Techniczne uwarunkowania współspalania biomasy

The technical considerations of biomass co-firing in coal fired power boilers

Szymon Ciukaj
Politechnika Śląska
Instytut Maszyn i Urządzeń Energetycznych

Abstract

Paper presents the technical considerations of biomass co-firing in coal fired power boilers. Combustion of fuels with different properties in one boiler results in significant changes in the performance of such a boiler. The nature and the intensity of slagging and fouling of the heating surfaces strongly affects the amount of heat absorbed by the individual surfaces which in turn changes the performance of the power unit. It should be noted that while combustion of „clean" fuels such as natural gas or fuel oil, the fouling phenomena is not severe and only slightly dependent on the type of fuel. Co-firing of a various biomass types cause deposits with varying effects on the boiler heating surfaces. heat exchange. Hence, the effects of powr unit's modernization may depend on the characteristics of the fuel currently being fired (especially its mineral content).

At present, the most common are the modernization of coal substitution with biomass in both pulverized, grate and circulating fluidized bed boilers. In the paper some technology features were presented to show different technical solutions of biomass co-firing and resulting boiler performance effects.

Keywords – *combustion technologies*, *combustion*, *biomass*, *power boilers*, *operation of power boilers*

Wprowadzenie

Uznanie zwiększającego się stężenia dwutlenku węgla w atmosferze za wywierającego największy wpływ na występowanie tzw. efektu cieplarnianego doprowadziło do podjęcia decyzji o uruchomieniu działań ochronnych w zakresie regulacji emisji i absorpcji tego gazu. Działania ochronne związane z regulacjami emisji CO_2, wprowadzone przez kraje, które zobowiązały się do ich respektowania mają na celu zarówno zwiększenia efektywności zużycia produkowanej energii, jak i zwiększenie wykorzystania odnawialnych źródeł energii (OZE) uznawanych za zero-emisyjne.

W polskich warunkach gospodarczych, związanych również z położeniem geograficznym, najpopularniejszą formą pozyskiwania energii odnawialnej jest spalanie lub współspalanie biomasy w kotłach energetycznych. Niestety, wykorzystanie tego potencjału jest ograniczone możliwościami technicznymi, dlatego energetyka zawodowa rozpoczęła szereg działań mających na celu przystosowanie swoich jednostek wytwórczych do prowadzenia procesu wspólnego spalania paliw odnawialnych z paliwami konwencjonalnymi. Działania te to przede wszystkim rozbudowa systemów umożliwiających rozładunek, transport oraz podawanie biomasy do kotłów.

Pierwsze doświadczenia eksploatacyjne związane z współspalaniem biomasy wykazały szereg odstępstw podstawowych parametrów biomasy od wielkości paliwa projektowego co zapoczątkowało szereg modernizacji umożliwiających określenie i uzyskanie optymalnych warunków produkcji energii elektrycznej.

Dodatkowe elementy ekonomiczne, występujące w krajach Europy Środkowej, takie jak zmiany cen paliw i materiałów konstrukcyjnych związanych z wprowadzeniem gospodarki rynkowej oraz narzuceniem zaostrzonych norm ochrony środowiska, spowodowały, że coraz częściej pojawiają się zapotrzebowanie na modernizacje kotłów dla umożliwienia spalania innego paliwa, niż to, na które kocioł był zaprojektowany.

Możliwe są tu następujące przypadki:

- modernizacja spowodowana przejściem na inny gatunek w obrębie tego samego rodzaju paliwa np. przejście z biomasy leśnej and biomasę pochodzenia agrarnego;
- modernizacja spowodowana przejściem na inny rodzaj paliwa np. z węgla na biomasę;

- modernizacja umożliwiająca spalanie więcej niż jednego rodzaju paliwa, najczęściej przez wprowadzenie nowego paliwa przy zachowaniu możliwości spalania paliwa stosowanego dotychczas np. zapewnienie możliwości jednoczesnego bądź kolejnego spalania węgla i gazu ziemnego względnie węgla i biomasy (kora, drewno, osady ściekowe, odpady komunalne itp.).

Konstrukcja kotła jest ściśle związana z rodzajem spalanego paliwa. Stąd zmiany wymagane dla umożliwienia poprawnej eksploatacji po przejściu na inne paliwo mogą być nieraz bardzo głębokie (np. nowe palniki i instalacje paleniskowe, zbiorniki paliwa, korekty powierzchni ogrzewalnych, zmiany w systemach regulacji i automatyki, zmiany w układach oczyszczania i odprowadzania spalin). Efektem zmiany paliwa jest:

- zmiana składu chemicznego i strumienia spalin powodująca:
  - zmianę własności radiacyjnych spalin (emisyjność, absorpcyjność),
  - zmianę prędkości i lepkości spalin wpływających na intensywność konwekcyjnej wymiany ciepła,
  - zmianę intensywności zjawisk korozji i zanieczyszczania elementów kotła;
- zmiana ilości i własności cząstek stałych unoszonych przez spaliny powodująca:
  - zmianę własności radiacyjnych spalin (emisyjność, absorpcyjność),
  - zmianę intensywności zjawisk erozji i zanieczyszczania popiołem powierzchni ogrzewalnych,
  - zmiany w procesie odpylania spalin;
- zmiana rozkładów temperatur spalin i czynników ogrzewanych w kotle mogąca spowodować zmiany strumieni wody wtryskowej, niedotrzymanie nominalnych temperatur czynników i zmiany temperatur materiału w elementach kotła.

Spalanie paliw o zróżnicowanych właściwościach powoduje istotne zmiany charakteru i rozmiarów zanieczyszczeń powierzchni ogrzewalnych, co z kolei silnie oddziałuje na ilość ciepła przejętego przez poszczególne powierzchnie. Należy przy tym zauważyć, że o ile podczas spalania paliw „czystych" – gazu ziemnego i oleju opałowego – stan zanieczyszczeń w kotle jedynie nieznacznie zależy od gatunku paliwa, o tyle spalanie różnych gatunków biomas może powodować powstanie na powierzchniach konwekcyjnych osadów popiołowych o bardzo różnym wpływie na wymianę ciepła. Stąd efekty modernizacji mogą istotnie zależeć od charakterystyki dotychczas spalanego paliwa (a szczególnie jego części mineralnej). Aktualnie w kraju najczęściej spotykane są modernizacje

polegające na zastępowaniu węgla biomasą zarówno w kotłach pyłowych, rusztowych jak i fluidalnych.

