

KORZYŚCI WYNIKAJĄCE Z ZAGOSPODAROWANIA UBOCZNYCH PRODUKTÓW SPALANIA (UPS) - POPIOŁU Z BIOMASY JAKO NAWOZÓW ODKwasZAJĄCYCH GLEBĘ

Streszczenie

Rozpowszechnienie biomasy jako źródła energii otrzymanego w procesie termicznym jest przyczyną powstawania dużej ilości popiołów o alkalicznym odczynie. Celem badań była ocena całkowitej zawartości oraz wymywalności i biodostępności metali alkalicznych i ziem alkalicznych w popiele przemysłowym z biomasy. Stwierdzono, że metale występują w badanym popiele jako makroskładniki: wapń (7,20%), sód (2,30%), potas (1,55%), magnez (0,50%). Wymywalność metali z popiołu zależy od pH roztworu wodnego. Przeprowadzono siedmioetapową ekstrakcję sekwencyjną według procedury Tessiera z wprowadzonym etapem wstępnym ługowania wodą. Scharakteryzowano ilościowo frakcje K i Ca: rozpuszczalną w wodzie, jonywymenną, rozpuszczalną w kwasach, tlenkową, pseudosiarczkową i rezydualną. Na podstawie oceny mobilności metali w popiele przemysłowym stwierdzono, że frakcje mobilne potasu stanowią 62%, a frakcje mobilne wapnia 36% ich całkowitych zawartości w badanym popiele. Dokonano oceny wpływu mineralizacji mikrofalowej na przebieg ekstrakcji sekwencyjnej i stwierdzono, że zastosowanie mineralizacji mikrofalowej podczas ekstrakcji sekwencyjnej zwiększa efektywność wydzielania zarówno potasu i wapnia.

Słowa kluczowe: popiół z biomasy, nawozy odkwaszające, ekstrakcja sekwencyjna

BENEFITS FROM THE MANAGEMENT OF SIDE PRODUCTS OF THERMAL PROCESSING (UPS) - BIOMASS ASH AS DEACIDIFICATION FERTILIZERS

Dissemination of biomass as a source of energy obtained in the thermal process causes a large amount of alkaline ash. The purpose of the study was to evaluate the total content, leachability and bioavailability of alkali and alkaline earth metals in industrial ashes obtained from biomass combustion. It was found that metals occur in the test material as: macronutrients - calcium (7,20%), sodium (2,30%), potassium (1,55%), magnesium (0,50%). It was claimed that leachability of metals from ash depends on pH of solution. Sequential extraction methods of Tessier with introduction preliminary stage extraction of water was conducted. In all experiments the following fractions K and Ca were characterized: water-soluble, exchangeable, acid-soluble, oxide, pseudosulfide and residual. On the basis of the mobility assessment of metals in industrial ash from biomass it was found that potassium mobile fractions represented 62% and mobile fractions of calcium 36% of their total contents in the examined ash. It has been found that the use of microwave mineralization during sequential extraction increases the efficiency of the release both potassium and calcium.

Keywords: ash from biomass, deacidification fertilizers, sequential extraction

1. Wprowadzenie

Dynamiczny rozwój gospodarczy powoduje znaczny wzrost zapotrzebowania na energię elektryczną. Konwencjonalne źródła energii, takie jak węgiel kamienny czy brunatny, na których opiera się światowa energetyka, ulegają wyczerpaniu, w związku z tym ich ceny rosną. Obecny stan środowiska i zachodzące zmiany klimatu obligują do stosowania alternatywnych źródeł energii, do których należy m.in. biomasa. Biomasa jest największym potencjalnym, odnawialnym źródłem energii (OZE) [3, 14]. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 14 sierpnia 2008 r. [13] określa biomasa jako: „stałe lub ciekłe substancje pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, które ulegają biodegradacji, pochodzące z produktów, odpadów i pozostałości z produkcji rolnej oraz leśnej, przemysłu przetwarzającego ich produkty, a także części pozostałych odpadów, które ulegają biodegradacji”. Ważnymi postaciami biomasy, stosowanymi w celach energetycznych, są:

- ◆ drewno odpadowe, pochodzące z przemysłu drzewnego i leśnictwa oraz opakowań drewnianych,
- ◆ słoma z roślin zbożowych, oleistych, strączkowych oraz siano,
- ◆ plony plantacji roślin energetycznych,
- ◆ odpady organiczne, m.in. makulatura, odpady z cukrowni, gorzelnii, roszarni lnu, osady ściekowe z przemysłu papierniczego, gnojowica,
- ◆ biopaliwa; oleje roślinne, biodiesel, bioetanol,
- ◆ biogaz pochodzący z wysypisk komunalnych, osadów ściekowych, gnojowicy [2, 10].

Województwo podkarpackie wyróżnia się na tle innych terenów Polski wysoką lesistością. W 2010 r. wynosiła ona 37,4% i była o 8,2 pkt % wyższa od średniej krajowej. Znaczącą większość (85%) stanowią lasy państwowe, do których należą Lasy Birczańskie w całości położone na terenie województwa, oraz Lasy Janowskie, których zasięg obejmuje również województwo lubelskie. Krajowy Program Zwiększania Lesistości przewiduje zalesienie 35,6 tys. ha gruntów rolnych do 2020 r. [6], planowane przedsięwzięcia znacząco wpłyną na produkcję i potencjalne wykorzystanie biomasy w celach energetycznych. Przewidywane zapotrzebowanie, w Polsce, na biomasę przez energetykę zawodową wynosi 8,3 mln ton suchej masy w 2020 r. oraz 10,6 mln ton suchej masy w 2030 r. [1]. Wzrost udziału, w strukturze energetycznej, odnawialnych źródeł energii wpływa w sposób znaczący na zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych – odnawialne źródła energii charakteryzuje niska emisja gazów cieplarnianych oraz zwiększenie bezpieczeństwa dostaw. Zastosowanie niekonwencjonalnych źródeł energii sprzyja rozwojowi technologicznemu i rozwojowi regionalnemu. Zgodnie z Dyrektywą Unii Europejskiej [2009/28/WE] udział energii pochodzącej z odnawialnych źródeł energii (OZE) do 2020 r. powinien stanowić 20% całego zużycia energii wykorzystywanej do produkcji energii elektrycznej, w procesach ogrzewania i chłodzenia oraz w transporcie. Zostały postawione cele strategiczne we wszystkich państwach członkowskich Unii Europejskiej (Projekt Dyrektywy UE 2008/0016) [11]. Dla Polski przewidywany udział energii pochodzącej z odnawialnych źródeł energii wynosi 15%. Potencjał energetyczny biomasy wynosi $3 \cdot 10^{15}$ MJ/rok w skali światowej,

