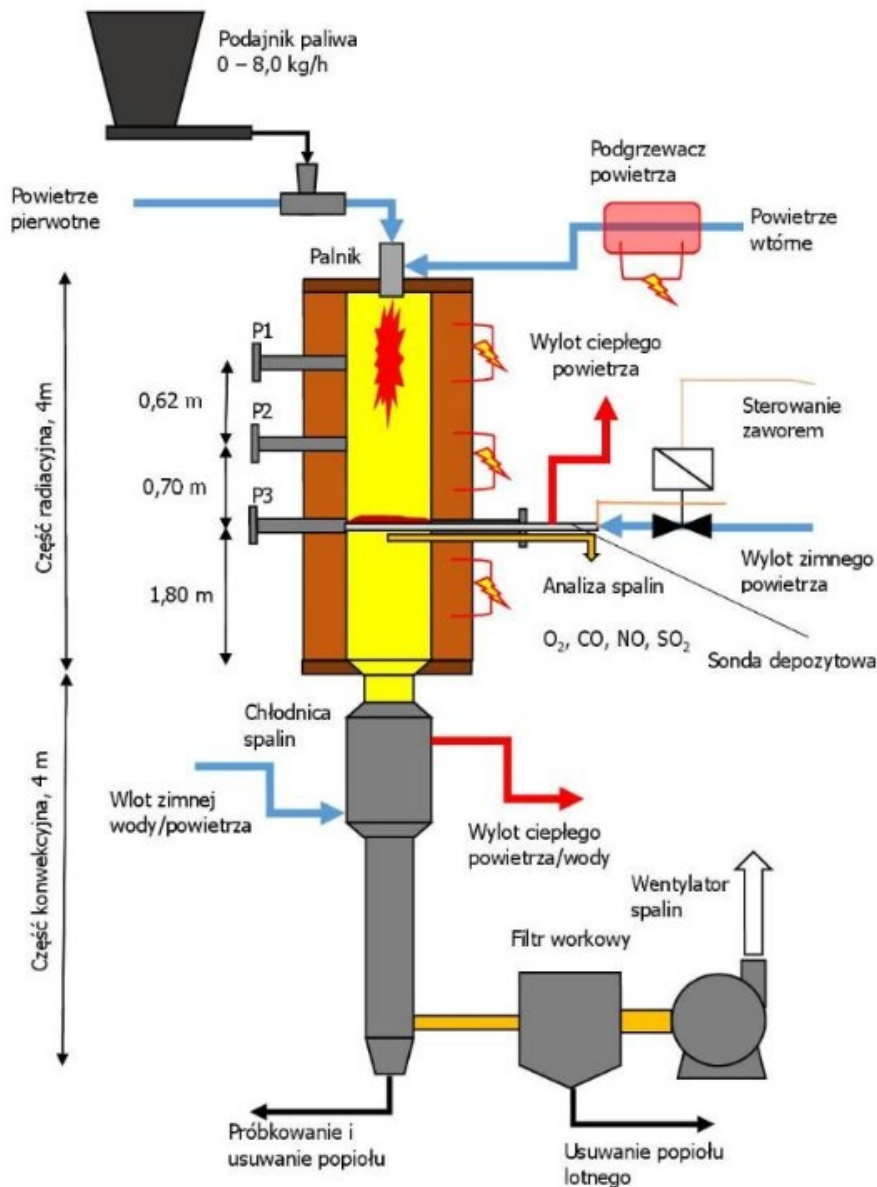
Tabela 5.1

Wyniki testów przemiałowych węgla porównawczego

Wielkość	Symbol	Jedn.	Nr testu – pobór próbek pyłu			
			1	2	3	4
wysterowanie podajnika	n_p	Hz	6	6	6	6
wydajność młyna	B	g/s	43,8	42,7	46,4	42,1
	B	kg/h	158	154	167	152
wilgoć całkowita	W_t	%	17,8	17,8	17,8	17,8
moc silnika młyna	N_m	kW	1,04	1,05	1,07	1,07
efektywna moc mielenia	N_{ef}	kW	0,53	0,54	0,56	0,56
grubość warstwy pod kulami	f_k	mm	1,73	1,77	1,95	1,92
strumień powietrza do młyna	V_l	g/s	131	130	106	106
	V_{ln}	m ³ /h	368	363	297	297
temp. przed młynem	t_1	°C	260	275	305	305
temp. za młynem	t_2	°C	99	101	101	102
nadciśnienie przed młynem	p_l	hPa	21	21	15	15
spadek ciśnienia w młynie	Dp_m	hPa	9,7	9,6	7,6	7,5
strumień pyłu za młynem	B_p	g/s	14,7	19,6	28,5	19,8
	B_p	kg/h	52,8	70,4	102,6	71,2
wilgoć pyłu	W_p	%	1,7	1,5	1,8	2,0
pozostałość na sicie:						
0,090 mm	$R_{0,09}$	%	27,4	26,5	24,2	23,9
0,120 mm	$R_{0,12}$	%	9,6	9,1	7,3	6,9
0,200 mm	$R_{0,2}$	%	0,7	0,7	0,4	0,4
liczba polidispersji pyłu dla 0,09-0,20 mm	n	-	1,64	1,62	1,68	1,65

5.2. Komora pyłowa 30 kWt

Pyłowa Komora Badawcza (PKB) jest komorą spalania paliw w technologii pyłowej. Reaktor składa się z pionowej komory badawczej o średnicy wewnętrznej 300 mm i długości 4,0 m, wykonanej ze stali kwasoodpornej i żarowytrzymałej. Na rys. 5.6 i rys. 5.7 przedstawiono odpowiednio schemat instalacji (zdjęcie) PKB. Pyłowa Komora Badawcza jest wygrzewana elektrycznie za pomocą trzech sekcji grzałek o łącznej mocy elektrycznej 30 kW, a jej maksymalna temperatura pracy trwałej wynosi 1050°C.



Rys. 5.6. Schemat technologiczny komory pyłowej
 Fig. 5.6. Technological diagram of the pulverized fuel combustion chamber

Na szczycie reaktora zamontowany jest palnik pyłowy umożliwiający spalanie pyłów węglowych oraz biomasowych, do którego dostarczane jest powietrze wtórne oraz mieszanka pyłowo-powietrzna (powietrze pierwotne).