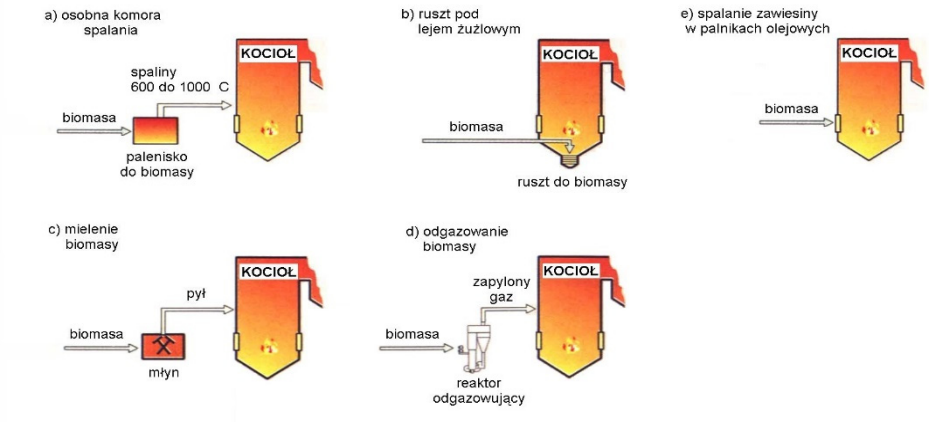
Przystosowanie kotłów energetycznych do spalania biomasy

Potrzeba termicznego unieszkodliwiana odpadów oraz nacisk na spalanie paliw odnawialnych dla obniżenia emisji CO_2 stały się powodem coraz częstszego współspalania tego typu materiałów w kotłach energetycznych. Ze względu na swoje organiczne pochodzenie, paliwa te (np. drewno, kora, osady ściekowe, odpady komunalne) określane są ogólnym terminem „biomasa", aczkolwiek w ich skład wchodzą nie tylko składniki ściśle naturalne lecz także np. tworzywa sztuczne.

Do chwili obecnej zbadano (przynajmniej w skali półtechnicznej) pięć procesów wykorzystujących kocioł energetyczny jako ostatnie ogniwo spalania biomasy (rys. 1):

- spalanie biomasy w osobnym palenisku (rusztowym lub fluidalnym) i wprowadzanie gorących spalin do komory paleniskowej kotła;
- spalanie biomasy na ruszcie umieszczonym pod paleniskiem kotła energetycznego;
- mielenie biomasy i pneumatyczne wprowadzanie jej do komory paleniskowej kotła;
- zgazowanie biomasy w urządzeniu zewnętrznym i dopalanie powstałego gazu w kotle;
- spalanie drobnych frakcji w zawiesinie wodnej przy wykorzystaniu palników olejowych.
-

Rys. 1. Sposoby współspalania biomasy i pyłu węglowego



Źródło: [11].

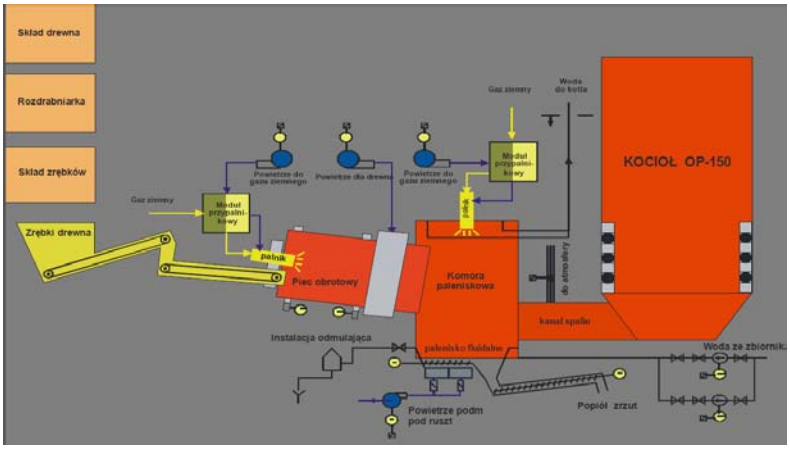
Spalanie biomasy w osobnym palenisku

W [1] opisano zewnętrzne niechłodzone palenisko rusztowe, z którego spaliny prowadzone są do komory paleniskowej kotła energetycznego. Koncepcja taka ma zasadnicze wady. Aby uniknąć problemów z żużlowaniem rusztu, temperatura spalania nie może przekroczyć temperatury początku żużlowania, która w przypadku spalania biomasy wynosi ok. 600-1000 °C. W komorze spalania bez odbioru ciepła ruszt musi więc być eksploatowany przy stosunku nadmiaru powietrza rzędu 3, co znacznie powiększa strumień spalin. Ponieważ nie można rusztu prowadzić przy nadciśnieniu a pomiędzy zewnętrznym paleniskiem a kotłem, z uwagi na wysoką temperaturę, nie da się umieścić wentylatora, przepływ spalin jest powodowany jedynie przez podciśnienie w komorze kotła energetycznego. W efekcie potrzebne są bardzo duże przekroje kanałów łączących palenisko zewnętrzne z kotłem. W rozpatrywanym przypadku dla paleniska zewnętrznego o mocy cieplnej 10 MW średnica kanału sięga 2,2 m.

Spalanie biomasy w osobnym palenisku fluidalnym

Przy kotle pyłowym typu OP150 w elektrowni Stalowa Wola zbudowano przedpalenisko fluidalne o wydajności cieplnej sięgającej 40% wydajności kotła pyłowego, którego schemat przedstawiono na rys. 2.

Rys. 2. Schemat instalacji przedpaleniska fluidalnego



Źródło: [2, s. 121].