mimo tego wykorzystywany jest on tylko w 7% (35% kraje wysoko rozwinięte i 3% kraje uprzemysłowione). Całkowity potencjał biomasy możliwej do wykorzystania w celach energetycznych w Polsce wynosi około 407,5 PJ (1 PJ = $1 \cdot 10^{15}$ J) [7].

Jednym z produktów spalania biomasy jest popiół, którego właściwości zależą od składu chemicznego spalanego surowca, w tym przypadku biomasy o zróżnicowanym składzie chemicznym. Popioły otrzymane w procesie spalania biomasy mogą być wykorzystywane jako źródło makro- i mikroelementów dla roślin oraz jako nawozy odkwaszające [15]. Mimo że na terenie województwa podkarpackiego w znaczącej większości znajdują się gleby III, IV i V klasy bonitacyjnej, a ok. 7,4% stanowią gleby VI klasy bonitacyjnej nadającej się do zalesienia, to ważnym czynnikiem obniżającym jakość gleb jest ich zakwaszenie. Ok. 71% powierzchni przeznaczonych do celów rolnych wymaga wapnowania [16].

Skład chemiczny popiołów z biomasy jest zróżnicowany i zależy od rodzaju spalanego surowca energetycznego. Podstawowym składnikiem chemicznym popiołów z biomasy jest SiO_2 , którego zawartość wynosić może od 26 do 54%. W skład chemiczny popiołów wchodzi metale alkaliczne, ziem alkalicznych oraz metale ciężkie. W tabeli 1 przedstawiono zawartość pierwiastków chemicznych w popiołach przemysłowych z biomasy.

Tab. 1. Pierwiastki wchodzące w skład popiołów przemysłowych z biomasy

Makroskładniki	Mikroskładniki	Pierwiastki śladowe
Si, Al, Fe, Mg, Ca, K, Na, Ti, P, S	Zn, Pb, Ni, Mn, Cr, Cu, Co, V, Ba, Cl	Cd, Mo, Se, Ge

Źródło: Opracowanie własne

Zawartość makro- i mikroskładników, a także pierwiastków śladowych, w tym metali ciężkich, w popiołach lotnych z biomasy jest zróżnicowana i zależy od rodzaju i warunków spalania surowca [4].

Obliguje to do prowadzenia badań i opracowywania nowych technologii zagospodarowania popiołów z biomasy. Zagospodarowanie odpadów ze spalania biomasy wymaga oceny ich właściwości fizykochemicznych i składu.

2. Materiał badań i metody

Materiałem do badań był popiół z biomasy (zrębki drzewne). Otrzymano popiół powietrznie suchy, który ucierano w moździerz porcelanowym, a następnie agatowym. Otrzymane próbki popiołu do analizy przechowywano w hermetycznych pojemnikach z polietylenu.

Zakres badań obejmował:

1. Ekstrakcję jednoetapową mieszaniną kwasów: HNO_3 , HF i HCl, w celu oznaczenia całkowitej zawartości w próbce metali: Na, K, Ca, Mg.
2. Ekstrakcję wodą destylowaną o regulowanym pH w zakresie 1-10, w celu zbadania i oceny wymywalności metali: Na, K, Ca, Mg z próbki popiołu.

3. Ekstrakcję sekwencyjną według metody Tessiera z wprowadzeniem etapu wstępnego ługowania wodą, w celu analizy specjacji funkcjonalnej oraz oceny mobilności metali: K, Ca z próbki popiołu.
4. Ekstrakcję sekwencyjną według metody Tessiera z wprowadzeniem etapu wstępnego ługowania wodą, wspomaganą mikrofalowo w celu zbadania i oceny wpływu mineralizacji mikrofalowej na wydajność ekstrakcji sekwencyjnej.

Metodyka badań

a) Ekstrakcja jednoetapowa – całkowita zawartość metali [5]

W tyglu teflonowym umieszczono $1 \pm 0,0001$ g popiołu, dodano mieszaninę kwasów: 8 cm^3 65% HNO_3 , 4 cm^3 40% HF i 2 cm^3 37% HCl oraz 10 cm^3 wody destylowanej. Odparowano do sucha na płycie grzejnej w temp. 96°C . Po ochłodzeniu przeniesiono stałą pozostałość za pomocą wody destylowanej na twardy sącdek. Przesącz zbierano do kolby miarowej o poj. 50 cm^3 i uzupełniono wodą destylowaną. Stałą pozostałość suszono w temp. 40°C do stałej masy.

b) Wymywanie wodą destylowaną o regulowanym pH w zakresie 1-10

Do zlewek o obj. 50 cm^3 odważono na wadze analitycznej próbki popiołu o masie $5 \pm 0,0001$ g, następnie dodano po 50 cm^3 przygotowanych roztworów ekstrahentów (woda destylowana, pH 1-10). Mieszano 15 min. za pomocą szklanej bagietki i zmierzono pH otrzymanych roztworów. Odstawiono próbki na 24 h i ponownie zmierzono pH. Po tym czasie roztwory przesączono na twardych sączech do kolb miarowych o poj. 50 cm^3 . Otrzymany eluat zakwaszono 1 cm^3 1 M HNO_3 i uzupełniono wodą destylowaną.

