

## Резюме

на монография,

представена от

*гл. ас. д-р инж. Цветелина Станимирова Петрова*

за участие в конкурс, публикуван в ДВ, брой 25/26.03.2021г.,

за заемане на академична длъжност „доцент“ по

**Професионално направление:** 5.4. Енергетика

**Научна или учебна специалност:** Енергопреобразуващи технологии и системи

### **Показател 3 от група В от минимални изисквани точки за АД „доцент“**

**Петрова Ц.С.,** *Вредни за околната среда продукти при газификация и изгаряне на твърди биогорива.* Монография, София, 2021г. , изд. „Авангард Прима“, ISBN 978-619-239-575-9 (мека.подв.), ISBN 978-619-239-576-6 (pdf)

Интензивното развитие на индустрията обичайно е свързано със завишени нужди от енергия, на достъпни цени и в достатъчна наличност. Изгарянето на изкопаеми горива е било и все още е основният енергиен източник в света. По тази причина влиянието на вторичните продукти на горене върху околната среда, климата и качеството на живот на хората и екосистемите е във фокуса на съвременната наука. Установена е и необходимостта от лесно достъпни и екологосъобразни енергоносители. В тази връзка, последните десетилетия активно се разработват разнородни биогорива, за направата на които е използвана биомаса, и съответни нискоемисионни технологии, необходими за тяхното оползотворяване. В този случай от съществена важност е използваната суровина да бъде остатъчна биомаса.

Биомасата е най-големият възобновяем енергиен източник поради огромната си наличност и ниските нетни емисии на CO<sub>2</sub>. Друго предимство на този възобновяем ресурс е, че може да бъде превърнат в твърди, течни и/или газови горива (биогорива). Сектори като селското стопанство, хранителната и мебелната промишленост произвеждат големи количества остатъци от биомаса всяка година. Тази отпадъчна биомаса е суровина с обещаващ енергиен потенциал. Горивата, произведени от нея, могат да бъдат изгаряни както в отоплителни системи, така и в промишлени енергийни системи. Поради това е важно да се проучат различни процеси за оползотворяване на биомасата и образуването на вредни за околната среда техни странични/вторични продукти. Най-често срещаните процеси на термохимично преобразуване на биомасата са пиролиза, газификация и изгаряне. В хода на процеса на газификация органичната маса в състава на изкопаеми или алтернативни горива се преобразува в твърди, течни и газообразни продукти. Обикновено се използва химичен реактор, работещ при умерени до високи температури, 700–1500 °C и субстехиометрични условия, при наличие на газифицираща среда (газифициращ агент) – смес от въздух, кислород, водна пара и/или въглероден диоксид. Полученият газ се нарича сингаз или синтетичен газ, който се

състои основно от въглероден оксид (CO), водород (H<sub>2</sub>), метан (CH<sub>4</sub>) и сравнително ниска концентрация на въглероден диоксид (CO<sub>2</sub>) и въглеводороди.

Грижата за околната среда и здравето на населението водят до завишен контрол за спазване на нормите за качеството на атмосферния въздух и на този в затворени помещения. Източниците на замърсяване са много и от различно естество. Към настоящия момент в България сериозно внимание се обръща на замърсяването с фини прахови частици (ФПЧ) на атмосферния въздух. На постоянен мониторинг е подложено съдържанието на ФПЧ<sub>10</sub> и ФПЧ<sub>2,5</sub> в него, тъй като те имат неблагоприятно въздействие върху дихателната и сърдечно-съдовата система. Актуални изследвания показват, че ФПЧ със субмикронни размери са дори по-опасни за хората от наблюдаваните ФПЧ<sub>10</sub> и ФПЧ<sub>2,5</sub>. Този вид частици често се наричат ултрафини прахови частици (УФПЧ) и са свързани с антропогенните източници на емисии. Вредното въздействие на УФПЧ при замърсяването на въздуха е най-вече вследствие вдишване, тъй като този вид прахови частици постъпват в организма основно чрез дихателната система, и водят до значителни токсични и здравни ефекти. Носът и бронхиолите не могат да филтрират ефективно УФПЧ, поради което те имат високо ниво на белодробното отлагане и могат да достигнат дълбоко в белите дробове.

