

Nina Bątopek-Giesa*, Barbara Jagustyn*

ZAWARTOŚĆ CHLORU W BIOMASIE STAŁEJ STOSOWANEJ DO CELÓW ENERGETYCZNYCH

CHLORINE CONTENT IN SOLID BIOMASS USED FOR POWER INDUSTRY

Słowa kluczowe: biomasa, zawartość chloru, korozja chlorkowa.

Key words: biomass, content of chlorine, chloride corrosion.

Physical and chemical properties makes biomass technologically difficult fuel revealing many differences from coal combusted in power boilers. Chlorine is one of the elements present in biomass that has harmful environmental effect as well as corrosive effect on technological installations used in combustion and co-combustion of solid biomass. Chlorine appears in its form of soluble chlorides, mainly magnesium, sodium, potassium and calcium chloride absorbed by plants from the ground.

In Institute for Chemical Processing of Coal in Zabrze, researches concerning determination of different properties of biomass used in power industry, have been carried out since many years. This work presents the results of determination of chlorine content in many kind of biomass as well as chlorine negative influence boilers work during the co-combustion of biomass and coal.

1. WPROWADZENIE

Konieczność przeciwdziałania zachodzącym zmianom klimatycznym wymusza podejmowanie działań zmierzających do ograniczenia emisji gazów cieplarnianych [Borkowska 2007]. Jednym ze sposobów jest zastępowanie kopalnych źródeł energii źródłami odnawialnymi, między innymi biomasą roślinną. Zastosowanie biomasy jako odnawialnego nośnika

* **Mgr inż. Nina Bątopek-Giesa i mgr inż. Barbara Jagustyn – Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, ul. Zamkowa 1, 41–803 Zabrze; tel.: 32 271 00 41 wew. 221, fax: 32 271 08 09; e-mail: ngiesa@ichpw.zabrze.pl; bjagustyn@ichpw.zabrze.pl**

energii pierwotnej w energetyce jest procesem, który się już rozpoczął, ale osiągnięcie odpowiedniego poziomu technologicznego, a w szczególności wiedzy eksploatacyjnej, ciągle wymaga wielu badań. Stopień wykorzystania biomasy jest uzależniony od wielkości zasobów oraz technologii przetwarzania.

Obecnie tylko kilka jednostek energetycznych wytwarza energię elektryczną bezpośrednio spalając jedynie biomasę. Większym zainteresowaniem podmiotów krajowych elektroenergetyki i ciepłownictwa cieszą się technologie umożliwiające współspalanie biomasy z węglem w istniejących kotłach energetycznych.

Najczęściej spalana jest biomasa drzewna w postaci zrębków, trocin, peletów i brykietów. Spalana jest również kora, słoma oraz rośliny z plantacji, np. wierzba energetyczna, miśkan olbrzymi, ślazier pensylwański oraz topinambur. Od roku 2008 Minister Gospodarki rozporządzeniem narzucił obowiązek wprowadzania w całkowitej ilości biomasy współspalanej z paliwami konwencjonalnymi ściśle określonego udziału biomasy z upraw energetycznych lub odpadów oraz pozostałości z produkcji rolnej (tzw. biomasa „agro”) i z przemysłu przetwarzającego jej produkty, a także części pozostałych odpadów, które ulegają biodegradacji, z wyłączeniem odpadów i pozostałości z produkcji leśnej, a także przemysłu przetwarzającego jej produkty [Rozporządzenie Ministra Gospodarki 2008].

2. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE BIOMASY

Właściwości fizykochemiczne biomasy powodują, że jest ona paliwem trudnym technologicznie, znacznie różniącym się od węgla spalanego w kotłach energetycznych. Podstawowe różnice między tymi paliwami to:

- większa zawartość wilgoci w surowej biomase, która wpływa negatywnie na efektywność procesu spalania oraz na wzrost kosztów transportu,
- większa zawartość części lotnych, zmieniająca warunki zapłonu i spalania,
- mniejsza wartość opałowa biomasy,
- zbliżony jakościowo skład pierwiastkowy, lecz różny pod względem ich zawartości.