c) Ekstrakcja sekwencyjna

Przeprowadzono ekstrakcję sekwencyjną metodą Tessiera [9] z wprowadzeniem etapu wstępnego ługowania wodą. Roztwory ekstrakcyjne oraz warunki ekstrakcji zestawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Warunki ekstrakcji sekwencyjnej metodą Tessiera z wprowadzeniem etapu wstępnego ługowania wodą

Etap	Frakcja	Odczynnik ekstrahujący	Warunki prowadzenia ekstrakcji
0	Rozpuszczalna w wodzie	$50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, pH=7	2h/ 25°C , mieszanie ciągłe
1	Jonowymienna	50 cm^3 1 M MgCl_2 , pH=7	1h/ 25°C , mieszanie ciągłe
2	Rozpuszczalna w kwasach	50 cm^3 1 M bufor octanowy, pH=5	5h/ 25°C , mieszanie ciągłe
3	Tlenkowa	50 cm^3 0,04 M $\text{NH}_2\text{OH HCl}$ w 25% kwasie octowym, pH=2	6h/ 96°C , mieszanie okresowe

Etap	Frakcja	Odczynnik ekstrahujący	Warunki prowadzenia ekstrakcji
4	Pseudosiarczkowa	a) 50 cm ³ H ₂ O ₂ 30%, pH=2 b) 50 cm ³ 3,2 M CH ₃ COONH ₄	6h/85°C, mieszanie okresowe 1h/25°C, mieszanie ciągłe
5	Rezydualna	20 cm ³ HNO ₃ i 10 cm ³ HClO ₄ 15 cm ³ roztworu HCl (1:1) v/v	1h/90°C, mieszanie okresowe 1h/90°C, mieszanie okresowe

Źródło: Opracowanie własne

d) Ekstrakcja sekwencyjna wspomagana mikrofalowo

Przeprowadzono ekstrakcję sekwencyjną metodą Tessiera z wprowadzeniem etapu wstępnego ługowania wodą, wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym przez 20 minut w temperaturze 75°C.

Dla każdej próbki popiołu wykonano trzy równoległe próby. Stężenia badanych metali w roztworach poekstrakcyjnych oznaczono za pomocą absorpcyjnego spektrometru atomowego, stosowano wzbudzenie płomieniowe. W tabeli 3 zestawiono parametry, przy których mierzono absorpcję promieniowania dla poszczególnych metali.

Tab. 3. Wykaz metali i parametry oznaczenia metodą FAAS [8]

Metal	Długość fali [nm]	Szerokość przesłony [mm]	Układ kalibracji	Wzorce [mg/kg]	Moc lampy	Czułość [mg/dm ³]
Ca	422,7	0,7	liniowa	5, 15, 30, 10	23	0,092
K	766,5	0,7	nieliniowa	2, 6, 12, 3	12	0,043
Mg	285,2	0,7	nieliniowa	0,5, 1,5, 3, 1	13	0,0078
Na	589	0,7	nieliniowa	1, 3, 6, 2	9	0,012

Źródło: Opracowanie własne

3. Wyniki badań

Zawartość całkowita metali

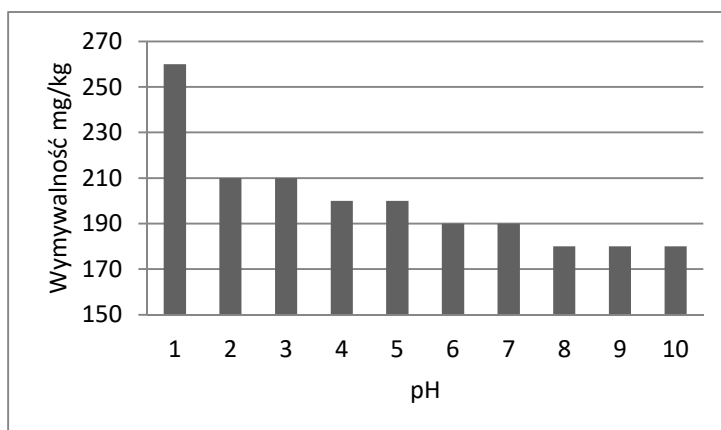
Po przeprowadzeniu ekstrakcji jednoetapowej popiołu mieszaniną kwasów HNO₃, HF, HCl wyznaczono zawartość badanych metali w popiele na poziomie: Na - 2,30%, K - 1,55%, Ca - 7,20%, Mg - 0,50% w przeliczeniu na suchą masę popiołu.

Ocena wpływu pH na wymywalność metali z popiołu za pomocą wody o regulowanym pH w zakresie 1-10

Dokonano oceny wpływu odczynu roztworów wodnych na wydajność ekstrakcji wybranych metali z badanego popiołu.

Na rycinie 1 przedstawiono wpływ pH roztworów wodnych na wymywalność sodu z próbki popiołu.

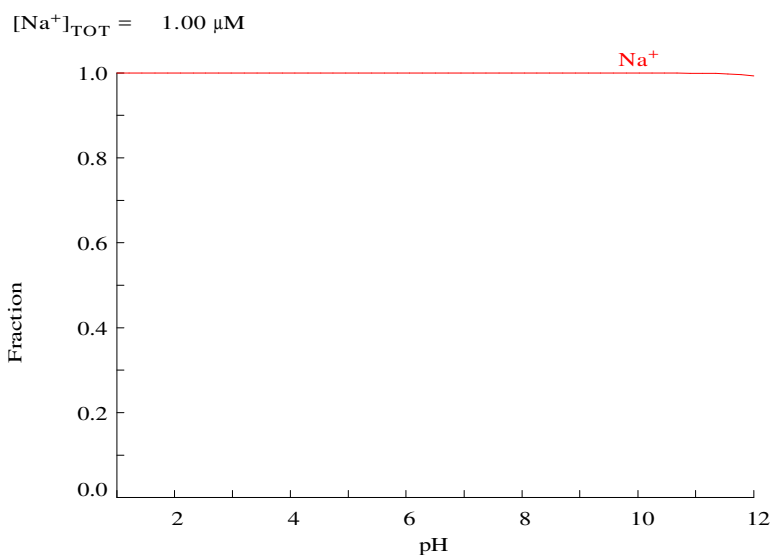
Ryc. 1. Wpływ pH na ekstrakcję sodu z badanego popiołu mg/kg, w przeliczeniu na suchą masę popiołu. Ekstrahent: woda destylowana pH 1-10 (KOH, HNO₃)