Układ podawania paliwa jest wyposażony w podajnik K-TRON umożliwiający podawanie paliwa w zakresie 0-8,0 kg/h, z dokładnością do $\pm 0,0001$ kg/h. W dolnej części (konwekcyjnej) reaktora zabudowano układ chłodzenia spalin oraz poboru próbek popiołu. Na wylocie zamontowany jest filtr workowy usuwający popiół lotny. Instalacja laboratoryjna jest wyposażona w układ sterowania i archiwizacji danych. Znajduje ona zastosowanie w badaniach:

- dodatków paliwowych,
- emisji spalin, w tym metali ciężkich,

- pierwotnych metod redukcji tlenków azotu (stopniowanie powietrza),
- wtórnych metod redukcji tlenków azotu (metoda SCR, redukcji tlenków azotu przy użyciu wypełnień katalitycznych),
- stopnia konwersji NO/N₂ oraz zużycia katalizatorów,
- współspalania biomasy z węglem oraz paliwami odpadowymi,
- przemiału paliwa pod kątem dopalenia cząstek paliwa,
- korozji oraz żywotności powierzchni ogrzewalnych kotła (sonda depozytowa).



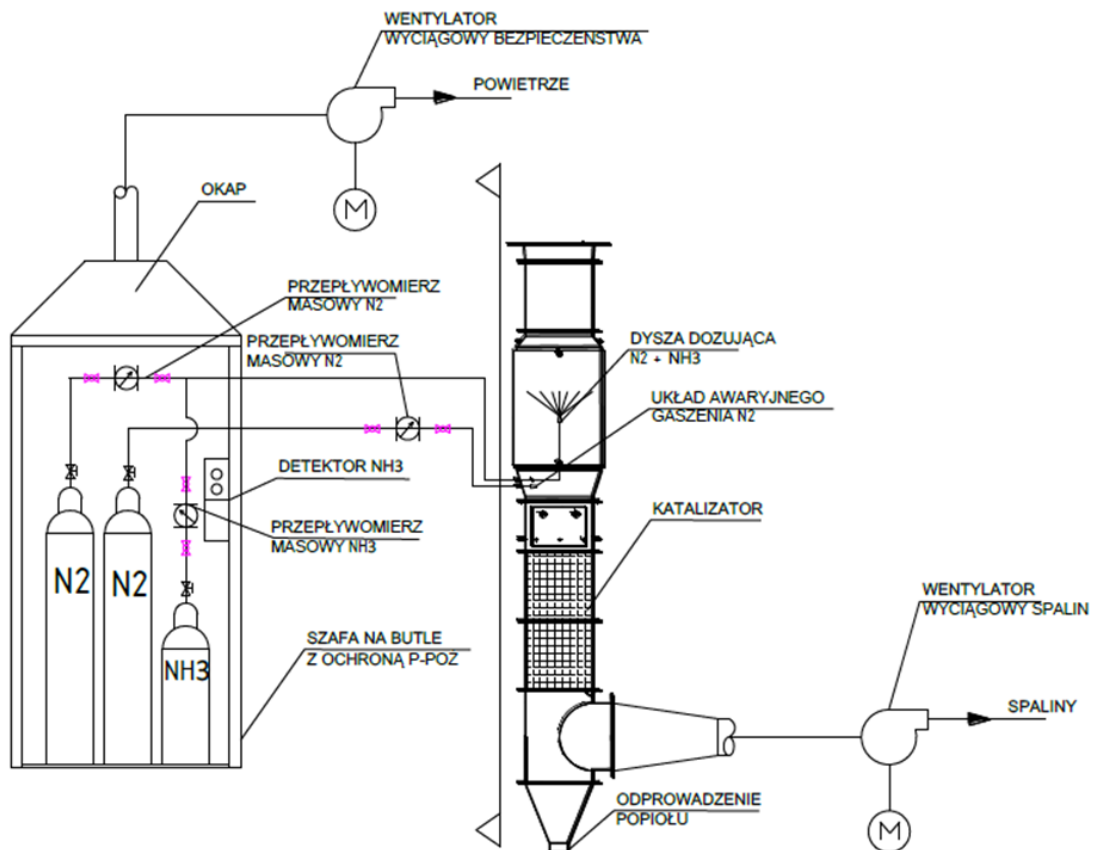
Rys. 5.7. Górna część badawczej komory pyłowej
 Fig. 5.7. Upper part of the pulverized fuel combustion chamber

Układ dozowania amoniaku bazuje na amoniaku gazowym w mieszance z azotem. Podjęto decyzję o zastosowaniu amoniaku gazowego ze względu na pominięcie układu odparowania wodnego roztworu amoniakalnego – użycie N₂ jako obojętnego gazu nośnego, który podany przed katalizatorem w strefę niskich temperatur nie wpłynie na poziom emisji NO_x. Układ ma za zadanie dozowanie mieszanki NH₃ i N₂ i doprowadzenie jej do komory pyłowej celem redukcji NO_x do N₂. Instalacja została wykonana z wysokogatunkowej stali nierdzewnej 316. Na rys. 5.8 zaprezentowano koncepcję układu dozowania NH₃.

Podczas projektowania i wykonania instalacji duży nacisk położono na bezpieczeństwo użytkownika oraz zachowanie przepisów przeciwpożarowych. Pomieszczenie instalacji SCR

jest należycie wentylowane oraz wyposażone w detektory alarmowe NH_3 . Dodatkowo stanowisko zostanie wyposażone w awaryjne maski gazowe.

Z technologicznego punktu widzenia kluczowymi elementami instalacji jest kontroler masowy NH_3 , zapewniający stabilność dozowania oraz dysza dozująca, umożliwiająca odpowiednie rozprowadzenie mieszaniny NH_3/N_2 w obrębie sekcji katalitycznej. Użycie mieszaniny pozwala na rozprowadzenie reagenta – amoniaku – bez użycia sprężonego powietrza, a więc bez zaburzenia realności spalin kotłowych w zakresie poziomu tlenu. Niedopuszczalne jest dozowanie amoniaku w temperaturze wyższej od 600°C (granica samozapłonu dla amoniaku wynosi 630°C).



Rys. 5.8. Koncepcja układu mieszania i dozowania amoniaku

Fig. 5.8. Concept of ammonia mixing and dosing system

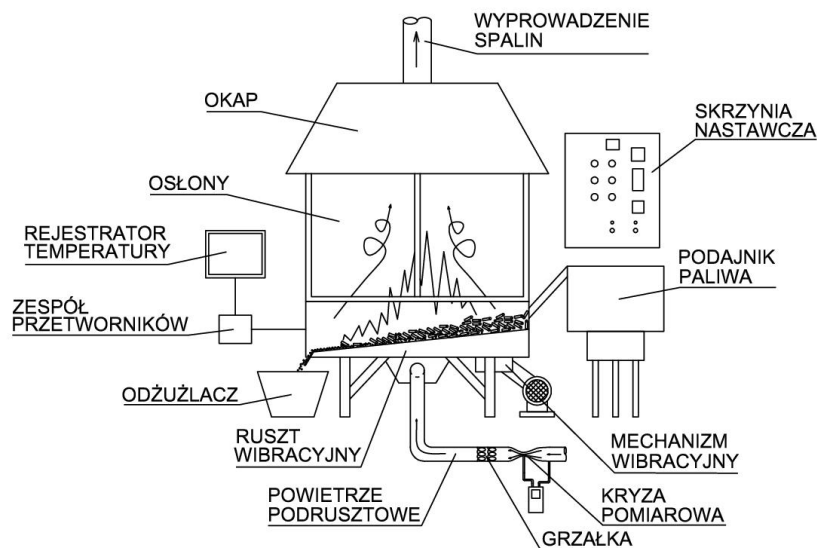
Instalacja składa się z następujących komponentów:

- szafa zabezpieczająca na butle gazowe 1-drzwiowa wraz z ochroną ppoż. oraz okapem,
- wentylator wyciągowy do strefy EX, podłączony do układu wentylacji, zamontowany na szafie,
- stacja rozprężania amoniaku,
- stacja rozprężania azotu,
- węże wysokociśnieniowe,
- przepływomierz amoniaku EL-FLOW Bronkhorst,

- przepływomierz azotu EL-FLOW Bronkhorst,
- detektory amoniaku DG-4E/N1 z wymiennym modułem sensora elektrochemicznego,
- moduł alarmowy MD-1,
- sygnalizator akustyczno-optyczny SL-21 z napisem informacyjnym,
- rury, złączki wraz z pozostałymi elementami montażowymi,
- dysza dozująca NH_3/N_2 .

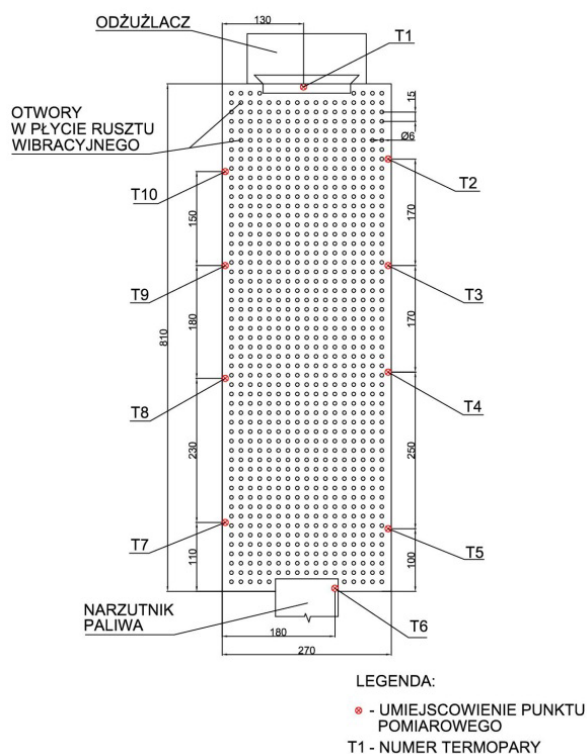
5.3. Komora rusztowa 0,5 MWt

Stanowisko badawcze ma na celu odwzorowanie procesów spalania zachodzących w kotle wyposażonym w palenisko wibracyjne. Jest ono wyposażone w ruszt wibracyjny o nachyleniu 8° , o nominalnej wydajności paliwa 120 kg/h, z mechanizmem wibracyjnym zamocowanym mimośrodowo, oraz jednostką napędową (rys. 5.9). Powietrze konieczne do procesu spalania podawane jest przez skrzynię powietrzną. Dodatkowo płyta rusztu ma otwory umożliwiające dostęp utleniacza do odpowiedniego obszaru paleniska.



Rys. 5.9. Schemat doświadczalnego stanowiska rusztowego
 Fig. 5.9. Scheme of the experimental grate stand

Rysunek 5.10 przedstawia rozmieszczenie otworów powietrza podrusztowego w płycie rusztu. Dodatkowo na rurociągu doprowadzającym powietrze podrusztowe zamontowana jest grzałka umożliwiającą podgrzewanie powietrza w zakresie do 200°C w nominalnym punkcie pracy stanowiska badawczego. Za pomocą pomiaru różnicy ciśnienia na kryzie pomiarowej możliwe jest obliczenie strumienia powietrza.



Rys. 5.10. Schemat rozmieszczenia punktów pomiarowych temperatury wzdłuż rusztu na powierzchni wymurówki

Fig. 5.10. Diagram of temperature measurement points along the grate on the lining surface

System podawania paliwa zapewnia podajnik wibracyjny firmy WIBRAMET. Skrzynia nastawcza pozwala na płynną regulację w zakresie 1-10 natężenia wibracji płyty rusztu oraz wibracji samego podajnika, a także regulację temperatury podgrzewanego powietrza i temperatury ogrzewania wymurówki paleniska. Pomiar rozkładu temperatury odbywa się za pomocą 10 termopar, zamontowanych 5 cm nad płytą rusztu (rys. 5.10) z wykorzystaniem rejestratora temperatury. Lokalizacja punktów pomiarowych umożliwia pomiar temperatury powierzchni szamotu od strony paleniskowej. Rysunek 5.11 przedstawia zdjęcie podczas rozruchu modułu rusztowego stanowiska badawczego.