Извършените анализи на нивата и основните източници на замърсяване на атмосферния въздух в Р. България с ФПЧ сочат, че източникът, имащ най-висок дял в общото замърсяване, съгласно данни от Националните доклади за състоянието и опазването на околната среда (2013-2018г.) на Изпълнителна агенция по околна среда, е битовото горене. За разглеждания в настоящата монография период (2013-2018г.) този дял е, както следва: за ФПЧ<sub>10</sub> – между 46 и 59%, за ФПЧ<sub>2,5</sub> - между 78 и 83%.

В България все повече се използват пелети, поради по-лесната експлоатация/обслужване на инсталациите за битово отопление с този тип гориво. Но биогоривата, произведени в страната ни от остатъчна биомаса, не са добре изучени по отношение на емисии на ФПЧ. По тази причина в настоящата разработка изборът е върху твърди биогорива, произведени от биомаса в Р. България.

Апаратурата за измерване на ФПЧ може условно да се раздели на два типа: а) апаратура, базирана на оптичен принцип; и б) филтър-базирана апаратура, т.е. работеща по гравиметричния метод. Количествено ФПЧ могат да бъдат определени чрез тяхното директно измерване или индиректно/тегловно - чрез задържащи ФПЧ филтри.

**Монографичният труд е посветен на охарактеризиране на вредни за околната среда продукти, емитирани по време на оползотворяване на различни видове твърди биогорива, произведени от биомаса, налични на българския пазар. Използвани са както директен (оптичен) метод, така и индиректен (гравиметричен) метод за измерване на ФПЧ.**

Измерени са концентрациите на ФПЧ<sub>10</sub> и ФПЧ<sub>2,5</sub> във въздуха в помещение по време на изгаряне на пет вида твърди биогорива (костилки от череша и четири вида пелети - от слънчогледови люспи, люцерна, слама от пшеница и рапица) при температура 550°C. Наблюдават се значителни разлики в концентрацията на

измерваните ФПЧ в зависимост от използваното биогориво. Отчетените концентрации на ФПЧ<sub>2,5</sub> и ФПЧ<sub>10</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) при изгарянето на рапица, люцерна и костилки от череша са значително по-високи от тези за слънчогледови люспи и слама от пшеница.

Изследвани са морфологията и химичният състав на прахови частици, събрани по време на газификация на три вида биогорива (рапица, слънчогледови люспи и иглолистна дървесина). Процесът е проведен в лабораторен проточен реактор тип Drop Tube Furnace (DTF) в две различни газифициращи среди/атмосфери ( $\text{O}_2/\text{N}_2$  и  $\text{O}_2/\text{N}_2/\text{CO}_2$ ) при температура 1000°C. С помощта на тринадесетстепенен каскаден филтър на Dekati® Ltd е изследвано както масовото разпределение на ФПЧ по размер, така и влиянието на вида на използваното биогориво и газифициращия агент. В рамките на монографията са представени резултати от химичното охарактеризиране както на ФПЧ, попадащи под европейското и българското законодателство (ФПЧ<sub>10</sub> и ФПЧ<sub>2,5</sub>), така и на такива извън него, но с доказано вредно влияние върху здравето на човека, УФПЧ (ФПЧ<sub>1</sub>, ФПЧ<sub>0,65</sub> и ФПЧ<sub>0,26</sub>). За охарактеризиране на образците с прахови частици са използвани следните неструктивни методи за анализ: SEM/EDS, XRF, XPS и EPR.