Na właściwości fizykochemiczne biomasy ma wpływ zarówno pora ścięcia biomasy, jak i cechy uwarunkowane genetycznie, które w pewnym stopniu są modyfikowane warunkami środowiskowymi, takimi jak właściwości gleby, jej nawożenie oraz intensywność opadów.

W Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla (dalej IChPW) w Zabrze od wielu lat prowadzone są badania dotyczące oceny właściwości fizykochemicznych różnego rodzaju biomasy stosowanej w krajowej energetyce. W tym czasie, w związku z brakiem norm krajowych i europejskich oraz rosnącym zainteresowaniem tego materiału jako paliwa, opracowano i wdrożono do praktyki laboratoryjnej procedury techniczne, stosowane do oceny parametrów jakościowych biomasy [Winnicka 2006]. W tabeli 1 przedstawiono podstawowe właściwości fizykochemiczne węgla i biomasy stałej.

Tabela 1. Właściwości węgla oraz biomasy stałej**Table 1.** Properties of coals and solid biomass

Parametr	Węgiel kamienny	Węgiel brunatny	Biomasa drzewna	Biomasa niedrzewna
W_t^r [%]	3,2 – 19,1	10,9 – 54,6	4,9 – 68,5	6,1 – 41,0
W^a [%]	0,8 – 12,1	4,7 – 21,9	2,6 – 11,6	2,5 – 11,1
A^a [%]	3,5 – 26,9	3,5 – 26,9	0,3 – 6,9	1,3 – 16,3
V^a [%]	29,39 – 35,86	18,71 – 44,6	70,67 – 82,83	52,67 – 80,38
S_t^a [%]	0,32 – 1,17	0,69 – 1,10	< 0,02 – 0,08	0,03 – 0,67
Q_s^a y/g	23 911 – 34 311	19 780 – 22 842	17 921 – 20 702	14 613 – 26 784
Q_f^r y/g	21 079 – 27 656	7 844 – 18 402	4 396 – 18 381	13 192 – 24 791
Cl^a [%]	0,020 – 0,159	< 0,005 – 0,029	< 0,005 – 0,057	< 0,005 – 1,002
C_t^a [%]	49,7 – 78,4	41,7 – 56,8	45,2 – 51,7	38,6 – 58,5
H_t^a [%]	3,85 – 5,56	4,12 – 6,00	5,15 – 6,32	4,26 – 7,95
N^a [%]	0,54 – 1,51	0,31 – 0,98	0,12 – 0,87	0,23 – 5,82

Objaśnienia: W_t^r – zawartość wilgoci całkowitej, W^a – zawartość wilgoci w próbce analitycznej, A^a – zawartość popiołu, V^a – zawartość części lotnych, S_t^a – zawartość siarki całkowitej, Q_s^a – ciepło spalania, Q_f^r – wartość opałowa, Cl^a – zawartość chloru, C_t^a – zawartość węgla całkowitego, H_t^a – zawartość wodoru, N^a – zawartość azotu.

3. ZAWARTOŚĆ CHLORU W BIOMASIE STAŁEJ

Jednym z pierwiastków zawartych w biomacie, który oddziałuje szkodliwie zarówno na środowisko naturalne, jak i na instalacje technologiczne, stosowane do spalania lub współspalania biomasy stałej, jest chlor. Chlor występuje głównie w postaci rozpuszczalnych chlorów, głównie sodu, potasu, magnezu i wapnia, zaabsorbowanych przez rośliny z gleby.

Spśród wielu metod oznaczania zawartości chloru należy wymienić następujące metody:

- wagowe,
- miareczkowe,
- spektrometryczne,
- elektroanalityczne,
- chromatografii gazowej i jonowej,
- fluorescencji rentgenowskiej.

Wybór metody oznaczania zawartości chloru zależy od poziomu jego zawartości w próbce, pożądanej precyzji i dokładności, rodzaju innych współwystępujących składników oraz dostępności wyposażenia.