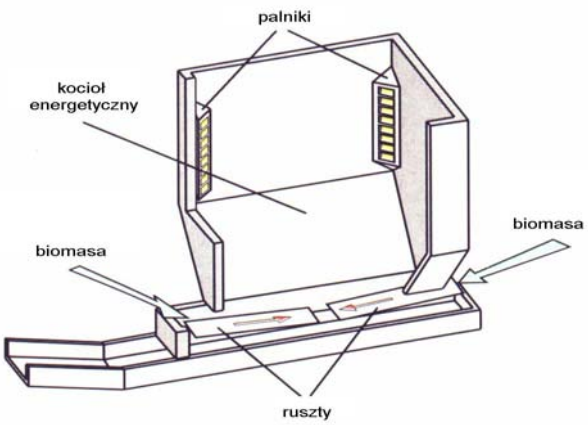
W instalacji zastosowano obrotową komorę wstępną, służącą do suszenia oraz częściowego odgazowania biomasy, z której zarówno powstały gaz, jak i części stałe dostają się do paleniska fluidalnego. W warunkach spalania fluidalnego następuje dopalenie karbonizatu a powstałe spaliny odpowiednimi kanałami są wyprowadzane do komory paleniskowej kotła pyłowego w jego dolnej części (pod najniższym rzędem pasa palnikowego). Elementy odbierające ciepło w przedpalenisku są włączone w obieg jako osobny ciąg o wymuszonym przepływie w konturze parownika kotła pyłowego.

Przy spalaniu biomasy drzewnej układ pracuje bez zakłóceń, natomiast utrzymanie długookresowej eksploatacji przy spalaniu biomasy AGRO (głownie słomy) sprawia trudności. W czasie dotychczasowej eksploatacji przy spalaniu biomasy typu AGRO po kilku do kilkunastu dniach pracy dochodziło do zamknięcia drogi spalin przez osady narastające na palisadzie, znajdującej się na wlocie do kanału łączącego przedpalenisko z kotłem pyłowym.

Spalanie biomasy na ruszcie umieszczonym pod lejem żużlowym kotła

Przy takim usytuowaniu rusztu spaliny z biomasy unoszą się bezpośrednio do komory paleniskowej kotła. Koncepcja ta (rys. 3) ma wiele zalet, natomiast rzadko kiedy pod lejem żużlowym kotła pyłowego jest wystarczająco dużo miejsca na zainstalowanie rusztu.

Rys. 3. Schemat rusztów do spalania biomasy w El. St. Andrä

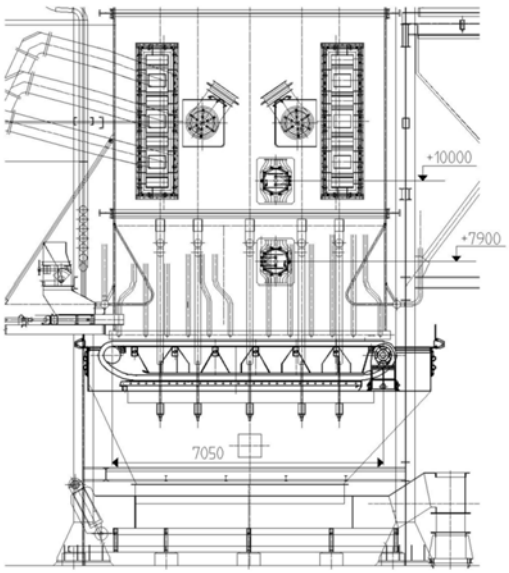


Źródło: [3].

Przykładem technicznej realizacji może być instalacja pilotowa zbudowana w austriackiej siłowni St. Andrä [3] o mocy 124 MW_{el}, wyposażonej w kocioł pyłowy opalany początkowo węglem brunatnym, a następnie po modernizacji – kamiennym. W trakcie tej modernizacji pod lejem żużlowym zainstalowano również 2 ruszty do spalania biomasy, każdy o mocy cieplnej 5 MW. W tym celu konieczne było lokalne obniżenie płyty fundamentowej o 1200 mm. Biomasa jest transportowana na ruszt przez podajniki hydrauliczne, popiół spada do mokrego odżużlacza. Powietrze pobierane zza kotłowego podgrzewacza płynie poprzez ruszty. Dodatkowe paliwo stanowi kora i różne formy odpadowego drewna. Dla zachowania ciągłości pracy drewno to, zbierane latem i jesienią, jest składowane na odpowiednio przystosowanym składowisku, skąd systemem transporterów, w cyklu automatycznym, dostarczane jest do spalania.

Zapotrzebowanie na biomasę wynosi ok. 16 m^3(nasypowych)/h. Składowanie dużych ilości drewna, a w szczególności kory, może prowadzić do samozapłonu. Częściowym zabezpieczeniem przed samozapłonem jest prasowanie (dla ograniczenia dostępu powietrza) za pomocą ciężkich pojazdów gąsienicowych. Z tego powodu składowisko musi być tak zaprojektowane, aby ze wszystkich stron możliwy był dostęp takich pojazdów.

Rys. 4. Palenisko pyłowe z rusztem do spalania biomasy



Źródło: [3].

Nawet przy braku pożarów straty energii wynikające z rozmaitych procesów zachodzących podczas składowania sięgają 15% rocznie. Inny problem stanowią materiały obce – drut, kamienie, części stalowe i duże kawałki drewna – powodujące trudności w transporcie.

Po doprowadzeniu na ruszt biomasa spala się bezproblemowo: szybko następuje zapłon a osiągany stopień wypalenia jest wysoki. Nie stwierdzono też wpływu spalania biopaliwa na zachowanie się kotła, również w zakresie emisji tlenków azotu.

Przemiał i pneumatyczne wprowadzanie biomasy do kotła

Warunkiem zastosowania tej technologii jest, aby biomasa występowała w formie, która podlega zmieleniu w istniejących młynach węglowych, nie zakłócając przy tym procesu przemiału. Dlatego też paliwa pochodzenia roślinnego można w ten sposób spalać w kotłach wyposażonych w młyny szybkobieżne, instalowane najczęściej przy kotłach na węgiel brunatny, podczas gdy suszone osady ściekowe mogą być mielone wspólnie z węglem kamiennym w młynach średniobieżnych.

Przykładem pierwszego ze wspomnianych sposobów jest spalanie brykietów z masy roślinnej w kotle bloku B elektrowni. Schwandorf [3] o mocy 125 MW. Kocioł wyposażony jest w 8 młynów bijakowych, przy czym na skutek poprawy jakości spalanego węgla brunatnego, do osiągnięcia pełnej mocy wystarczają obecnie 4 młyny.

Spalana w trakcie badań biomasa składała się z trzech rodzajów brykietów o kształcie cylindrycznym i średnicy równej w przybliżeniu 25 mm. Wyspecjalizowana firma dostarczyła brykiety ze słomy zbożowej, całych roślin zbożowych z ziarnem i z mieszaniny rozmaitych traw, które były następnie mieszane z węglem. Taki rodzaj paliwa charakteryzował się wyższymi niż spalany normalnie czeski węgiel brunatny zawartościami części lotnych przy mniejszej wilgotności. Udział cieplny biomasy w trakcie blisko trzytygodniowej próby wyniósł ok. 11%.