Установен е ефектът на газифициращия агент и на твърдото биогориво върху общия добив на циклонни частици и на ФПЧ. Най-малко количество коксови частици са измерени в случай на газификация на иглолистна дървесина, а тези от слънчогледови люспи са в най-голямо количество, независимо от газифициращия агент. Най-малко е количеството ФПЧ в 13-степенната каскада в случай на газификация на рапица, независимо от вида на газифициращия агент. Най-голямо е количеството събрано вещество при газификация на слънчогледови люспи в  $\text{O}_2/\text{N}_2/\text{CO}_2$  среда. Газификацията на трите вида биогориво в среда от  $\text{O}_2/\text{N}_2/\text{CO}_2$  води до понижени емисии на циклонни частици и до повишени емисии на ФПЧ с размер от 10 до 0,03  $\mu\text{m}$ , независимо от използвания тип биогориво.

Субмикронните частици са преобладаващата част в събраното количество вещество в импактора: ФПЧ с размер от 1 до 0,3  $\mu\text{m}$  при газификация в  $\text{O}_2/\text{N}_2$  среда и ФПЧ с размер от 1,6 до 0,3  $\mu\text{m}$  при газификация в  $\text{O}_2/\text{N}_2/\text{CO}_2$ .

При провеждане на експеримента в среда от  $\text{O}_2/\text{N}_2/\text{CO}_2$  се наблюдава отчетливо унимодално разпределение по размер на частиците единствено за рапицата. Всички пикове в масите на изследваните ФПЧ при газификация в  $\text{O}_2/\text{N}_2/\text{CO}_2$  са леко изместени вдясно, но остават в областта на УФПЧ.

Морфологията и химичният състав на прахови частици, събрани при газификация на биомаса, са изследвани чрез SEM/EDS метод. Анализирани са следните видове ФПЧ: ФПЧ<sub>1</sub> и коксови частици, както и избрани образци от ФПЧ<sub>0,26</sub>, ФПЧ<sub>0,65</sub> и ФПЧ<sub>2,5</sub>.

Получените резултати от проведения EDS анализ показват значително количество въглерод във всички изследвани образци с ФПЧ<sub>1</sub>. В среда от  $\text{O}_2/\text{N}_2$  ФПЧ<sub>1</sub> показват следното съдържание на въглерод: 88,08 wt.% за рапица, 88,86 wt.% за иглолистна дървесина и 91,88 wt.% за слънчогледови люспи. В случай на газифициращ агент  $\text{O}_2/\text{N}_2/\text{CO}_2$ , съдържанието на въглерод във ФПЧ<sub>1</sub> е между 90,23 wt.% (рапица) и 94,63 wt.% (иглолистна дървесина). Получените резултати са в съответствие с независими изследвания на други автори, съгласно които ФПЧ под 1  $\mu\text{m}$ , получени при

газификацията на биомаса, съдържат значително количество въглерод (над 80 wt.%), който обикновено се определя като сажди, дължащи се на непълното окисление на въглеводородите в състава на горивата.

Резултатите от извършения EDS анализ на коксови частици показва, че във всички изследвани проби присъстват въглерод, кислород, калий, калций, магнезий и мед, независимо от вида на биомасата и на газифициращия агент. Съдържанието на въглерод в кокса от рапица е най-ниско, докато в кокса от иглолистна дървесина е най-високо, независимо от газифициращия агент. Химичните елементи натрий, хлор и фосфор са идентифицирани в малки количества (под 0,86 wt.%) единствено в проби кокс от рапица. Желязо е измерено в незначителни количества (под 0,18 wt.%) в някои от изследваните образци. За този химичен елемент не е установена тенденция в количественото му разпределение. Проведеният SEM анализ показва наличието на разпръснати частици, характеризиращи се с пореста структура, с различна геометрична форма и размери, включително частици кокс с размер, по-голям от 100  $\mu\text{m}$ .

Резултатите от SEM/EDS показват, че изследваните прахови частици със субмикронни размери съдържат над 80 wt.% въглерод, което позволява те да се разглеждат като сажди, образувани поради непълното окисление на въглеводородите в състава на биомасата. С нарастване на размера на частиците съдържанието на въглерод постепенно намалява, което е за сметка на пепелния минерален състав. Установено е наличието на алкални метали (като К), както и на халогенни елементи (Сl), типично съставляващи УФПЧ, докато алкалоземните метали са идентифицирани главно в състава на фините и груби частици (с размер  $> 10 \mu\text{m}$ , т.е. коксови частици).