Źródło: Opracowanie własne

W środowisku silnie kwaśnym (pH=1) ekstrakcji ulega 250,0 mg/kg sodu w przeliczeniu na suchą masę popiołu. Wraz ze wzrostem pH wymywalność sodu łagodnie maleje. W zakresie pH 2-3 wynosi 210,0 mg/kg, następnie maleje do wartości 200,0 mg/kg (pH = 4-5), w środowisku o odczynie zbliżonym do obojętnego wynosi 190,0 mg/kg. W zakresie wyższych wartości pH utrzymuje się na stałym poziomie 180,0 mg/kg. Sód w całym zakresie pH ulega ekstrakcji w postaci kationu Na⁺, co przedstawia diagram frakcji sodu (ryc. 2).

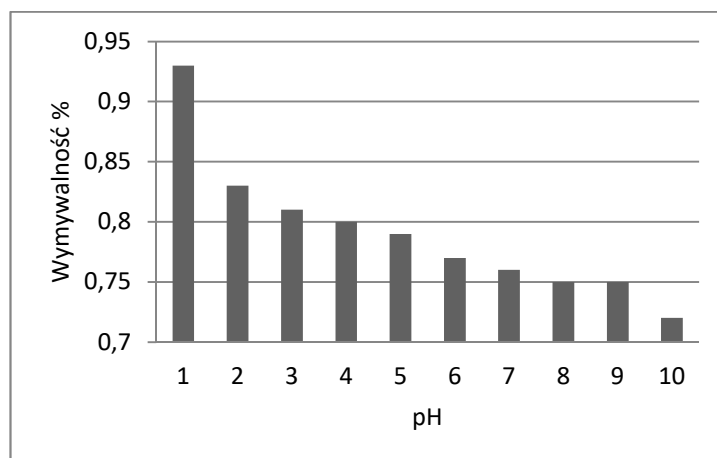
Ryc. 2. Diagram form chemicznych sodu w zależności od pH roztworu wygenerowany w programie Hydra/Medusa - 2010



Źródło: Opracowanie własne

Na rycinie 3 przedstawiono wpływ pH roztworów wodnych na wymywalność potasu z popiołu.

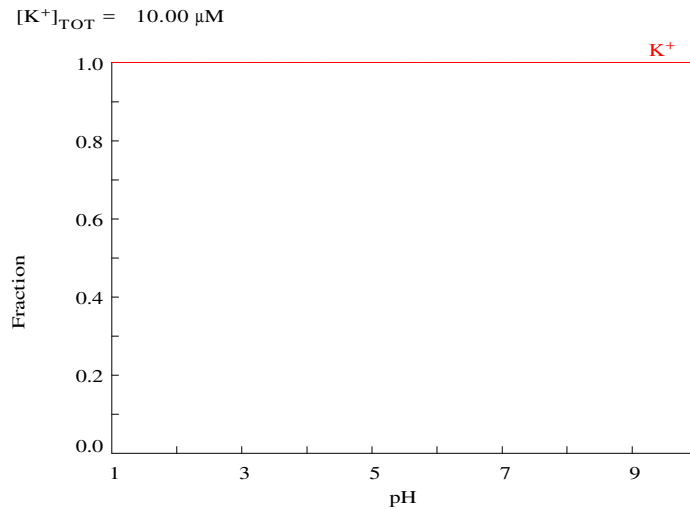
Ryc. 3. Wpływ pH na ekstrakcję potasu z badanego popiołu mg/kg, w przeliczeniu na suchą masę popiołu. Ekstrahent: woda destylowana pH 1-10 (NaOH, HNO₃)



Źródło: Opracowanie własne

W środowisku silnie kwaśnym (pH=1) wymywalność potasu wynosi 0,93% w przeliczeniu na suchą masę popiołu. Ekstrakcja wodą destylowaną o pH=2 jest mniej efektywna i wynosi 0,83%. Następnie maleje liniowo do wartości 0,79% dla pH=5. W zakresie pH 6-7 ponownie maleje. Podczas ekstrakcji wodą o odczynie zasadowym pH (8-9) utrzymuje stałą wartość 0,75% i znacząco maleje do wartości 0,72% dla pH=10. Ekstrakcji ulega forma K⁺ w całym zakresie pH (ryc. 4).

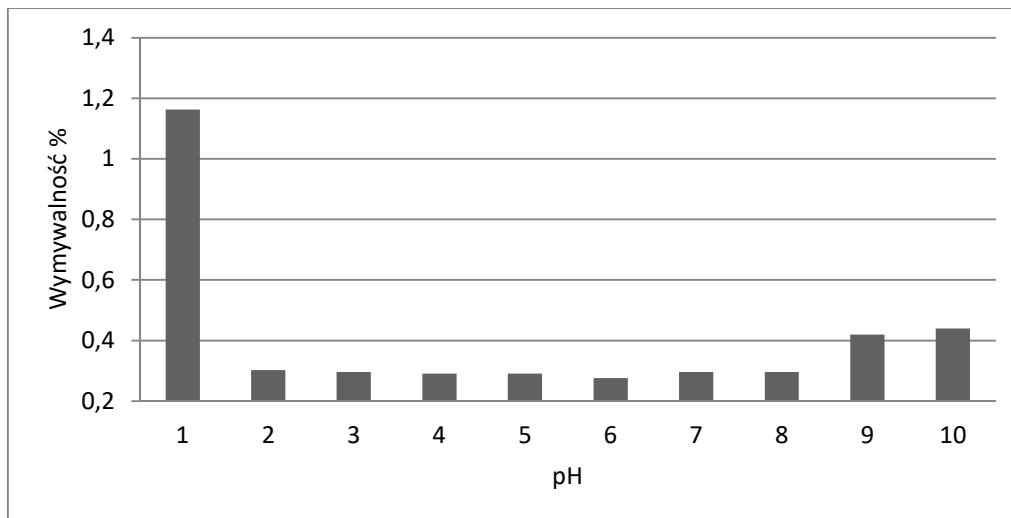
Ryc. 4. Diagram form chemicznych potasu w zależności od pH roztworu wygenerowany w programie Hydra/Medusa - 2010



Źródło: Opracowanie własne

Na rycinie 5 przedstawiono wpływ pH roztworów wodnych na wymywalność wapnia z popiołu.