Jedną z najprostszych metod oznaczania chloru jest metoda polegająca na:

- całkowitym spalaniu próbki w obecności mieszaniny Eschki w bombie kalorymetrycznej w atmosferze tlenu,
- oznaczaniu zawartości chloru w roztworze zawierającym produkty spalania metodą miareczkowania.

W chwili obecnej nie ma norm dotyczących oznaczania zawartości chloru w biomacie. W IChPW opracowano Procedurę Techniczną Q/ZK/P/15/26/A:2006 „*Biomasa do celów energetycznych. Oznaczanie zawartości chloru z zastosowaniem metody miareczkowania potencjometrycznego*”. Metodę tą można stosować do oznaczania zawartości chloru występującego w ilościach nie mniejszych niż 0,005%. Na podstawie wyników badań stwierdzono, że w zależności od rodzaju biomasy chlor występuje w ilości stanowiącej od mniej niż 0,005% do 0,05% w biomacie drzewnej, a w biomacie z roślin jednorocznych (trawy, słoma zbożowa i rzepakowa itp.) nawet do ponad 1,0%. Wysoka zawartość chloru w roślinach jednorocznych jest między innymi związana z zastosowaniem potasowego środka nawożącego, którym najczęściej jest chlorek potasu (KCl). Zastąpienie chlorku potasu siarczanem (K_2SO_4) może spowodować niemal pięciokrotne zmniejszenie zawartości chloru w uprawianej biomacie. Świadczą o tym badania przeprowadzone na ślázowcu pensylwańskim [Borkowska 2007].

W tabeli 2 przedstawiono zawartości chloru dla różnych rodzajów biomasy stałej. Przedstawione wyniki pochodzą z bazy danych IChPW [Świeca, Wilk 2008].

Tabela 2. Zawartość chloru dla różnych rodzajów biomasy stałej

Table 2. Chlorine content of different kinds of the solid biomass

Rodzaj biomasy	Zawartość chloru (Cl ^P), %
Drewno pochodzenia leśnego	< 0,005 – 0,019
Wierzba energetyczna	<0,005 – 0,057
Słoma rzepakowa	0,310 – 1,002
Wytłoki rzepakowe	0,019 – 0,057
Makuch rzepakowy	0,038 – 0,124
Słoma zbożowa	0,085 – 0,264
Trawy	0,398 – 0,544
Ziarno owsa	0,057 – 0,073
Łuska zbożowa	< 0,005 – 0,074
Łuski słonecznika	0,074 – 0,102
Inne rośliny energetyczne (miskantus, ślázowiec pensylwański, nanercz zachodni)	< 0,005 – 0,111

4. ODDZIAŁYWANIE CHLORU W PROCESIE SPALANIA BIOMASY

Współspalanie biomasy z węglem przynosi przez odpowiedni dobór ilościowy i jakościowy biomasy wiele pozytywnych efektów ekologicznych i ekonomicznych. Wymaga jednak rozwiązania wielu problemów organizacyjnych, technologicznych i technicznych.

Współspalanie biomasy z węglem może bowiem powodować [Ściążko, Zuwała, Sobolewski 2007]:

- rosnące zagrożenie tworzenia się osadów w palenisku oraz na konwekcyjnych powierzchniach ogrzewalnych,
- szybszą korozję wysokotemperaturową po stronie spalin,
- redukcję sprawności układów odpylania,
- problemy z wykorzystaniem odpadów paleniskowych ze względu na zmieniający się ich skład,
- emisję aromatycznych związków chloroorganicznych, w tym dioksyn i furanów (w razie spalania biomasy o dużej zawartości chloru).

Współspalanie niektórych rodzajów biomasy (np. słomy, liści, kory drzew) może spowodować między innymi wzrost zagrożenia korozją chlorkową przegrzewaczy pary, związaną ze wzrostem udziału Cl w paliwie. Korozja ta jest nierozdzielnie związana z osadami popiołowymi pokrywającymi rury [Ściążko, Zuwała, Sobolewski 2007; Ściążko, Zuwała, Pronobis 2007].