Във всички изследвани чрез XRF анализ прахови частици (ФПЧ<sub>0,26</sub>, ФПЧ<sub>0,65</sub>, ФПЧ<sub>1</sub>, ФПЧ<sub>2,5</sub>, ФПЧ<sub>10</sub> и коксови частици) са идентифицирани оксиди на Fe, Mn и S. Калцийт е преобладаващият химичен елемент в коксовите частици, независимо от използвания тип биомаса и газифициращ агент. Във всички проби, подложени на XRF анализ, е установена тенденция към понижение на дела на съединенията на сярата и хлора с увеличението на размера на ФПЧ, независимо от вида на използваната биомаса и газифициращия агент. Най-разпространеният макрокомпонент (със съдържание над 3%) във всички изследвани проби на ФПЧ<sub>10</sub> и ФПЧ<sub>2,5</sub> е желязото. В УФПЧ (ФПЧ<sub>1</sub>, ФПЧ<sub>0,65</sub> и ФПЧ<sub>0,26</sub>) от селскостопански остатъци (рапица и слънчогледови люспи) макрокомпонентите са оксидите на Fe, К и Сl, докато в УФПЧ от иглолистната дървесина основният компонент е Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Установените резултати съответстват добре на изследвания, описани от други автори, съгласно които парите на летливите съединения могат да участват в процеси на кондензация или да взаимодействат с повърхността на летящи пепелни частици, в т.ч. и сажди, които играят ролята на зародишообразуватели. По този начин концентрацията на кондензиращи пепелообразуващи елементи като К, S, Сl, Zn, Pb и други се увеличава с намаляването на размера на частиците.

Химичният състав на ФПЧ<sub>1</sub>, определен посредством XPS метода, съответства добре на EDS анализа, потвърждавайки, че основният компонент в изследваните частици е въглерод, което се дължи на неговото непълно окисление. Ефектът на газифициращия агент е ясно изразен - присъствието на CO<sub>2</sub> в газифициращата среда

води по повишено количество въглерод в структурата на ФПЧ<sub>1</sub>. Елементите О и Si са идентифицирани във всички изследвани образци. В изследваните проби ФПЧ<sub>1</sub> от иглолистна дървесина не е установено наличие на хлор, докато той присъства във всички други проби в количество до 0,7 at%. Наличие на калций (0,4 at%) е установено само в пробата от слънчогледови люспи, газифицирани в O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>.

Електронен парамагнитен резонанс (EPR) е използван за идентифициране на парамагнитни съединения в коксовите частици, събрани в двата циклона по време на газификация на твърди биогорива. Записаните EPR спектри показват наличие на два основни сигнала: широк сигнал с  $g \approx 2,1 - 2,6$  и тесен остър сигнал с  $g \approx 2,002 - 2,003$ . Широкият EPR сигнал се отдава на парамагнитните метални йони Fe<sup>3+</sup> и Mn<sup>2+</sup>, докато тесният остър сигнал - на въглерод-центрираните радикали (частиците сажди), явяващи се като основен парамагнитен продукт на процеса. Най-високо съдържание на въглерод се наблюдава в кокса, получен при газификация на слънчогледови люспи в N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> атмосфера, а най-ниското е установено в рапицата, газифицирана при същите условия.