Wyniki badań wykazały, że wpływ spalania biopaliwa na parametry eksploatacyjne kotła był niewielki. Stwierdzono jedynie podwyższenie temperatury spalin wylotowych o ok. 5 K. Udział biomasy w poszczególnych młynach zmieniał się od 10-40%. Przy próbach dalszego zwiększenia udziału paliwa dodatkowego występowało zasypywanie młyna. Ze względu na swoją strukturę biomasę trudniej było zmielić, co powodowało pogrubienie przemiału w miarę wzrostu udziału biopaliwa, przy czym do jego udziału

masowego w granicach 10% praca młynów nie różniła się od prowadzonej tylko na węglu. Stwierdzono też, że pod względem przemiałowym najkorzystniej zachowywała się słoma.

Jakość spalania w trakcie prób nie ulegała większej zmianie: poziom CO za kotłem pozostawał w przybliżeniu stały, chociaż zaobserwowano pewne podwyższenie zawartości części palnych w popiele lotnym; większy był też udział gruboziarnistego popiołu dopalanego na ruszcie pod lejem komory paleniskowej. Nie stwierdzono też większej skłonności do żużlowania i zanieczyszczania powierzchni ogrzewalnych jak również większego zagrożenia korozją. W miarę wzrostu udziału spalanej biomasy nieco obniżał się udział azotu w paliwie, co jednak nie spowodowało zauważalnej zmiany emisji NO_x. Nie uległy też zmianie emisje SO_2, pyłu i CO. Wyższy niż w węglu udział chloru w słomie spowodował pewną zwyżkę emisji HCl i dioksyn oraz furanów, jednak ma poziomie ok. 50-100 razy niższym od normy w tym zakresie. Nie stwierdzono też zwiększonego występowania w spalinach związków mogących zatruwać katalizatory w instalacji wtórnego odazotowania (DENOX). Badania żużla i popiołu lotnego nie wykazały istotnych różnic w przypadku spalania samego węgla i jego mieszaniny z biopaliwem.

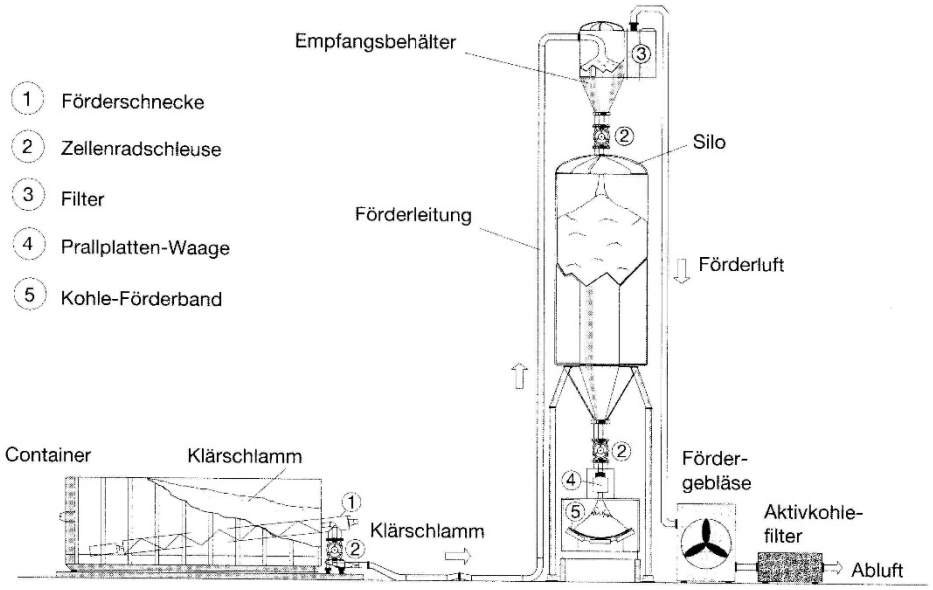
Na świecie coraz częściej prowadzone są próby spalania osadów ściekowych w kotłach energetycznych. Jako przykład można podać opisane w [4] spalanie suszonych osadów w kotle pyłowym na węgiel kamienny bloku o mocy 760MW w elektrowni Heilbronn. Jest to kocioł granulacyjny z paleniskiem narożnikowym, wyposażony w 4 młyny misowo-rolkowe dostarczające przy pełnym obciążeniu ok. 240 t pyłu na godzinę. Kocioł wyposażony jest w instalację katalitycznego odazotowania i mokre odsiarczanie spalin.

Schemat instalacji doprowadzającej osady na podajnik węgla pokazano na rys. 5. Suszone osady były dostarczane z oczyszczalni ścieków w szczelnych kontenerach wyposażonych w transporter ślimakowy. Z kontenera biomasa była transportowana pneumatycznie do zbiornika pośredniego, z którego po oddzieleniu powietrza (filtrowanego dokładnie przed powrotem do atmosfery) spływała do zasobnika o objętości 20 m^3 usytuowanego nad podajnikiem węgla. Całość instalacji została zabezpieczona przeciwwybuchowo, m. in. w system doprowadzenia gazu inertnego. Stożkowy wylot z zasobnika był podgrzewany dla uniknięcia zawieszania się osadów. Podajnikiem celkowym, po-

przez wagę pozwalającą na precyzyjne dawkowanie, biomasa dostarczana była na taśmowy podajnik węgla, który na całej długości zabezpieczono przed wydostawaniem się pyłu i aerozoli.

Ponieważ udział biomasy w stosunku do ilości spalanego węgla był niewielki, w granicach 2-4%, nie stwierdzono zauważalnego wpływu paliwa dodatkowego na pracę kotła i układu młynowego. Zasadniczym przedmiotem badań [**Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.**, 5] była ocena zagrożeń w zakresie emisji substancji szkodliwych. Bardzo szczegółowe pomiary dowiodły, że spalanie osadów ściekowych nie zwiększa w zauważalny sposób emisji, a pochodzące ze ścieków metale ciężkie zostają związane w popiele lotnym, który mimo to bez zastrzeżeń nadaje się do wykorzystania w budownictwie. Podobnie nie stwierdzono nadmiernego zanieczyszczenia gipsu produkowanego w instalacji odsiarczania spalin.