Rys. 5.11. Rozruch modułu rusztowego stanowiska badawczego

Fig. 5.11. Start-up of the grate module of the test stand

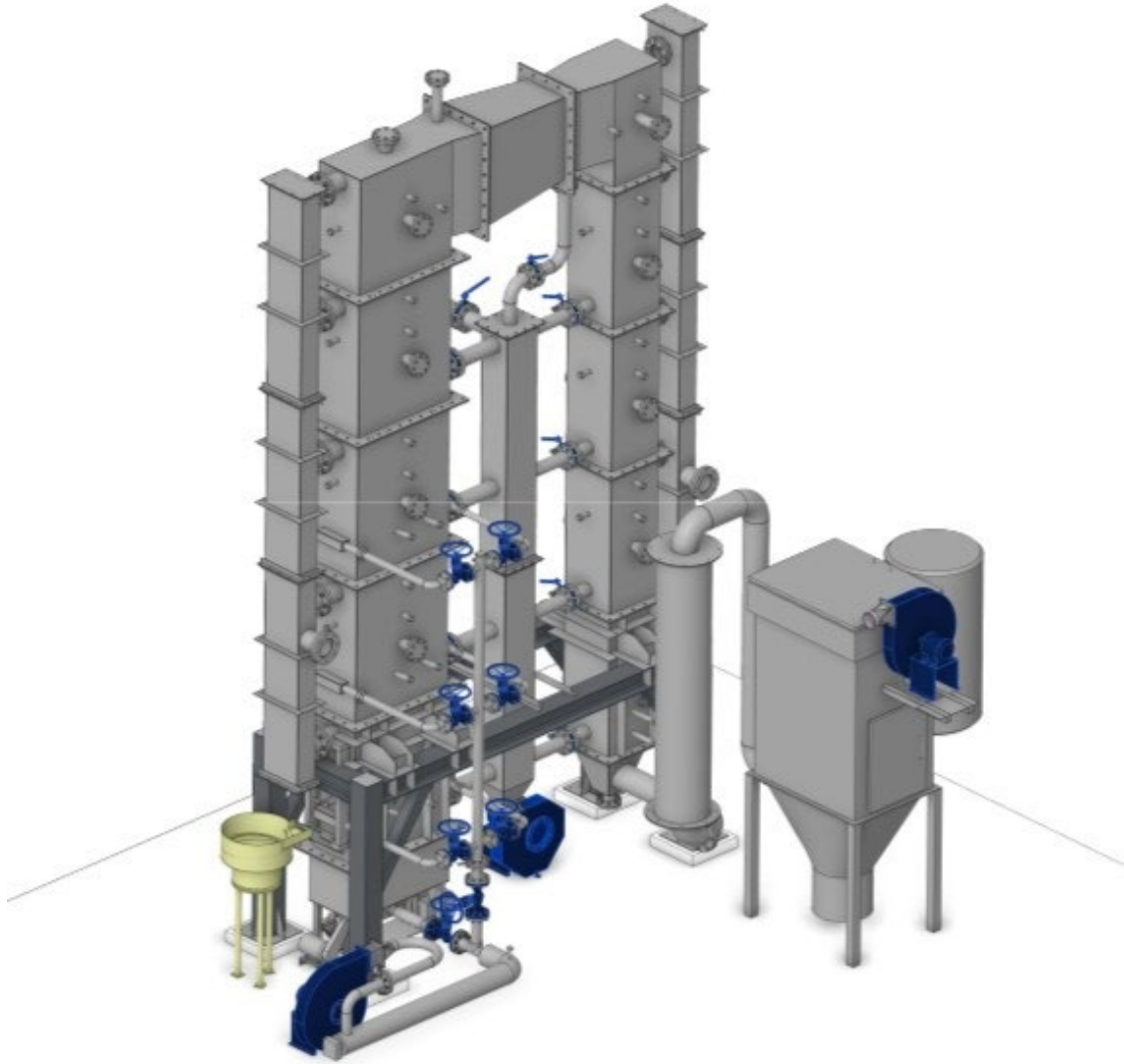
Główne systemy stanowiska badawczego

- system podawania powietrza do spalania z płynną regulacją wydajności oraz możliwością jego rozdziału na powietrze pierwotne i wtórne, tak aby układ zapewniał:
 - płynną regulację wydajności powietrza w min. zakresie 0,03-0,22 m³/s,
 - spiętrzenie max. 4900 Pa, przy gęstości czynnika przepływowego 1,2 kg/m³ i wydajności 0,22 m³/s,
- system powietrznego chłodzenia modułów badawczych z płynną regulacją wydajności, tak aby układ zapewniał:
 - płynną regulację wydajności powietrza w min. zakresie 0,12-1,0 m³/s,
 - spiętrzenie max. 2700 Pa przy gęstości czynnika przepływowego 1,2 kg/m³ i wydajności 1,0 m³/s,
- system wyprowadzenia spalin w postaci segmentowych kanałów spalin (pionowe segmenty radiacyjne znajdują się bezpośrednio nad rusztem, poziomy segment badawczy – międzyciąg oraz pionowy segment konwekcyjny),
- system sterowania procesem spalania,
- system transportu paliw biomasowych w formie speletyzowanej z płynną regulacją wydajności, składający się z:
 - zasobnika na biomasę o retencji 2 h, przy nominalnych parametrach pracy stanowiska (z klapą odcinającą i częścią dolną chłodzoną wodą oraz kompletną instalacją chłodzenia – jeżeli jest to wymagane) – regulacja wydajności układu w min. zakresie 20-200 kg/h,
 - bezpośredniego układu podawania paliwa na ruszt (wypychacza lub narzutnika paliwa na ruszt) zapewniającego równomierne rozprowadzanie paliwa na powierzchni płyty rusztowej w jego pierwszej sekcji,
- trójsekcyjny moduł rusztowy, składający się z:
 - rusztu wibracyjnego,
 - uszczelnienia pomiędzy rusztem a częścią radiacyjną stanowiska badawczego,
 - zsypu żużla/popiołu,
 - silników wraz z motoreduktorami do napędu rusztu wibracyjnego oraz komory odżuźlacza typu suchego,
- system monitorowania parametrów operacyjnych procesu spalania – osprzęt AKPiA, w skład, którego wchodzi:
 - moduł sterujący kotła 1 szt.,
 - mierniki tablicowe 3 szt.,
 - sterownik PLC z panelem 15” 1 kpl.,
 - przełączniki, styczniki do grzałek 1 kpl.,
 - przetworniki temperatury < 50°C (PT1000) 11 szt.,
 - przetworniki temperatury >120°C (PT100+4..20 mA) 6 kpl.,

- przetworniki ciśnienia, podciśnienia P50G 12 szt.,
- przetwornik przepływu (kryza + zawory + przetwornik DP) 1 szt.,
- przetwornik przepływu powietrza 13 szt.,
- aplikacja sterująca pracą stanowiska, oprogramowanie panelu operatorskiego,
- system kontroli parametrów spalin, składający się z:
 - modułowego układu chłodzenia gazów spalinowych:
 - zapewniającego wyprowadzanie spalin o temperaturze max. 1300°C z nad płyty rusztu i schłodzenie spalin do temperatury max. 400°C przy przepływie spalin >800 m³/h na drodze nie krótszej niż 10 m,
 - zapewniającego separację popiołów w części radiacyjnej paleniska,
 - zapewniającego separację popiołów w części konwekcyjnej stanowiska,
 - zapewniającego umieszczenie sond pomiarowych o średnicy min. 50 mm w odległościach nie mniejszych niż 1m w obszarze spalin od 1300°C do 400°C,
 - zabudowanego w hali technologicznej w sposób zapewniający dostęp do każdego modułu bez konieczności budowy podestów obsługowych,
 - zapewniającego nieprzekroczenie temperatury 50°C powierzchni zewnętrznej przy nominalnych parametrach pracy stanowiska,
 - bezpośredniego układu oczyszczania spalin, tak aby:
 - zapewniał on schłodzenie spalin z temperatury 400°C do temperatury 145°C, przy przepływie spalin >800 m³/h,
 - wymiennik ciepła układu oczyszczania spalin zapewniał odbiór energii >80 kW,
 - dobrany materiał wymiennika ciepła zapewniał bezawaryjną pracę stanowiska badawczego,
 - konstrukcja wymiennika zapewniała swobodny dostęp do elementów powierzchni wymiany ciepła oraz ich inspekcję w miejscu pracy bez konieczności budowy podestów,
 - opory przepływu spalin wynosiły <200 Pa, przy przepływie spalin 800 m³/h,
 - część odpylająca układu oczyszczania spalin, która przy spalaniu pelet słomianych o wydajności max. 200 kg/h zapewniała dotrzymanie przepisów środowiskowych, określonych wg standardu emisyjnego, zgodnego z 5 klasą pod względem granicznych wartości zanieczyszczeń normy PN-EN 303-5:2012,
 - układ zapewniał wymuszone wyprowadzenie spalin z płynną regulacją w min. zakresie 0,04-0,3 m³/s,
 - układ zapewniał spiętrzenie 4500 Pa, przy gęstości czynnika przepływowego 1,2 kg/m³.