Изследвани са и са сравнени резултатите на проби коксови частици, събрани по време на следните процеси: изгаряне на иглолистна дървесина при температура 1000°C и 1100°C; газификация на рапица, слънчогледови люспи и иглолистна дървесина в две различни атмосфери (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) при температура 1000°C. В случаите, при които е приложимо, са използвани повече от един метод за изследване/охарактеризиране на прахови частици. Извършените SEM/EDS и XRF анализи показват, че независимо от вида на биомасата и използваната технология за преобразуване, големите частици кокс съдържат предимно въглерод и кислород, както и малки количества калций, магнезий, калий и желязо. Чрез SEM/EDS анализ са изследвани прахови частици от общ кварцов филтър, пробонабрани в процеса на изгаряне на иглолистна дървесина при температура 1000°C и 1100°C. Изследваните ФПЧ от кварцовия филтър при температура 1100°C са с по-високо съдържание на въглерод (35,82 wt.%) и кислород (40,88 wt.%) и с по-ниско съдържание на калций (14,83 wt.%) в сравнение в ФПЧ, събрани при 1000°C. След извършения SEM анализ е установено наличие на УФПЧ и при двете температури.

Експерименталната работа и необходимите анализи са финансирани и извършени в рамките на следните научноизследователски проекти:

- Международен проект КОСТ Акция CM 1404 „Химия на интелигентни енергоносители и технологии“ (COST Action CM1404 - Chemistry of Smart Energy Carriers and Technologies (SMARTCATS)), <https://www.cost.eu/actions/CM1404/#tabs|Name:overview>, 03/2014-05/2019, ръководител Dr. Mara De Joannon.

- Договор № 182ПР0014-10 „Изграждане на експериментален модул за контрол на емисии от фини прахови частици“, 03/2018-10/2018, научен проект „Перспективни ръководители“, Научноизследователски сектор (НИС), Технически Университет – София (ТУ-София), ръководител гл. ас. д-р инж. Цветелина Станимирова Петрова.

- Договор №201ПР0017-10 „Състав и характеристики на вторични продукти, получени при оползотворяване на съвременни биогорива“, 03/2020-10/2020, научен

проект „Перспективни ръководители“, НИС, ТУ-София, ръководител гл. ас. д-р инж. Цветелина Станимирова Петрова.

- Национална научна програма „Опазване на околната среда и намаляване на риска от неблагоприятни явления и природни бедствия“, <https://nnpos.wordpress.com/>, одобрена с Решение на МС № 577/17.08.2018 г. и финансирана от МОН (Споразумение № ДО1-230/06-12-2018 г. и Допълнително споразумение № ДО1-322/18-12-2019 г.), период за изпълнение на програмата: 12/2018-12/2023, ръководител чл.-кор. проф. дфн Костадин Ганев.

## Abstract

of a monograph

applied by

*Senior Assist. Prof. PhD Tsvetelina Stanimirova Petrova*

for participation in a competition for an academic position **Associate Professor** at the Technical University of Sofia, announced in the State newspaper № 25/26.03.2021

**Professional orientation:** 5.4 Energetics

**Speciality:** Energy-transforming technologies and systems

**Petrova T.S.**, *Environmentally harmful products during gasification and combustion of solid biofuels*. Monograph, Sofia, 2021, Avangard Prima, ISBN 978-619-239-575-9 (print), ISBN 978-619-239-576-6 (pdf)

The intensive industry development is usually associated with increased energy needs, at affordable prices and sufficient availability. Combustion of fossil fuels has been and still is the main energy source in the world. For this reason, the impact of by-products of combustion on the environment, climate and life quality of people and ecosystems is in the focus of modern science. The need for easily accessible and environmentally friendly energy sources has also been identified. Therefore, in recent decades, different types of biofuels obtained from biomass has been investigated, as well as relevant low-emission technologies necessary for their utilization. In this case, it is important that the feedstock used is residual biomass.

Biomass is the largest renewable energy source because of its huge availability and low net CO<sub>2</sub> emissions. Another advantage of this renewable source is that it can be converted into solid, liquid and/or gaseous fuels (biofuels). Agriculture, food and furniture industry produce/generate large amounts of residues every year. This residue biomass is a feedstock that has promising energy potential. The fuels, obtained from this biomass, can be burnt in both heating systems and industrial energy systems. Therefore, it is important to be investigated the different processes for biomass utilization and its secondary/by-products having a harmful impact on the environment. Pyrolysis, gasification and combustion are the most often used processes of thermochemical conversion. During gasification, the organic components in the fossil and alternative fuels are transformed into solid, liquid and gaseous products. Usually, the chemical reactors used, operate at moderate to high temperatures, 700–1500 °C, with the presence of a gasifying atmosphere (agent) – a mixture of air, oxygen, steam and/or carbon dioxide under sub-stoichiometric conditions. The resulting gas is called producer gas or synthetic gas (syngas) and it is mainly composed of carbon monoxide (CO), hydrogen (H<sub>2</sub>), methane (CH<sub>4</sub>), and a small amount of CO<sub>2</sub> and hydrocarbons.