Rys. 5. Schemat doprowadzenia osadów na podajnik węgla



Źródło: [4].

W przypadku spalania w kotle pyłowym osadów ściekowych (pochodzących na ogół z oczyszczalni komunalnych) najczęściej zakłada się konieczność ich wstępnego termicznego osuszenia. W wyniku takiego procesu powstaje masa o wilgotności ok. 10%, charakteryzująca się zróżnicowaną granulacją od bardzo drobnych do frakcji o średnicy ok. 10 mm. Znaczny udział drobnych cząstek o dużej zawartości części lotnych niesie ryzyko eksplozji, stąd potrzebne jest zastosowanie odpowiednich zabezpieczeń. Udział drobnych frakcji jest też niekorzystny ze względu na emisję pyłu podczas składowania i transportu. Dlatego często wymaga się dodatkowego przetworzenia osadów do postaci niepylącego stabilizowanego granulatu o jednorodnym rozmiarze ziaren w granicach 2-4 mm. Taka postać paliwa odpadowego jest też bardziej akceptowalna społecznie.

Badania [**Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.**, **Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.**] wskazują na konieczność rozpatrzenia rozmaitych własności osadów ściekowych, które istotnie odbiegają od parametrów węgla – przykładowe zestawienie porównawcze typowego krajowego węgla energetycznego i suszonych osadów wg [4] podano w tabeli 1. Wynika z niego, że zastępując typowy węgiel kamienny paliwem odpadowym trzeba go zmielić i spalić ponad dwukrotnie więcej, co prowadzi do 5,4 raza większej ilości powstałego popiołu i ponad sześciokrotnie większej ilości azotu wprowadzonej do paleniska.

Tabela 1. Parametry charakterystyczne suszonych osadów spalanych podczas badań [**Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.**] i krajowego węgla energetycznego

Wielkość		Wymiar	Węgiel	Suszone osady	Równoważnik termiczny węgla
Wartość opałowa	Q_i^r	kJ/kg	22 000	10 000	2,2
Zawartość popiołu	A^r	%	20,5	50,0	5,38
Zawartość wilgoci	W_t^r	%	10,0	3,0	0,66
Części lotne	V^r	%	23,0	45,0	-
Zawartość siarki	S_t^r	%	0,8	1,06	2,92
Zawartość azotu	N^r	%	1,06	3,08	6,39
Zawartość chloru	Cl^r	%	0,15	0,07	1,03

Źródło: [4].

Istotne znaczenie ma też odmienny skład popiołu z odpadowego paliwa. Niekiedy stałe składniki ścieków zawierają znaczne ilości składników niskotopliwych i o dużej skłonności do tworzenia osadów popiołowych na powierzchniach ogrzewalnych kotła. Względny wzrost ilości siarki i chloru może prowadzić do intensyfikacji zjawisk korozyjnych. Wszystkie te zagrożenia powodują duże trudności przy spalaniu osadów ściekowych jako jedynego paliwa w specjalnie w tym celu budowanych instalacjach do termodegradacji. Współspalanie w kotle energetycznym narzuca konieczność każdorazowej szczegółowej oceny dopuszczalnej proporcji paliwa odpadowego do węgla, przy której nie występuje groźba przekroczenia limitów emisji i nie pojawiają się zjawiska niebezpieczne dla pracy kotła. Jednak właściwie zorganizowany proces takiego spalania (jak np. w opisany wyżej sposób, zastosowany w elektrowni Heilbronn [**Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.**]) może się okazać bardzo korzystną alternatywą dla innych metod unieszkodliwiania odpadów pościekowych.

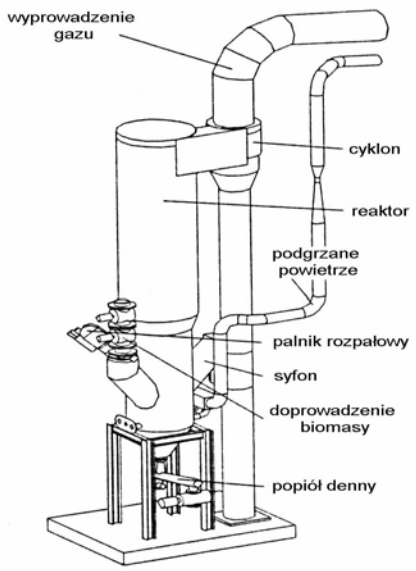
Zgazowanie biomasy w urządzeniu zewnętrznym i dopalanie gazu w kotle

Jako przykład procesu tego typu opisać można układ „BioCoComb" – rys. 6 – o mocy termicznej 10 MW zastosowany w elektrowni Zeltweg w Austrii (137 MW_{el}) [**Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.**], wyposażonej w kocioł pyłowy na węgiel kamienny. Paliwo dodatkowe stanowi kora i szerokie spektrum odpadów drzewnych o wilgotności sięgającej 65%. Zasadniczy element instalacji stanowi reaktor z cyrkulacyjną warstwą fluidalną (CWF), w którym wytwarzany jest gaz palny z procesu odgazowania zawierający pył węgla drzewnego. Pył ten powstaje na skutek procesów rozdrobnienia występujących w CWF, a zasada działania (odpylacz cyklonowy oddzielający grubsze frakcje) powoduje, że wymiary cząstek koksiku są wystarczająco małe dla spalania w kotle pyłowym. Gaz o temperaturze ok. 850 ^oC jest wtłaczany do kotła.

Reaktor pracuje pod lekkim nadciśnieniem a paliwo dostarczane jest podajnikami celkowymi stanowiącymi także element uszczelniający. Rozmiary celek narzucają maksymalny wymiar transportowanych fragmentów, stąd przed podajnikiem umieszczono urządzenie do rozdrabniania biomasy. Paliwo dodatkowe składowane jest na placu o pojemności 10000 m^3, co odpowiada w przybliżeniu miesięcznemu zapotrzebowaniu.

Z zasobnika pośredniego o pojemności ok. 500 m^3 biomasa, poprzez oddzielacz magnetyczny, przechodzi do bunkra dozującego o objętości 20 m^3, skąd systemem przenośników jest dostarczana do reaktora – patrz rys. 6. Ma on postać wymurowanego zbiornika pozbawionego wewnętrznych elementów i powierzchni wymiany ciepła. Umieszczony za nim separator cyklonowy oddziela większe, nieodgazowane fragmenty nawracając je do reaktora.