Stanowisko badawcze paleniska z rusztem wibracyjnym (rys. 5.12-5.13) pozwala na przeprowadzenie licznych badań nad optymalizacją procesu spalania paliw stałych o niskiej jakości oraz funkcjonalizacją ubocznych produktów spalania, w ramach założeń gospodarki

o obiegu zamkniętym. Zakres optymalizacji dotyczy zmian w fizycznych parametrach procesu, jak również modyfikacji składu spalanej mieszanki przez dodatek różnego rodzaju addytywów paliwowych. Stanowisko może służyć jako obiekt doświadczalny, przeznaczony do prowadzenia badań rozwiązujących konkretne problemy eksploatacyjne, które występują na istniejących obiektach przemysłowych.



Rys. 5.12. Schemat stanowiska badawczego paleniska 0,5 MWt z rusztem wibracyjnym
Fig. 5.12. Scheme of the 0.5 MWt furnace test stand with a vibrating grate



Rys. 5.13. Widok stanowiska badawczego paleniska 0,5 MWt z rusztem wibracyjnym
 Fig. 5.13. View of the 0.5 MWt furnace test stand with a vibrating grate

Bibliografia

1. Mroczek K.: Analysis of coal mill operation at co-milling of wood biomass. Chemical and Process Engineering 2009, 30, p. 83-98.
2. Romadin V.P.: Pyleprigotovlenie. Gosenergoizdat, Moskva – Leningrad 1953.
3. Mroczek K.: Współmielenie biomasy „agro” w młynie pierścieniowo-kulowym. Politechnika Śląska, IMiUE. Prace naukowe, Monografie, Konferencje z. 25, t. II, Gliwice 2010, pp. 253-268.

BIOGRAMY AUTORÓW

Zespół projektu pt. „Optymalizacja procesu spalania i waloryzacja ubocznych produktów spalania dla wypełnienia założeń gospodarki o obiegu zamkniętym, UPS-Plus”



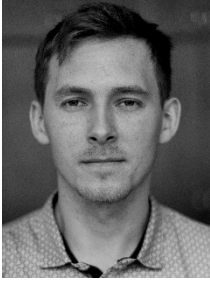
Sylwester Kalisz – profesor uczelni na Politechnice Śląskiej, Katedra Maszyn i Urządzeń Energetycznych – kierownik projektu

Specjalizuje się w zagadnieniach optymalizacji i modernizacji urządzeń kotłowych i systemów ciepłych dla polepszenia ich sprawności i niezawodności, niskoemisyjnych technik spalania, ograniczania zagrożeń związanych ze stosowaniem paliw alternatywnych przez ich waloryzację i obróbkę wstępną. Odbył wieloletnie staże badawcze w Royal Institute of Technology (KTH) w Sztokholmie oraz w Instytucie Energii Wspólnotowego Centrum Badawczego (DG JRC) Komisji Europejskiej w Petten w Holandii. Jest autorem lub współautorem ponad 150 publikacji, kilkunastu patentów oraz kilku wdrożeń przemysłowych.



Szymon Ciukaj – dr inż.

Szymon Ciukaj był wieloletnim pracownikiem w Instytucie Maszyn i Urządzeń Energetycznych Politechniki Śląskiej. Dyplom mgr inż. w dziedzinie mechaniki i budowy maszyn ukończył w 2005 r. po odbyciu stażu naukowego w Martin Luther Universität Halle oraz Technische Universität Clusthal. W trakcie swoich badań naukowych zajmował się zagadnieniami rozwoju koncepcji technologii spalania i kierunków modernizacji kotłów energetycznych w celu poprawy ich sprawności oraz zwiększenia możliwości współspalania biomasy. W swoich publikacjach przedstawia wyniki prac eksperymentalnych, laboratoryjnych oraz prowadzonych badań przemysłowych, wskazując możliwości ograniczania zagrożeń związanych ze współspalaniem biomasy w kotłach energetycznych. Jest autorem oraz współautorem patentów m.in. z zakresu konstrukcji palników niskoemisyjnych, sposobów ochrony parowników kotłów przed korozją niskotlenową, sposobu określania zagrożenia korozją niskotemperaturową, propozycji rozwiązań oraz metod intensyfikacji wymiany ciepła, a także nowych rozwiązań w dziedzinie młynów węglowych.



Przemysław Garbacz – doktorant na Politechnice Śląskiej, Katedra Maszyn i Urządzeń Energetycznych.

Specjalizuje się w zagadnieniach związanych z energetyką konwencjonalną, w szczególności w badaniach optymalizacyjnych metod oczyszczania gazów odlotowych z jednostek kotłowych, bazując na metodyce numerycznej mechaniki płynów. Jest autorem lub współautorem kilku publikacji o zasięgu międzynarodowym.



Mateusz Lis – doktorant na Politechnice Śląskiej, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych.

Jego zainteresowania naukowe skupione są wokół metod badań struktury i własności, m.in. za pomocą spektrometrii oraz mikroskopii elektronowej, a także zagadnień związanych z surowcami wtórnymi, przetwórstwem termoplastycznych tworzyw sztucznych, materiałami kompozytowymi o osnowie ceramicznej oraz obróbką ubytkową. Jest współautorem licznych publikacji, know-how Politechniki Śląskiej, a także i wdrożeń przemysłowych. Wraz z współautorami został wyróżniony platynową nagrodą na Międzynarodowych Targach Wynalazków i Innowacji Intarg. Dwukrotnie odbył staż zagraniczny na Uniwersytecie Minho w Portugalii.



Izabella Maj – adiunktka na Politechnice Śląskiej, Katedra Maszyn i Urządzeń Energetycznych.