Concern about the environment and human health leads to increased control about compliance with the norms for the quality of both the atmospheric and indoor air. The pollution sources are more and with different nature. Recently in Bulgaria, the attention is on the particulate matter (PM) pollution of the ambient air. The content of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in the

ambient air is constantly monitored, as they have an adverse effect on the respiratory and cardiovascular systems. Current researches show that submicron-sized PM is even more dangerous to humans than the monitored PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>. This type of particle is often called ultrafine particulate matter (UFPM) and is associated with anthropogenic emission sources. The harmful effects of UFPM in air pollution are mainly due to inhalation, as this type of particulates enter the body mainly through the respiratory system, and lead to significant toxic and health effects. The nose and bronchioles cannot effectively filter UFPM, therefore they have a high level of pulmonary deposition and can reach deep into the lungs.

The performed analyzes of the levels and the main sources of air pollution in the Republic of Bulgaria with PM show that the source with the highest share in the total pollution, according to data from the National Reports on the State and Protection of the Environment (2013-2018) of the Executive Environment Agency, is household combustion. For the period considered in this monograph (2013-2018) this share is as follows: for PM<sub>10</sub> - between 46 and 59%, for PM<sub>2.5</sub> - between 78 and 83%.

Pellets are increasingly used in Bulgaria due to the easier operation/maintenance of residential heating installations with this type of fuel. However, biofuels produced in our country from residual biomass are not well studied in terms of PM emissions. For this reason, in the current study, the choice is on solid biofuels produced from biomass in the Republic of Bulgaria.

The equipment for measuring PM can be conditionally divided into two types: a) equipment based on optical principle; and b) filter-based apparatus, i.e. working by the gravimetric method. Quantitative PM can be determined by their direct measurement or indirectly / by weight - through PM retaining filters.

**This monographic work is devoted to the characterization of environmentally harmful products emitted during the utilization of various types of solid biofuels produced from biomass** available on the Bulgarian market. Both direct (optical) method and indirect (gravimetric) method are used for the PM measurement.

The concentrations of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in the indoor air were measured during the combustion of five types of solid biofuels (cherry stones and four types of pellets - from sunflower husks, colza, lucerne straw and wheat straw) at temperature of 550°C. There are significant differences in the concentration of measured PM depending on the biofuel used. The measured concentrations of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> (µg/m<sup>3</sup>) during the burning of colza, lucerne and cherry stones are significantly higher than those for sunflower husks and wheat straw.

The morphology and chemical composition of particulates collected during gasification of three types of biofuels (pellets from colza, sunflower husks and softwood) were studied. The process was conducted in a laboratory Drop Tube Furnace (DTF) at temperature of 1000°C and two different gasifying agents/atmospheres (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>). The size distribution of PM and the influence of the biofuel type and the gasifying agent were studied with the help of a 13-stage cascade impactor (filter) of Dekati® Ltd. The monograph presents the results of the chemical characterization of the PM under European and Bulgarian legislation (i.e. PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>), as well as those having a proven harmful effect on human health, i.e. UFPM (PM<sub>1</sub>, PM<sub>0.65</sub> and PM<sub>0.26</sub>). The samples were



characterized through the following non-destructive analyzing methods: SEM/EDS, XRF, XPS and EPR.