Ryc. 5. Wpływ pH na ekstrakcję wapnia z badanego popiołu mg/kg, w przeliczeniu na suchą masę popiołu. Ekstrahent: woda destylowana pH 1-10 (KOH, HNO₃)

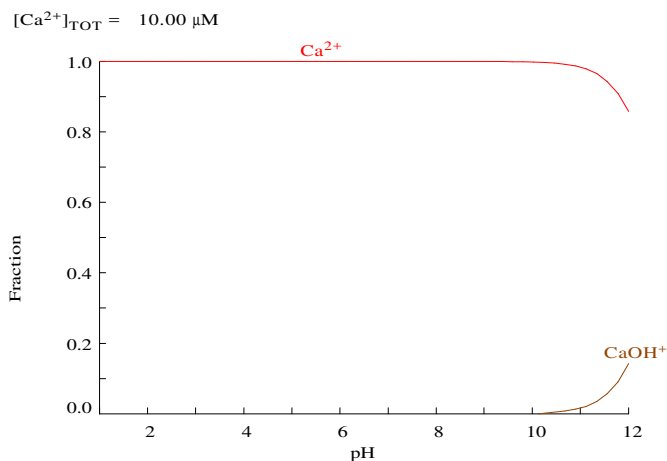


Źródło: Opracowanie własne

W środowisku silnie kwaśnym pH=1 wapń ulega ekstrakcji w postaci kationu Ca²⁺ (ryc. 6). Wymywalność wapnia w tych warunkach wynosi 1,16% (w przeliczeniu na

suchą masę popiołu) i gwałtownie maleje wraz ze wzrostem pH. Stałą wartość ok. 0,30% utrzymuje w zakresie pH 2–8. W zakresie wyższych wartości pH ekstrakcji ulega forma CaOH^+ , wówczas udział ekstrahowalnych form wapnia wynosi 0,43%.

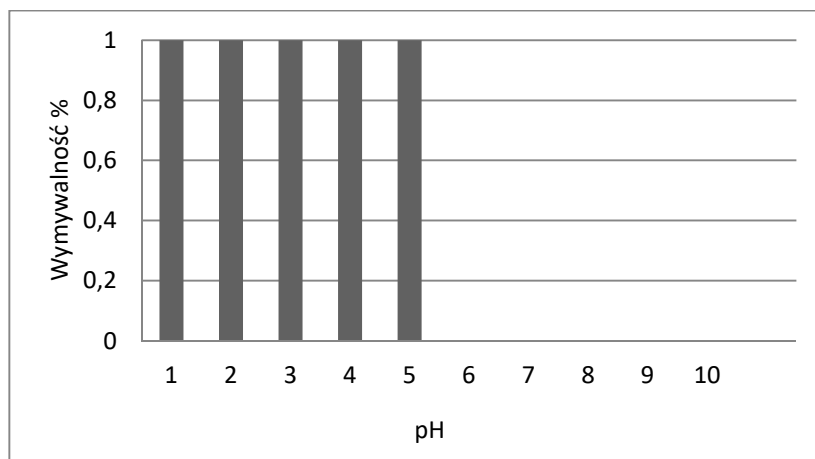
Ryc. 6. Diagram form chemicznych wapnia w zależności od pH roztworu wygenerowany w programie Hydra/Medusa - 2010



Źródło: Opracowanie własne

Na rycinie 7 przedstawiono wpływ pH roztworów wodnych na wymywalność magnezu z popiołu.

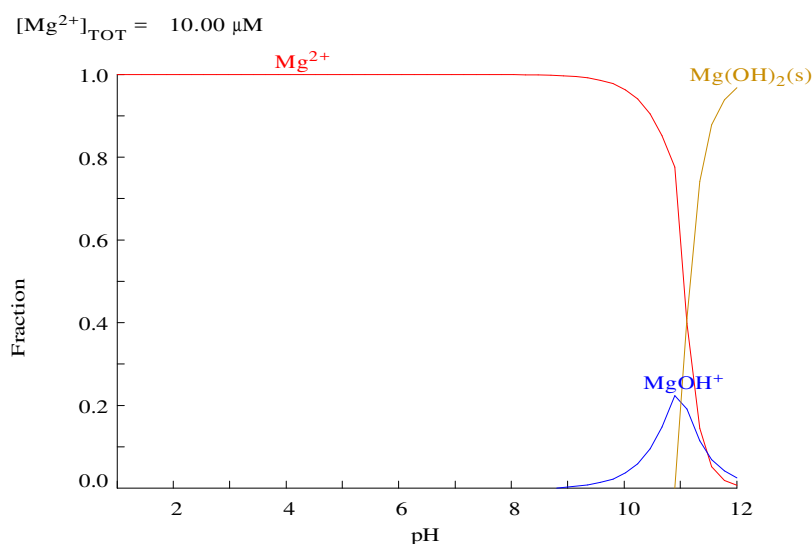
Ryc. 7. Wpływ pH na ekstrakcję magnezu z badanego popiołu mg/kg, w przeliczeniu na suchą masę popiołu. Ekstrahent: woda destylowana pH 1–10 (KOH, HNO_3)



Źródło: Opracowanie własne

Magnez w postaci kationu Mg^{2+} , ulega ekstrakcji wodą w zakresie pH 1–5, w ilości 1,00% w przeliczeniu na suchą masę popiołu. W zakresie pH 6–10 magnez nie ulega ekstrakcji. W zakresie wysokich wartości pH magnez występuje w postaci $MgOH^+$, co przedstawia diagram frakcyjny (ryc. 8).