Rys. 6. Reaktor odgazowujący w El. Zeltweg



Źródło: [1].

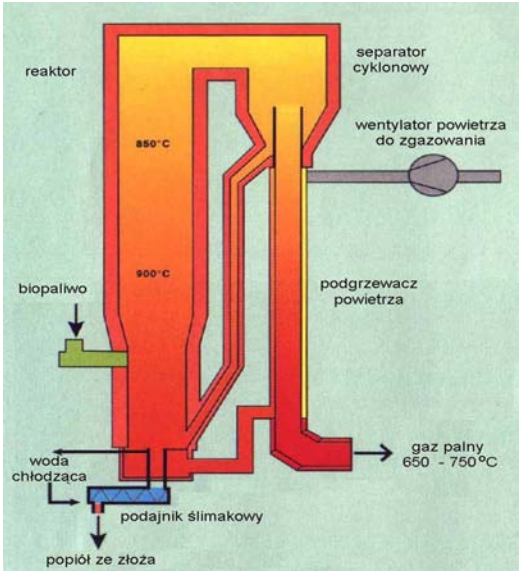
Drobne cząstki, w tym pył koksowy odprowadzane są odpowiednim kanałem do kotła. Do odgazowywania służy powietrze o temperaturze ok. 270 °C doprowadzane zza podgrzewacza kotłowego. Pod reaktorem znajduje się chłodzony układ odprowadzenia popiołu dennego, na który w głównej mierze składają się kamienie i drobne elementy metalowe. Układ pracuje od roku 1997, a doświadczenia eksploatacyjne są bardzo pozytywne. Możliwa jest praca ze spalaniem (przy nadmiarze powietrza) i odgazowanie. Uzyskana moc sięgała 13 MW i była głównie zależna od wilgotności paliwa. Osiągnięto

też dobre rezultaty stosując otrzymywany gaz jako paliwo dodatkowe w procesie reburningu w kotle.

Na zbliżonej zasadzie działa reaktor zgazowujący z CWF – rys. 7 – zbudowany przez firmę Foster Wheeler w El. Kymijärvi w Finlandii, opisany w [**Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.**]. Służy on do termodegradacji odpadów z przemysłu drzewnego, rozdrobnionych opon oraz paliwa odpadowego składającego się z tworzyw sztucznych (5-15%), papieru (20-40%), kartonu (10-30%) i drewna (30-60%). Paliwo może zawierać nawet 60% wilgoci.

Reaktor z CWF zbudowany jest w postaci zaizolowanego cieplnie stalowego zbiornika, w którym paliwa przetwarzane są na palny gaz, który wprowadza się do kotła pyłowego o wydajności 125kg/s. Do separacji fazy stałej, nawracanej do reaktora, służy oryginalnej konstrukcji odpylacz cyklonowy. Oczyszczony gaz płynie kanałem, który jednocześnie stanowi podgrzewacz powietrza do fluidyzacji. W ten sposób można zastąpić biopaliwem do 15% węgla. Gruby popiół jest usuwany ze złoża chłodzonym wodą podajnikiem ślimakowym. Uzyskiwany gaz o stosunkowo niskiej wartości opałowej (ok. 2,2 MJ/ m^3_n przy wilgoci paliwa ok. 50%) jest spalany w dwu palnikach umieszczonych poniżej palników węglowych.

Rys. 7. Reaktor zgazowujący w El. Kymijärvi

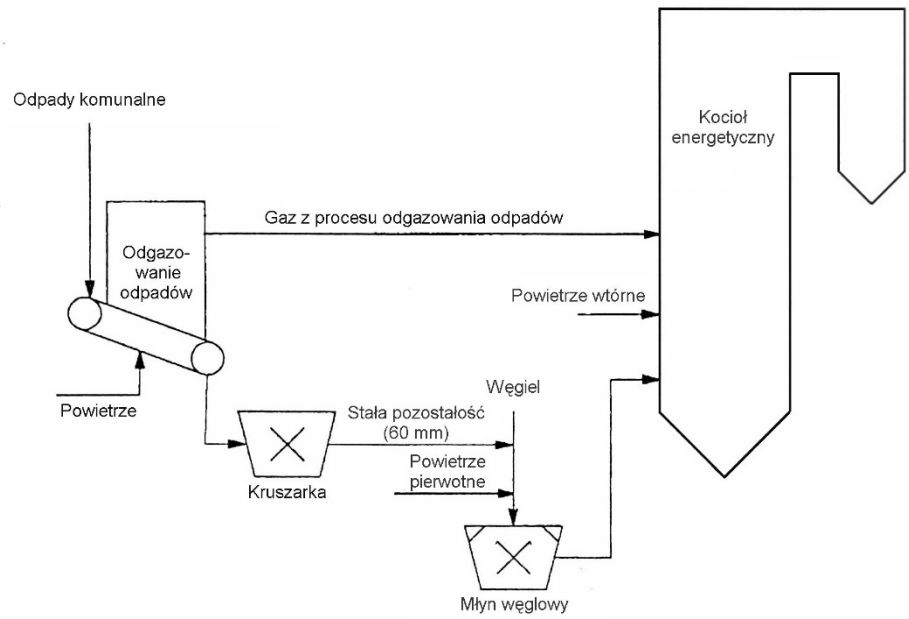


Źródło: [4].

Zbliżony system zastosowano w El. Avedøre w Danii [6], gdzie odpady drzewne są spalane w kotle z CWF, a gorące spaliny są wprowadzane do pyłowo-olejowego kotła bloku o mocy 250MW_{el}. Para wytworzona w kotle spalającym drewno jest mieszana z wychodzącą z kotła energetycznego. Dodatkowo w specjalnym kotle połączonym po stronie pary wtórnej z turbiną bloku energetycznego spalana jest słoma.