The effect of the gasifying agent and the solid biofuel on the total yield of both cyclone particles and PM was established. The smallest amount of char particles was measured in the case of gasification of softwood, while those from sunflower husks were the largest, regardless of the gasifying agent. The amount of PM in the 13-stage cascade is the lowest during colza gasification, regardless of the type of gasifying agent. The largest amount of matter collected in the impactor was during gasification of sunflower husks in  $O_2/N_2/CO_2$  environment. The gasification of the three types of biofuel in  $O_2/N_2/CO_2$  environment leads to reduced emissions of cyclone particles and increased emissions of PM with a size of 10 to  $0.03 \mu m$ , regardless of the type of biofuel used.

Submicron particles are the predominant portion in the collected substance from the impactor: PM with a size of 1 to  $0.3 \mu m$  during gasification in  $O_2/N_2$  and PM with a size of 1.6 to  $0.3 \mu m$  during gasification in  $O_2/N_2/CO_2$ .

A unimodal particle size distribution was observed only for colza when the experiment was conducted in  $O_2/N_2/CO_2$ . All peaks in the masses of the studied PM during gasification in  $O_2/N_2/CO_2$  were slightly shifted to the right, but they remained in the area of UFPM.

The morphology and chemical composition of particulates collected during biomass gasification were studied by SEM/EDS method. The following types of PM were analyzed:  $PM_1$  and char particles, as well as selected samples of  $PM_{0.26}$ ,  $PM_{0.65}$  and  $PM_{2.5}$ .

The results of the EDS analysis show a significant amount of carbon in all tested samples with  $PM_1$ . In  $O_2/N_2$  atmosphere,  $PM_1$  showed the following carbon content: 88.08 wt.% for colza, 88.86 wt.% for softwood and 91.88 wt.% for sunflower husks, while the carbon content of  $PM_1$  is between 90.23 wt.% (colza) and 94.63 wt.% (softwood) during gasification in  $O_2/N_2/CO_2$ . The results are in line with independent studies of other authors, according to which PM below  $1 \mu m$  obtained from biomass gasification contains a significant amount of carbon (above 80 wt.%), which is usually defined as soot due to incomplete oxidation of hydrocarbons in the composition of fuels.

The results of the EDS analysis show that all investigated samples of char particles had a presence of carbon, oxygen, potassium, calcium, magnesium and copper, regardless of the type of biomass and the gasifying agent. The carbon content of colza char was the lowest one, while softwood char was the highest, regardless of the gasifying agent. The chemical elements sodium, chlorine and phosphorus were identified in small quantities (less than 0.86 wt.%) only in colza char samples. Iron was measured in insignificant amounts (less than 0.18 wt.%) in some of the samples. No trend in its quantitative distribution was established for this chemical element. The SEM analysis showed the presence of dispersed particles, characterized by a porous structure, with different geometric shapes and sizes, including char particles larger than  $100 \mu m$ .

The carried out SEM/EDS analysis showed that the investigated particulates with submicron sizes contained over 80 wt.% carbon. Therefore, it allowed this matter to be considered as soot formed due to incomplete oxidation of hydrocarbons in the biomass composition. As the particle size increases, the carbon content gradually decreases, which is

at the expense of the ash mineral composition. The presence of alkali metals (such as K) as well as halogen elements (Cl), typically constituting UFPM, was found, while alkaline earth metals were identified mainly in the composition of fine and coarse particles (size > 10  $\mu\text{m}$ , i.e. char particles).

The oxides of Fe, Mn and S were identified in all particulates, investigated through XRF analysis (PM<sub>0.26</sub>, PM<sub>0.65</sub>, PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and char particles). Calcium was the dominant chemical element in char particles, regardless of the used biomass type and gasifying agent. The results from XRF analysis disclose that for all studied samples there was a tendency for decreasing the portion of sulfur and chlorine compounds with increasing the PM size, regardless of the type of biomass and the gasifying agent. The iron was identified as the most common macro component (with content above 3%) in all tested PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> samples. The oxides of Fe, K and Cl were measured the macro components in UFPM (PM<sub>1</sub>, PM<sub>0.65</sub> and PM<sub>0.26</sub>) of agricultural residues (colza and sunflower husks), while in UFPM from softwood the main component is Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The established results correspond well to independent investigations of other authors, stating that vapours of volatile compounds can condense or react on the surface of flying ash particles. Thus, the concentration of condensing ash forming elements such as K, S, Cl, Zn, Pb and others increases with decreasing the particle size.