Ryc. 8. Diagram form chemicznych magnezu w zależności od pH roztworu wygenerowany w programie Hydra/Medusa – 2010



Źródło: Opracowanie własne

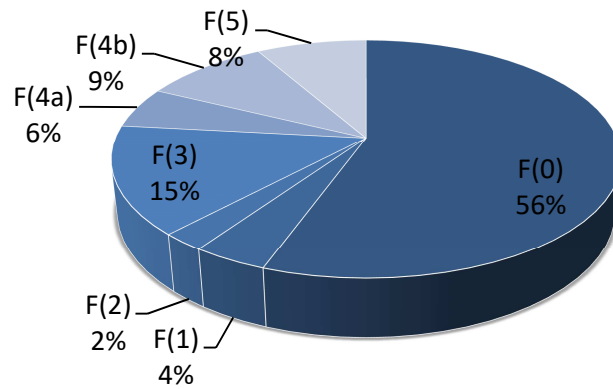
Frakcje chemiczne metali, ocena mobilności

Frakcję chemiczną definiuje się jako część analitu, która w określonych warunkach procesu ekstrakcji (tj.: rodzaju odczynnika ekstrahującego, temperatury, czasu prowadzenia procesu) ulega ekstrakcji z materiału do roztworu.

Dokonano oceny zawartości poszczególnych frakcji chemicznych badanych metali w popiele z biomasy oraz oceny mobilności metalu do środowiska. Za frakcje mobilne uważa się takie, które posiadają zdolność do migracji z popiołu do wód i gleby w warunkach zbliżonych do środowiskowych. Warunki takie spełniają etapy 0, 1 i 2 ekstrakcji sekwencyjnej.

Na rycinie 9 przedstawiono udział frakcji chemicznych potasu w popiele przemysłowym z biomasy.

Ryc. 9. Procentowy udział frakcji chemicznych potasu w badanym popiele, w stosunku do sumy wszystkich frakcji. (F0 - rozpuszczalna w wodzie, F1 - wymienna, F2 - rozpuszczalna w kwasach, F3 - tlenkowa, F4 a i b - pseudosiarczkowa, F5 - rezydualna)



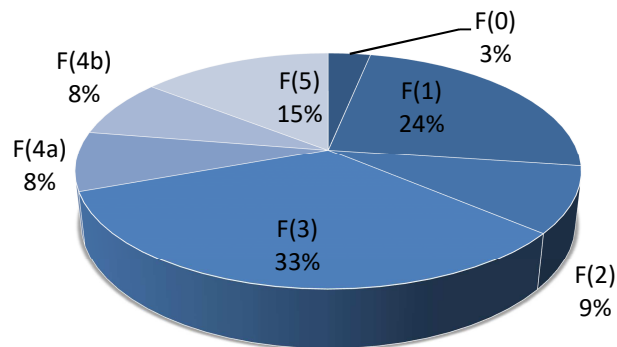
Źródło: Opracowanie własne

Fracje chemiczne popiołu, ze względu na zawartość potasu, tworzą szereg: rozpuszczalna w wodzie < pseudosiarczkowa = tlenkowa < rezydualna < rozpuszczalna w kwasach < wymienna.

Fracje mobilne potasu w badanym popiele (rozpuszczalna w wodzie, wymienna i rozpuszczalna w kwasach) stanowią 62% jego całkowitej zawartości.

Na rycinie 10 przedstawiono udział frakcji chemicznych wapnia w popiele przemysłowym z biomasy.

Ryc. 10. Procentowy udział frakcji chemicznych wapnia w badanym popiele, w stosunku do sumy wszystkich frakcji. (F0 - rozpuszczalna w wodzie, F1 - wymienna, F2 - rozpuszczalna w kwasach, F3 - tlenkowa, F4 a i b - pseudosiarczkowa, F5 - rezydualna)



Źródło: Opracowanie własne

Fracje chemiczne popiołu, ze względu na zawartość wapnia, tworzą szereg: tlenkowa < wymienna < pseudosiarczkowa < rezydualna < rozpuszczalna w kwasach < rozpuszczalna w wodzie.

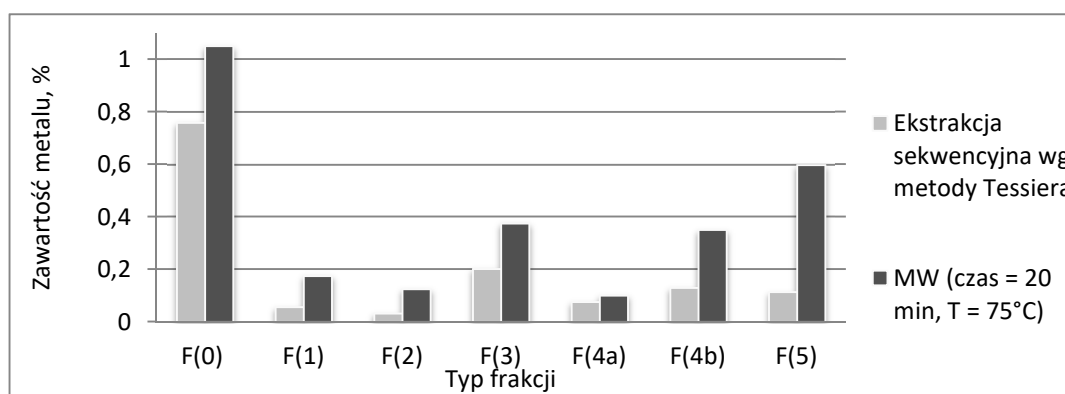
Fracje mobilne wapnia w badanym popiele (rozpuszczalna w wodzie, wymienna i rozpuszczalna w kwasach) stanowią 36% jego całkowitej zawartości w popiele.