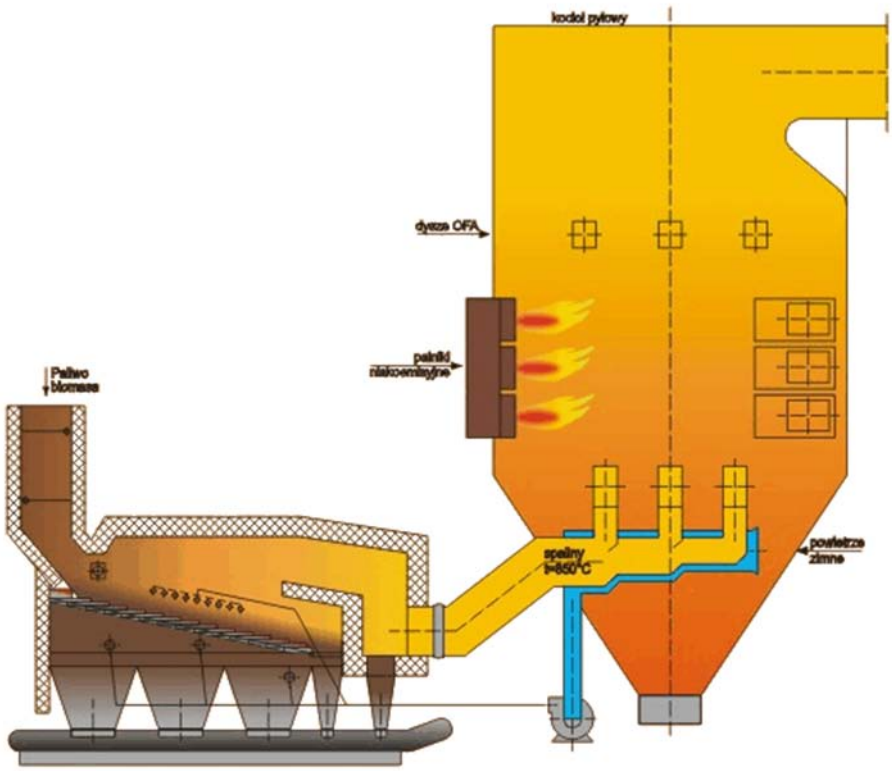
W [7] opisano, przebadane w El. Völklingen, tzw. palenisko satelitarne do termodegradacji odpadów komunalnych. Zasada działania procesu stanowi połączenie odgazowania na ruszcie z doprowadzeniem powstałego gazu do kotła oraz spalania stałej pozostałości po jej zmieleniu razem z węglem – rys. 8. W układzie występuje jeszcze kruszarka, której zadaniem jest zmniejszenie rozmiarów grubych frakcji opuszczających ruszt do wielkości akceptowalnej przez młyn (ok. 60mm). Taki sposób spalania odpadów komunalnych, często zawierających znaczne ilości chloru (np. z PCW), zapewnia praktycznie całkowite spalenie dioksyn, furanów i wielopierścieniowych węglowodorów.

Rys. 8. Schemat spalania odpadów w palenisku satelitarnym



Źródło: [7].

Rys. 9. Przedpalenisko Ecoenergia



Źródło: [8].

Spalanie biomasy w zawiesinie wodnej przy wykorzystaniu palników olejowych

W [9] opisano oryginalny sposób utylizacji uwodnionych odpadów z instalacji dekarbonizacji wody w elektrowniach, który może również zostać wykorzystany do spalania drobnofrakcyjnych zawiesin substancji organicznych. Odmuliny podekarbonizacyjne po akceleratorze, filtrze ciśnieniowym i mikrofiltracji wprowadzane są do separatora odpadów, gdzie są zagęszczane do 15% substancji stałej, a następnie poprzez rurociąg i dysze wtryskowe mieszanina wtłaczana jest do kotła pyłowego, w którym następuje spalenie substancji palnych, natomiast część mineralna jest wychwytywana razem z popiołem

lotnym w elektrofiltrze. Metoda ta rozwiązuje często występujący w elektrowniach problem likwidacji wspomnianych odpadów, a ponadto stanowi formę odsiarczania spalin, ze względu na wysoki udział substancji alkalicznych, które w dużym rozdrobnieniu wprowadzane są do spalin. Zawarty w odpadach organicznych amoniak i mocznik obniżają nieco zawartość tlenków azotu w spalinach. W rozwiązaniu praktycznym odpady były wprowadzane do kotła za pomocą rozpałowych palników olejowych o zmodyfikowanych rozpylaczach.

Podany sposób można też wykorzystać do spalania osadów z oczyszczalni ścieków. Warunkiem jest ich drobna granulacja, chociaż istnieją liczne palniki do spalania odpadowych paliw ciekłych dopuszczające występowanie w zawiesinie fragmentów stałych o rozmiarach do 10mm [10]. Wyposażenie kotła pyłowego w palniki tego typu pozwoliłoby na współspalanie znacznej części typowych osadów ściekowych bez konieczności ich wstępnego osuszania.

Należy oczywiście wziąć pod uwagę, że nieodwodnione osady mogą mieć bardzo niską, a nawet ujemną wartość opałową. Dlatego w kotle innym niż kondensujące taka forma spalania jest jedynie likwidacją odpadów a nie ich wykorzystaniem do celów energetycznych.

Opisane w niniejszej pracy sposoby współspalania rozmaitych paliw odpadowych w kotłach energetycznych dowodzą, że takie technologie mają dużą przyszłość i mogą stanowić bardzo atrakcyjną alternatywę dla innych sposobów utylizacji odpadów. Istniejące, coraz liczniejsze doświadczenia wykazują, że przy obecnym poziomie techniki kotłowej oraz technologii oczyszczania spalin w energetyce, głoszone nieraz poglądy, uznające spalanie paliwa węglowego razem z odpadami za niedopuszczalne, są nieuzasadnione.

Często zwraca się uwagę na problem emisji metali ciężkich i innych pierwiastków śladowych wprowadzonych z dodatkowym paliwem. Pierwiastki te można podzielić na trzy grupy [**Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.**]:

I Al, Ca, Ce, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Mg, Sc, Sm, Si, Sr, Th, Ti;

II As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Ga, Ge, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Rb, Sb, U, V, W, Tl, Zn;

III B, Br, Cl, F, Hg, I, Se.

Zgodnie z badaniami [11] pierwiastki z grupy I wiążą się z popiołem i w takiej samej proporcji jak popiół są odpylane w elektrofiltrach lub filtrach tkaninowych. Należące do

grupy trzeciej odparowują i pozostają w spalinach w postaci par, które jednak w znacznym udziale są wychwytywane w mokrych instalacjach odsiarczania – w ten sposób ulega zatrzymaniu np. ponad 80% rtęci. Pierwiastki z drugiej grupy odparowują w trakcie spalania i po ochłodzeniu spalin kondensują na lotnym popiele, a następnie w większości są razem z nim odpylane. Pewne problemy mogą powstać z niewielkimi ilościami najdrobniejszych frakcji metalicznych, które źle odpylają się w klasycznych elektrofiltrach. Zostaną one jednak uchwycone w mokrej IOS, a w koniecznych przypadkach można zastosować znacznie skuteczniejsze w tym zakresie filtry tkaninowe lub elektrofiltry mokre.