Specjalizuje się w zagadnieniach konwersji termicznej paliw niskiej jakości oraz metodach ograniczania związanych z nimi niepożądanych zjawisk, m.in. korozji wysokotemperaturowej. Prowadzi badania w unikalnym obszarze badawczym dotyczącym konwersji odpadów pochodzenia zwierzęcego z wykorzystaniem ubocznych produktów procesu w gospodarce o obiegu zamkniętym.



Krzysztof Piotrowski – profesor uczelni na Politechnice Śląskiej, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii Chemicznej i Projektowania Procesowego.

Specjalizuje się w zagadnieniach procesów recyklingu i Circular Economy, kinetyki procesów ciągłej krystalizacji z reakcją chemiczną, a także zastosowaniem nowoczesnych konstrukcji krystalizatorów w technologiach recyklingu fosforu, procesami modyfikacji fizykochemicznej drewna, jak również intensyfikacją produkcji biogazu oraz nowoczesnymi układami sorpcyjnymi – analizą i modelowaniem procesów membranowych (membrany wielomateriałowe MMM). Odbył dwuletni staż w Southern Illinois University Carbondale, IL, USA (Coal Research Center). Jest autorem lub współautorem ponad 200 publikacji w czasopiśmie krajowych i zagranicznych, rozdziałów w monografiach oraz prezentacji na konferencjach międzynarodowych i krajowych.



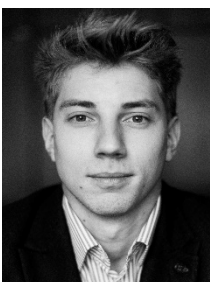
Marek Pronobis – emerytowany profesor na Politechnice Śląskiej, Katedra Maszyn i Urządzeń Energetycznych.

Specjalista w zakresie techniki kotłowej oraz minimalizacji wpływu kotłów energetycznych na środowisko. Jest autorem lub współautorem ok. 240 publikacji i ponad 30 patentów. Autor monografii *Environmentally - oriented modernization of power boilers* (Elsevier 2020), *Modernizacja kotłów energetycznych* (WNT, 2002, 9 wydań). Od lat współpracuje z przemysłem – elektrowniami i elektrociepłowniami oraz fabrykami kotłów, czego efektem są liczne wdrożenia, głównie w zakresie modernizacji kotłów energetycznych.



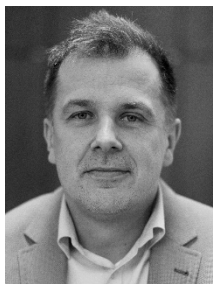
Piotr Sakiewicz – dr inż., adiunkt Wydziału Mechanicznego Technologicznego obecnie w Katedrze Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej, wieloletni pracownik Zakładu Materiałów Nanokrystalicznych i Funkcjonalnych oraz Zrównoważonych Technologii Proekologicznych.

Specjalizuje się w badaniach naukowych dotyczących Circular Economy oraz technologii proekologicznych. Współpracuje z sektorem przemysłowym, jest autorem i współautorem kilku interdyscyplinarnych, wdrożonych w przemyśle, rozwiązań z zakresu inżynierii materiałowej, inżynierii środowiska, górnictwa i energetyki. W projektach współfinansowanych w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020 był kierownikiem B&R w przedsiębiorstwach NORBLIN CARS oraz TAMAX sp. z o.o., odpowiedzialnym za wdrażenie technologii z zakresu recyklingu oraz innowacyjnych rozwiązań z dla branży wodno-ściekowej. Brał udział w realizacji krajowych i zagranicznych projektów naukowo-badawczych. Jest autorem lub współautorem ponad 200 publikacji naukowych w czasopiśmie krajowych i zagranicznych, rozdziałów w monografiach oraz wystąpień na konferencjach międzynarodowych i krajowych, kilku patentów, a także poddanych komercjalizacji know-how oraz wdrożeń przemysłowych.



Jakub Sobieraj – dr inż.

Stopień doktora w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka uzyskał na Politechnice Śląskiej. Główne zainteresowania badawcze skupiają się na zagospodarowaniu Ubocznych Produktów Spalania UPS, procesach energetycznych oraz energetyce konwencjonalnej. Obecnie pracownik przemysłu w branży hutnictwa szkła oraz przemysłu ciężkiego, gdzie skupia się na modelowaniu maszyn i procesów od strony mechanicznej (MES) oraz przepływowej (CFD) przy użyciu komputerowych metod numerycznych.



Robert Wejkowski – profesor uczelni na Politechnice Śląskiej, Katedra Maszyn i Urządzeń Energetycznych.

Specjalizuje się w badaniach obiektowych i symulacjach numerycznych urządzeń kotłowych i systemów ciepłych dla polepszenia ich sprawności i niezawodności, niskoemisyjnych technik spalania, wymiany ciepła, zjawisk korozji i erozji. Odbił staż badawczy w EDF R&D Chatou Paris Francja. Jest autorem lub współautorem ponad 100 publikacji, kilkunastu patentów oraz kilku wdrożeń przemysłowych.



Joanna Wnorowska – dr inż.

Stopień doktora w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka uzyskała na Politechnice Śląskiej. Zakres jej zainteresowań oscyluje wokół zagadnienia optymalizacji procesu termicznej konwersji paliw odpadowych oraz biomasy, poczynając od przygotowania paliwa przez proces spalania, kończąc na wytworzeniu Ubocznych Produktów Spalania (UPS) o określonych parametrach. Współpracuje z przemysłem oraz instytucjami badawczymi w tematyce transformacji energetycznej oraz Gospodarki o Obiegu Zamkniętym. Dodatkowo specjalizuje się w tematyce zarządzania projektami, w tym dofinansowanymi ze środków UE.

Pozostali autorzy

Tomasz Gliński

Doświadczony specjalista w dziedzinie tworzyw sztucznych i recyklingu z 16-letnim stażem w branży, obecnie Dyrektor ds. Techniczno-Handlowych w Total-Chem Sp. z o.o. Specjalizuje się w technologii produkcji tworzyw sztucznych, wdrażaniu procesów produkcyjnych oraz innowacyjnych rozwiązaniach z materiałami wtórnymi. Jest również doktorantem na Wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa.

Klaudiusz Gołobek – profesor uczelni na Politechnice Śląskiej, Laboratorium Badania Materiałów.

Specjalizuje się w charakteryzacji struktury i własności materiałów inżynierskich, wykorzystywaniu zaawansowanych technik badawczych (SEM, XRD, EBSD) do analizy strukturalnej materiałów, projektowaniu i wytwarzaniu materiałów kompozytowych i powłok ochronnych oraz na zagadnieniach dotyczących recyklingu materiałowego i GOZ. Jest wykonawcą kilkudziesięciu krajowych i zagranicznych prac naukowo-badawczych, projektów zamawianych i rozwojowych. Jest autorem lub współautorem ponad 250 publikacji, know-how i wdrożeń przemysłowych.