Ocena wpływu mineralizacji mikrofalowej na przebieg ekstrakcji sekwencyjnej

Porównano przebieg ekstrakcji sekwencyjnej prowadzonej metodą konwencjonalną i wspomaganą mikrofalowo.

Na rycinie 11 porównano zawartość potasu we frakcjach chemicznych uzyskanych w różnych warunkach prowadzenia ekstrakcji sekwencyjnej.

Ryc. 11. Wpływ mineralizacji mikrofalowej na rozkład stężeń potasu w poszczególnych frakcjach popiołu: (F0 - rozpuszczalna w wodzie, F1 - jonowymienna, F2 - rozpuszczalna w kwasach, F3 - tlenkowa, F4a i b - pseudosiarczkowa, F5 - rezydualna, MW - mineralizacja mikrofalowa)



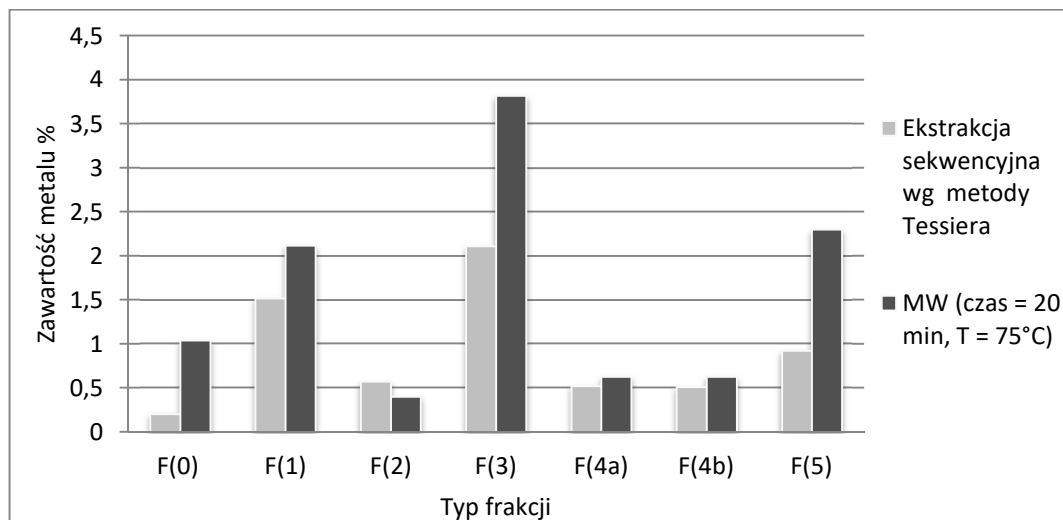
Źródło: Opracowanie własne

Na podstawie zgromadzonych informacji stwierdzić można, że zastosowanie mineralizacji mikrofalowej podczas ekstrakcji sekwencyjnej wpływa na jej przebieg. Zawartość potasu we frakcji rozpuszczalnej w wodzie zmienia się w sposób znaczący po zastosowaniu 20-minutowego procesu ekstrakcji wspomaganego promieniowaniem mikrofalowym ($T=75^{\circ}\text{C}$) z 0,76% do 1,05%. Zawartość metalu we frakcji wymiennej zmienia się z 0,06% (metoda konwencjonalna) do 0,18% dla procesu wspomaganego promieniowaniem. Zawartość potasu we frakcji tlenkowej zmienia się z 0,20% (ekstrakcja metodą konwencjonalną) do 0,38% po zastosowaniu ekstrakcji wspomaganą mikrofalowo. Nie odnotowano znaczącego wpływu mineralizacji na przebieg procesu ekstrakcji roztworem nadtlenu wodoru. Ilość potasu wyekstrahowana natomiast roztworem octanu amonu wynosi 0,13% (metoda konwencjonalna). Przeprowadzenie procesu ekstrakcji wspomaganego promieniowaniem mikrofalowym powoduje wzrost zawartości potasu we frakcji F4b do 0,35% w przeliczeniu na suchą masę popiołu.

Zawartość potasu we frakcji rezydualnej jest znacząco wyższa po przeprowadzeniu ekstrakcji wspomaganiej mikrofalowo.

Na rycinie 12 porównano zawartość wapnia we frakcjach chemicznych uzyskanych w różnych warunkach prowadzenia ekstrakcji sekwencyjnej.

Ryc. 12. Wpływ mineralizacji mikrofalowej na rozkład stężeń wapnia w poszczególnych frakcjach popiołu: (F0 – rozpuszczalna w wodzie, F1 – jonowymienna, F2 – rozpuszczalna w kwasach, F3 – tlenkowa, F4a i b – pseudosiarczkowa, F5 – rezydualna, MW – mineralizacja mikrofalowa)



Źródło: Opracowanie własne

Przedstawione wyniki, wskazują na znaczący wpływ mineralizacji mikrofalowej na zawartość wapnia we frakcji rozpuszczalnej w wodzie. Zmienia się ona z 0,20% (metoda konwencjonalna) do ok. 1,00% po zastosowaniu mineralizacji mikrofalowej. Zawartość metalu we frakcji wymiennej otrzymanej w wyniku ekstrakcji metodą konwencjonalną wynosi 0,57%. Zastosowanie promieniowania mikrofalowego w temperaturze 75°C powoduje zwiększenie zawartości metalu we frakcji F1 do ok. 2,00%. Zastosowanie mineralizacji wspomaganiej mikrofalowo powoduje wzrost zawartości metalu we frakcji F3 do 3,80%. Zastosowanie promieniowania mikrofalowego podczas ekstrakcji frakcji pseudosiarczkowej nie zwiększa wydajności ekstrakcji. Zawartość wapnia we frakcji rezydualnej jest niższa podczas ekstrakcji metodą konwencjonalną. Promieniowanie mikrofalowe zwiększa zawartość metalu we frakcji F5 do 2,30%.