Szczególnie korozyjny względem stali w wysokiej temperaturze jest chlor molekularny (Cl_2).

Powoduje on tzw. aktywne utlenianie metalu, niszczące ochronną warstwę tlenków. Źródłem chloru molekularnego (Cl_2) przy powierzchni metalu może być powstający w spalinach chlorowódór (reakcja Deacona – utlenianie HCl) oraz występujące w osadach chlorki metali alkalicznych (K i Na). Korozja chlorkowa jest szczególnie intensywna, jeżeli KCl i NaCl występują w fazie ciekłej. Chociaż temperatura topnienia tych chlorków jest wysoka (KCl – 774°C, NaCl – 802°C), to ich eutektyki z chlorkami innych metali mają znacznie niższą temperaturę topnienia. Na skutek tego w kotłach, w których spala się paliwa zawierające chlor, alkalia i metale ciężkie, zagrożenie korozją występuje już w temperaturze 250°C, eutektyk ZnCl_2 – KCl [<http://www.spalanie.pwr.wroc.pl/>].

Chlor obecny w biomasie oraz w spalanych mieszkankach paliwowych ma wpływ na skłonność do żużlowania. W zależności od zawartości chloru w paliwie skłonność ta określona jest następującymi zależnościami [Ściążko, Zuwała, Sobolewski 2007]:

- Cl < 0,2% – mała skłonność paliwa do żużlowania,
- Cl ∈ (0,2–0,3)% – średnia skłonność paliwa do żużlowania,
- Cl ∈ (0,3–0,5)% – duża skłonność paliwa do żużlowania,
- Cl > 0,5% – bardzo duża skłonność paliwa do żużlowania.

5. PODSUMOWANIE

Duża zawartość chloru, zwłaszcza w słomie rzepakowej oraz trawach może stwarzać zagrożenie korozją chlorkową oraz zwiększyć skłonność paliwa do żużlowania. W związku z wprowadzeniem do procesu współspalania nowych rodzajów biomasy, zawierających znacznie większe ilości chloru niż biomasa drzewna, celowe jest prowadzenie w odniesieniu do nich kontroli zawartości pierwiastka.

Mając na uwadze wymogi legislacyjne, narzucające systematyczny wzrost udziału w całkowitej masie spalanej biomasy – biomasy pochodzenia „agro” – należy zwracać szczególną uwagę na jej odpowiedni dobór zarówno ilościowy, jak i jakościowy.

PIŚMIENNICTWO

BORKOWSKA H., LIPIEŃSKI W. 2007. Zawartość wybranych pierwiastków w biomase kilku gatunków roślin energetycznych. *Acta Agrophysica* 10(2): 287–292.

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.

<http://www.spalanie.pwr.wroc.pl/badania/korozja/korozja.htm>

ŚCIAŹKO M., ZUWAŁA J., PRONOBIS M. 2007. Współspalanie biomasy i paliw alternatywnych w energetyce. Wydawnictwo Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla i Politechniki Śląskiej. Zabrze–Gliwice.

ŚCIAŹKO M., ZUWAŁA J., SOBOLEWSKI A. 2007. Przewodnik metodyczny procedury bilansowania i rozliczania energii wytwarzanej w procesach półspalania. Wydawnictwo Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla i Politechniki Śląskiej, Warszawa–Zabrze.

ŚWIECA G., WILK B. 2008. Baza danych statystycznych węgla, biomasy, paliw alternatywnych i polskiego przemysłu koksowniczego jako instrument upowszechniania wyników działalności badawczo–rozwojowej ChPW i PŚ. Zabrze–Gliwice.

WINNICKA G., JAGUSTYN B. 2006. Procedury analityczne dla oceny właściwości biomasy i paliw alternatywnych. *Przemysł chemiczny* 8–9: 1324–1327.