Katarzyna Jagodzińska – dr inż.

Absolwentka KTH Royal Institute of Technology w Sztokholmie. Specjalizuje się w technologiach ochrony środowiska w energetyce i przemyśle, ze szczególnym naciskiem na termochemiczne i katalityczne procesy odzysku energii i materiałów z odpadów.

Ewelina Kaputa-Kuc – mgr chemii, absolwentka Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

Kierownik Laboratorium Materiałów Budowlanych „IZOLACJA” w Łukasiewicz-WIT, gdzie prowadzi badania materiałów hydro- i termoizolacyjnych wraz z oceną ich właściwości użytkowych, a także badania nowych materiałów odniesienia. Członek komitetów technicznych: Wyroby do Izolacji Ciepłej w budownictwie, Oceny Uwalniania Substancji Niebezpiecznych z Wyrobów Budowlanych oraz Systemów Zarządzania. Auditor wiodący Systemów Zarządzania ISO 9001 i Zakładowej Kontroli Produkcji.

Janusz Karwot

Absolwent Wydziału Energetycznego oraz Wydziału Organizacji i Zarządzania Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Na Wydziale Organizacji i Zarządzania uzyskał tytuł doktora nauk ekonomicznych. Od 1 lipca 2001 r. pełni nieprzerwanie funkcję Prezesa Zarządu Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o.o. w Rybniku. Ma doświadczenie jako niezależny konsultant ekspert/inżynier na podstawie procedury FIDIC. Uczestniczył także jako ekspert zewnętrzny ds. analiz w Narodowym Programie Foresight Polska 2020 oraz współpracował jako recenzent Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka. Jest ekspertem programów unijnych POiR oraz RPO WSL unijnej perspektywy finansowej 2014-2020 oraz członkiem Komisji Energetyki PAN. Zajmuje się problematyką zrównoważonego rozwoju. Jest propagatorem idei szerokiej współpracy polskiego przemysłu i polskiej nauki, czego potwierdzeniem są innowacyjne projekty dofinansowane z Funduszy Europejskich, realizowane wspólnie z Politechniką Śląską czy z Głównym Instytutem Górnictwa.

Marcin Lutyński – profesor, zastępca kierownika katedry Geoinżynierii i Eksploatacji Surowców na Wydziale Górnictwa, Inżynierii Bezpieczeństwa i Automatyki Przemysłowej Politechniki Śląskiej.

Zakres jego zainteresowań naukowych koncentruje się na technologiach składowania i wychwytu CO₂, badaniach gazowej pojemności sorpcyjnej sorbentów stałych, inżynierii mineralnej oraz zastosowaniem zasad gospodarki obiegu zamkniętego w przemyśle wydobywczym, magazynowaniem energii. Ekspert w programach Europejskiej Agencji Wykonawczej ds. Klimatu, Infrastruktury i Środowiska, członek grupy technicznej Europejskiego Funduszu Badawczego Węgla i Stali. Autor ponad 100 publikacji oraz kilku patentów.

Marcin Marczak – magister w dziedzinie chemii polimerów, doktorant na Wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa.

Specjalista w zakresie projektowania, optymalizacji i przetwórstwa mieszanek gumowych, recyklingu gumy i waloryzacji jego produktów. Jego zainteresowania zawodowe są w obrębie technologii: kompozyty polimerowe, modyfikacja polimerów i napełniaczy, tribologia, chemia, technologia i inżynieria gumy. Ma wieloletnie doświadczenie korporacyjne w organizacjach badawczo-rozwojowych i technologicznych, zespołach badawczych ukierunkowanych na komercjalizację, optymalizację i transfer technologii, doskonalenie procesów wytwórczych z wykorzystaniem metodologii Lean. Praktyk strategii biznesowych i zarządzania w dużych, wielofunkcyjnych i międzynarodowych zespołach projektowych w zakresie rozwoju produktów i procesów w całym łańcuchu wartości.

Joanna Mścichecka – magister inżynier w dyscyplinie inżynieria chemiczna i projektowanie procesowe, ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

Specjalizuje się w zagadnieniach recyklingu i ochrony środowiska w przemyśle chemicznym. Współautorka kilku wdrożonych technologii z zakresu Gospodarki Obiegu Zamkniętego. Karierę naukową rozwijała w kilku projektach naukowo-badawczych, współpracuje z sektorem przemysłowym przy rozwiązywaniu problemów technologicznych z zakresu recyklingu materiałowego i chemicznego.

Elżbieta Nawrot-Sadłoń – tytuł magistra inżyniera uzyskała na Politechnice Śląskiej w Gliwicach obecnie jest specjalistą w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Warszawski Instytut Technologiczny, Laboratorium Materiałów Budowlanych „IZOLACJA”.

Zajmuje się zagadnieniami związanymi z materiałami i wyrobami budowlanymi, w szczególności materiałami do termoizolacji i hydroizolacji. Specjalizuje się w badaniach własności mechanicznych i fizyko-chemicznych, wykorzystywanych w procesie oceny i weryfikacji stałości właściwości użytkowych.

Józef Ober – dr hab. inż., pracownik Wydziału Organizacji i Zarządzania Politechniki Śląskiej.

Jest autorem ponad 100 publikacji z zakresu nauk o zarządzaniu i jakości. Jego zainteresowania naukowe koncentrują się wokół innowacji, zarządzania, zrównoważonego rozwoju, a także ekologii i zagadnień inżynierskich. Jako doświadczony, wieloletni praktyk w dziedzinie automatyki przemysłowej i pomiarów oraz statystycznej analizy danych, współpracując z sektorem przemysłowym, szczególnie branż recyklingu oraz wodno-ściekowej, brał czynny udział w implementacji innowacyjnych technologii i realizacji projektów naukowo-badawczych.

Mariola Rajca – profesor uczelni na Politechnice Śląskiej, Katedra Inżynierii Wody i Ścieków.

Specjalizuje się w zagadnieniach zastosowania niekonwencjonalnych metod w oczyszczaniu wód i ścieków. Szczególnym obszarem zainteresowań jest technologia membranowa, wytwarzanie i modyfikowanie polimerowych membran i ich zastosowanie w usuwaniu zanieczyszczeń ze środowiska wodnego, zastosowanie procesów membranowych (ciśnieniowych i innych) w układach zintegrowanych oczyszczania wód i ścieków w aspekcie gospodarki o obiegu zamkniętym. Uwagę skupia też na środowisku glebowym, jego ochronie, modyfikacji, wykorzystując biomateriały, w tym odpadowe. Jest autorem i współautorem ponad 100 prac naukowych, know-how oraz ma doświadczenie w kierowaniu projektami badawczymi. Za osiągnięcia naukowe otrzymała 3 Nagrody Rektora.