4. Wnioski

Wykorzystanie biomasy jako alternatywnego źródła energii dla konwencjonalnych paliw kopalnych związane jest z szeregiem zalet, z punktu widzenia ochrony środowiska. Jakościowy skład elementarny biomasy i węgla jest taki sam, różnice wynikają natomiast z zawartości procentowej poszczególnych składników. Najbardziej znaczące różnice wynikają z ok. 4-krotnie większego udziału masowego tlenu w biomase w porównaniu do węgla, mniejszej ilości węgla pierwiastkowego oraz

siarki i azotu. Różnice wynikające z udziału wymienionych pierwiastków wpływają na emisję szkodliwych substancji do atmosfery, tj. tlenków węgla, azotu, pyłu oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, np. ksylenu, aldehydów lub związków organicznych związanych z chlorem (np. chlorek metylu). Podczas procesu spalania biomasy emitowana jest ilość dwutlenku węgla równoważna ilości zużytej podczas procesu fotosyntezy. Bilans emisji CO₂ jest zerowy. Zmniejszona jest emisja dwutlenku siarki, ze względu na mniejszą zawartość siarki w biomacie oraz wiązanie siarki przez popioły otrzymane w procesie spalania biomasy. Ograniczona jest również emisja tlenków azotu (NO_x) i tlenku węgla (CO). Stosowanie biomasy niesie za sobą szereg zalet związanych nie tylko ze zmniejszoną ilością emitowanych zanieczyszczeń. Rozpowszechnienie biomasy jako źródła energii otrzymanego w procesie termicznym jest przyczyną powstawania dużej ilości popiołów o alkalicznym odczynie. Pozostałość po spaleniu biomasy stosowana może być jako zamiennik nawozów mineralnych stosowanych w celu zmniejszenia kwasowości hydrolitycznej gleby.

Na podstawie przeprowadzonych badań wyznaczono zawartość metali alkalicznych i ziem alkalicznych w popiele przemysłowym z biomasy. Stwierdzono, że metale występują w badanym popiele jako makroskładniki: wapń (7,20%), sód (2,30%), potas (1,55%), magnez (0,50%). Wymywalność metali z popiołu zależy od pH roztworu. Po przeprowadzeniu siedmioetapowej ekstrakcji sekwencyjnej według procedury Tessiera z wprowadzonym etapem wstępnym ługowania wodą scharakteryzowano ilościowo frakcje K i Ca: F(0) – rozpuszczalną w wodzie, F(1) – jonowymienną, F(2) – rozpuszczalną w kwasach, F(3) – tlenkową, F(4a) i (4b) – pseudosiarczkową i F(5) – rezydualną.

Na podstawie oceny mobilności wybranych metali w popiele przemysłowym z biomasy w warunkach zbliżonych do środowiskowych stwierdzono, że frakcje mobilne potasu stanowią 62% a frakcje mobilne wapnia 36% ich całkowitych zawartości w badanym popiele.

Ocena wpływu mineralizacji mikrofalowej na przebieg ekstrakcji sekwencyjnej wykazała, że zastosowanie mineralizacji mikrofalowej podczas ekstrakcji sekwencyjnej znacząco skraca czas trwania procesu oraz zwiększa efektywność wydzielania zarówno potasu i wapnia.

Bibliografia

1. Celińska A., *Charakterystyka różnych gatunków upraw energetycznych w aspekcie ich wykorzystania w energetyce zawodowej*, Polityka Energetyczna, t. 12 (2), Warszawa 2009, s. 59.
2. Głodek E., *Spalanie i współspalanie biomasy*, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Opole 2010, s. 18.
3. Haustein E., Grabarczyk L., *Wpływ współspalania biomasy z węglem kamiennym na wybrane właściwości fizyczno-chemiczne popiołu lotnego*, Polityka Energetyczna, t. 15 (2), Gdańsk 2012, s. 88.
4. Kalembasa D., *Ilość i skład chemiczny popiołu z biomasy roślin energetycznych*, Acta Agrophysica, t. 7 (4), Lublin 2006, s. 909.
5. Kalembkiewicz J., Chmielarz U., *Functional speciation and leachability of titanium group from industrial fly ash*, „Fuel” 2014, t. 123, s. 73.

6. Kaliszewski A., *Aktualizacja Krajowego Programu Zwiększania Lesistości 2014. Synteza*, Instytut Badawczy Leśnictwa Zakład Zarządzania Zasobami Leśnymi, Sękocin Stary 2014.
7. Lebecki K., *Właściwości palne stosowanych w energetyce pyłów pochodzących z biomasy*, Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach, t. 1, (6), Katowice 2010, s. 71.
8. Perkin-Elmer, *Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry*, Norwalk, Connecticut, USA, 1982.
9. Tessier A., Campbell P., Bisson M., *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace*, „Anal. Chem.”, t. 51 (7), Sainte-Foy 1979, s. 844.
10. Wasielewski R., Skawińska A., *Podstawy klasyfikacji odpadów biodegradowalnych jako biomasy*, Ochrona Środowiska, t. 36 (4), Zabrze 2014, s. 45.

Akty prawne

11. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/0016 z dnia 23 stycznia 2008 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych.
12. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE.
13. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 14 sierpnia 2008 r. w sprawie szczegółowego zakresu obowiązków uzyskania i przedstawienia do umorzenia świadectw pochodzenia, uiszczenia opłaty zastępczej, zakupu energii elektrycznej i ciepła wytworzonych w odnawialnych źródłach energii oraz obowiązku potwierdzania danych dotyczących ilości energii elektrycznej wytworzonej w odnawialnym źródle energii (Dz. U. Nr 156, poz. 969).
14. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 22 kwietnia 2011 r. w sprawie standardów emisyjnych (Dz. U. Nr 95, poz. 558).
15. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. Nr 112, poz. 1206).

Źródła internetowe

16. <http://monitoruj.podkarpackie.pl/ochrona-powietrza-i-gleby.html> (dostęp: 20.05.2017).