The chemical composition of PM<sub>1</sub>, determined through XPS method, correspond well to EDS analysis, confirming that the main component in the investigated particles was carbon, which is due to its incomplete oxidation. The effect of the gasifying agent is clearly expressed - the presence of CO<sub>2</sub> in the gasifying agent leads to an increased amount of carbon in the structure of PM<sub>1</sub>. The elements O and Si were identified in all studied samples. No chlorine was detected in softwood PM<sub>1</sub> samples, while it was present in all other samples up to 0.7 at%. The presence of calcium (0.4 at%) was detected only in the sample of sunflower husks gasified in O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>.

Electron Paramagnetic Resonance (EPR) analysis was applied to the char particles collected during gasification of the mentioned above three types of biofuels. The determined EPR spectra showed two main signals: a broad signal with  $g \approx 2.1 - 2.6$ , and a narrow sharp signal with  $g \approx 2.002 - 2.003$ . The broad EPR signal was attributed to the paramagnetic metal ions Fe<sup>3+</sup> and Mn<sup>2+</sup>, whereas the narrow sharp signal - to the carbon-centered radicals (the soot particles), appearing as a paramagnetic product. The highest carbon content was observed in the char derived during SFH gasification in N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> atmosphere, and the lowest one was found in colza char, using the same gasifying agent.

Char particles from two processes, combustion and gasification, were studied and compared. The experiments were conducted in a drop tube furnace at the following conditions: combustion of softwood at temperature of 1000°C and 1100°C; gasification of colza, sunflower husks and softwood at temperature of 1000°C in two different atmospheres (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>). More than one method for the examination/characterization of particulate matter was used where it was applicable. The carried out SEM/EDS and XRF analyzes show that regardless of the type of biomass and the conversion technology used, large char particles contain mainly carbon and oxygen, as well as small amounts of calcium, magnesium, potassium and iron. The particulate matter from a total quartz filter was

examined through SEM/EDS analysis. The particulates were sampled during softwood combustion at two temperatures, 1000°C and 1100°C. The investigated PM at temperature of 1100 °C had higher content of carbon (35.82 wt.%) and oxygen (40.88 wt.%), as well as lower content of calcium (14.83 wt. %) compared to PM collected at 1000 °C. The performed SEM analysis identifies the presence of UFPM at both temperatures.

The experimental work and needed analyses were performed with financial support and in the frame of the following projects:

- COST Action CM1404 - Chemistry of Smart Energy Carriers and Technologies (SMARTCATS)), <https://www.cost.eu/actions/CM1404/#tabs|Name:overview> , 03/2014-05/2019, Action char: Dr. Mara De Joannon.

- Contract №182ПП0014-10/05.04.2018 “Constructing of experimental module for particulate matter emission control”, Research and Development Sector, Internal Competition of Technical University of Sofia - 2018 for the scientific project “Perspective leaders”, Project coordinator: Senior Assist. Prof. PhD Tsvetelina Petrova.

- Contract № 201ПП0017-10/26.05.2020 “Composition and characteristics of by-products, formed during biofuels` utilization”, Research and Development Sector, Internal Competition of Technical University of Sofia - 2020 for the scientific project “Perspective leaders”, Project coordinator: Senior Assist. Prof. PhD Tsvetelina Petrova.

- National Science Program “Environmental Protection and Reduction of Risks of Adverse Events and Natural Disasters”, approved by the Resolution of the Council of Ministers No 577/17.08.2018 and supported by the Ministry of Education and Science of Bulgaria (Agreement No D01-230/06.12.2018 and Agreement No Д01-322/18.12.2019), Head of the Program: corr.-mem. Kostadin Ganev.