OPTIMALIZACJA PROCESU SPALANIA I WALORYZACJA UBOCZNYCH PRODUKTÓW SPALANIA DLA WYPEŁNIENIA ZAŁOŻEŃ GOSPODARKI O OBIEGU ZAMKNIĘTYM

Streszczenie

W monografii przedstawiono wyniki badań zmierzających do modyfikacji lub opracowania procesów, w których generowane i uszlachetniane są UPS-y w taki sposób, aby możliwe było ponowne ich użycie w gospodarce, w myśl zasad GOZ. Podejście to wymusiło prowadzenie interdyscyplinarnych badań na styku kilku dyscyplin naukowych, związanych z procesami wytwarzania energii, inżynierii materiałowej oraz inżynierii chemicznej.

Po krótkim wprowadzeniu, w rozdziale drugim monografii scharakteryzowano paliwa alternatywne niskiej jakości, ich dostępność, uwarunkowania prawne związane z ich spalaniem, a także przedstawiono technologie spalania na tle zasad GOZ. Rozdział zawiera charakterystykę szerokiego wachlarza paliw, w tym odpadów zwierzęcych oraz RDF. W rozdziale tym przedstawiono również problemy eksploatacyjne związane ze spalaniem paliw alternatywnych, takie jak wysokotemperaturowa korozja chlorowa, korozja niskotemperaturowa, zanieczyszczanie powierzchni ogrzewalnych. Rozdział ten stanowi podstawę do zrozumienia zakresu i wyboru badań przedstawionych w monografii.

Możliwość ponownego wprowadzenia UPS-ów do gospodarki w myśl GOZ wymaga modyfikacji ich własności. Tę można prowadzić na etapie procesu spalania przez jego optymalizację, rozumianą jako funkcjonalizacja procesowa oraz po procesie spalania w postaci waloryzacji uprzednio wytworzonych UPS-ów.

W rozdziale trzecim opisano funkcjonalizację procesową, polegającą na zastosowaniu dodatków paliwowych wprowadzanych do paliwa przed procesem spalania, modyfikujących własności pozostałości po spalaniu. Ponadto analizowano wpływ dodatków wprowadzanych do komory spalania, a więc na etapie prowadzenia procesu, na własności powstających UPS-ów, a także na procesy korozji wysokotemperaturowej i zachowanie chloru – pierwiastka wpływającego na procesy osadkowe, korozyjne i emisje gazowe. Pokazano również wykorzystanie sieci neuronowych do optymalizacji procesowej, polegającej na przewidywaniu charakterystycznych temperatur przemian fazowych popiołu oraz do optymalizacji pracy instalacji rzeczywistej.

W rozdziale czwartym przedstawiono wyniki badań dotyczących modyfikacji uprzednio wytworzonych UPS-ów w celu wykorzystania ich m.in. w charakterze sorbentów CO₂,

sorbentów metali ciężkich a także sorbentów związków amonowych i nawozowych. Wreszcie przedstawiono możliwości wykorzystania waloryzowanych UPS-ów w charakterze wypełniaczy szkieł spenionych oraz różnych materiałów kompozytowych. Badania te przeprowadzono zarówno w skali laboratoryjnej, jak i przemysłowej w postaci badań proof of concept.

W rozdziale piątym przedstawiono unikalną infrastrukturę badawczą wykorzystaną do realizacji przedstawionych badań. Infrastruktura ta, wraz z usługami interdyscyplinarnego zespołu autorskiego monografii, oferuje unikalne możliwości dalszych badań związanych z zagospodarowaniem UPS-ów w myśl idei GOZ.

PROCESS OPTIMISATION AND VALORISATION OF COMBUSTION BY-PRODUCTS IN TRANSITION TO CIRCULAR ECONOMY

Abstract

The monograph presents the results of research aimed at modifying or developing processes in which combustion by-products (UPS) are generated and refined in such a way that it is possible to reuse them in accordance with the principles of the circular economy. This approach required interdisciplinary research within scientific disciplines related to energy generation processes, materials engineering and chemical engineering.

After a short introduction, the second chapter of the monograph describes low-quality alternative fuels, their availability, legal conditions related to their combustion, and presents combustion technologies against the background of circular economy principles. The chapter contains characteristics of a wide range of fuels, including animal waste and refuse derived fuels (RDF). The chapter also presents operational problems related to the combustion of alternative fuels, such as high-temperature chlorine corrosion, low-temperature corrosion, fouling of heating surfaces. This chapter is the basis for understanding the scope and selection of investigations presented in the monograph.

The possibility of reintroducing UPSs in accordance with the circular economy requires modification of their features. This can be carried out at the stage of the combustion process through its optimization, understood as process functionalization, and after the combustion process in the form of valorization of previously generated UPS.

Thus the third chapter describes the process functionalization by the use of fuel additives introduced to the fuel before the combustion process and modifying the properties of the residues after combustion. In addition, the effect of additives introduced into the combustion chamber, i.e. at the stage of the combustion process, on the properties of the UPSs formed, as well as on high-temperature corrosion processes and the behavior of chlorine - an element affecting deposition, corrosion and gas emissions, was analyzed. The use of neural networks for process optimization consisting in predicting the characteristic ash fusion temperatures and for optimizing the operation of the actual installation was also shown.

The fourth chapter presents the results of research on valorization of previously generated UPS in order to use them as, among others, CO₂ sorbents, heavy metal sorbents as well as sorbents of ammonium and fertilizer compounds. Finally, the possibilities of using valorized UPS as fillers of foam glass and various composite materials were presented. These studies

were carried out both on a laboratory scale and on an industrial scale in the form of proof-of-concept studies.

The fifth chapter presents the unique research infrastructure used to carry out the presented research. This infrastructure, together with the services of an interdisciplinary author team of the monograph, offers unique opportunities for further research related to the reuse of UPS in accordance with the idea of circular economy.

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice
tel. (32) 237-13-81, faks (32) 237-15-02
www.wydawnictwopolitechniki.pl

UIW 48600

Sprzedaż i Marketing
tel. (32) 237-18-48
wydawnictwo_mark@polsl.pl

Sprawy wydawnicze
tel. (32) 237-13-81
wydawnictwo@polsl.pl

Nakł. 100 + 44

Ark. wyd. 24

Ark. druk. 19,75

Papier 80 g

Zam. 72/23
Monografia 992

ISBN 978-83-7880-913-5

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej
44-100 Gliwice, ul. Akademicka 5
tel. (32) 237-13-81, faks (32) 237-15-02
www.wydawnictwopolitechniki.pl

Dział Sprzedaży i Reklamy

tel. (32) 237-18-48
e-mail: wydawnictwo_mark@polsl.pl
<http://www.polsl.pl/Jednostki/RJO2-WPS>