Biorąc pod uwagę niewielkie udziały paliw odpadowych w stosunku do węgla oraz praktycznie proporcjonalny do sprawności odpylania udział wychwyconych pierwiastków śladowych [12] nie należy się obawiać przekroczenia norm emisji w tym zakresie. Warunki panujące w paleniskach kotłów energetycznych praktycznie zupełnie eliminują też emisje toksycznych substancji organicznych.

Addytywy zabezpieczające przed żużlowaniem powierzchni ogrzewalnych kotłów spalających biomasę

Mechanizm tworzenia się zestalonych osadów na powierzchniach ogrzewalnych kotłów energetycznych jest bardzo złożony a badania w tym obszarze są cały czas prowadzone. Szczególne znaczenie ten problem ma w kotłach pyłowych, z uwagi na wysokie temperatury w palenisku i w obszarze umieszczonych bezpośrednio za nim powierzchni parownikowych i przegrzewaczowych. Prowadzone od pewnego czasu współspalanie biomasy w kotłach pyłowych wykazało, że problemy związane z żużlowaniem powierzchni ulegają przy takim trybie eksploatacji znacznemu nasileniu, co wynika z niekorzystnego składu popiołu większości biopaliw, szczególnie pochodzących z upraw (biomasa Agro) [13; 14; 15]. Jeszcze większych zagrożeń tego typu należy się obawiać podczas spalania w kotłach energetycznych samej biomasy. Dodatkową trudność stanowi w tym ostatnim przypadku brak odpowiednich doświadczeń, ponieważ kotłów tak eksploatowanych jest niewiele, a sam problem dopiero zaczyna być dla takich warunków badany.

Zagrożenie żużlowaniem przy spalaniu danego paliwa zależy od charakterystyki topnienia popiołu, określonej wartościami charakterystycznych temperatur przemian popiołu: spiekania t_S, mięknięcia – t_A, topnienia – t_B i płynięcia – t_C. Zdolność aglomeracji

mają popioły powyżej temperatury spiekania, natomiast przyklejania się do powierzchni ogrzewalnych – już w zakresie temperatur między punktem mięknięcia i topnienia.

Analizując wyniki wieloletnich badań wykonanych przez wiele ośrodków na całym świecie można wyciągnąć jednoznaczny wniosek, że główną przyczyną powstawania osadów i spieków jest zawartość metali alkalicznych (K i Na) w paliwie. Związki Na i K tworzą np. pierwszą warstwę wysokotemperaturowego osadu na rurach przegrzewaczy. Związki eutektyczne tych metali mają temperaturę topnienia już powyżej 650 °C i można generalnie stwierdzić, że w prawie każdym przypadku będą one sprzyjać powstawaniu osadów i spieków.

Potas zawarty w biomasie może wiązać się z ziarnami popiołu albo przez tworzenie eutektyk albo związków chemicznych. Generalnie można stwierdzić, że potas obniża temperaturę topnienia eutektyk o składzie typowym dla biomasy i węgla, natomiast związki chemiczne tworzone przez potas z glinokrzemianami odznaczają się temperaturą topnienia powyżej 1500 °C, a więc wyższą od temperatur w paleniskach, nawet w kotłach pyłowych.

Reakcję tlenku potasu z krzemionką można przedstawić [16] jako:

$$K_2O + 4SiO_2 \rightarrow K_2Si_4O_9 \quad (1)$$

Związek ten zaczyna powstawać już w temperaturze ok. 500 °C i topi się już przy ok. 770°C. Ponieważ przyjmuje się, że spiekanie osadów na powierzchniach ogrzewalnych zaczyna się po przekroczeniu 15% udziału fazy stopionej w popiele [17], to jego obecność powyżej tej temperatury będzie stwarzała zagrożenie tworzeniem się spieków w paleniskach kotłów pyłowych oraz aglomeracją popiołu i defluidyzacją złoża w kotłach fluidalnych.

Ponieważ w praktyce do tego dochodzą jeszcze inne pierwiastki, to temperatura topnienia może obniżyć się nawet do 600-700 °C, a nawet jeszcze znacznie bardziej, co stanowi poważne zagrożenie dla pracy kotła. Szczególnie niska jest temperatura topnienia eutektyk zawierających ołów i cynk, które to metale występują w podwyższonych ilościach w tzw. drewnie rozbiórkowym [18].

Zagrożenie wzrasta zwłaszcza w przypadku kotłów fluidalnych ze złożem piaskowym. Krzemionka tworzy wtedy z potasem eutektyki na powierzchni ziaren powodujące powstawanie aglomeratów już w ok. 700 °C.

Należy zauważyć, że w spalinach kotłowych KCl może występować praktycznie wyłącznie w fazie stałej lub ciekłej, ponieważ jego temperatura parowania wynosi 1500 °C.

Stopień przejścia popiołu w żużel w podobnych warunkach spalania jest silnie zróżnicowany w zależności o rodzaju spalanej biomasy oraz jej stanu. Z badań [19] wynika, że o ile pyliny drzewne charakteryzujące się niską zawartością alkaliów praktycznie nie powodują żużlowania, to różne rodzaje słomy oraz kora, a także pozostałości z wycinki (gałęzie, kora, igliwie itp.) dają popioły o dużej skłonności do żużlowania. Szerzej problem powstawania osadów zestalonych na powierzchniach ogrzewalnych kotłów opisano w [**Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.**, 20].

Niekorzystne zjawiska zachodzące przy spalaniu różnych rodzajów biomasy spowodowały, że w celu ich ograniczenia od kilkunastu lat trwają próby stosowania różnych rodzajów dodatków zarówno w skali laboratoryjnej, jak i w zakładach energetycznych.

Dodatki stosowane przy spalaniu biomasy

Niekorzystne zjawiska zachodzące przy spalaniu różnych rodzajów biomasy spowodowały, że w celu ich ograniczenia od kilkunastu lat trwają próby stosowania różnych rodzajów dodatków zarówno w skali laboratoryjnej jak i w zakładach energetycznych. Najczęściej stosowane są:

1. związki wapnia w postaci węglanu, tlenku i wodorotlenku,
2. związki fosforu,
3. związki glinu,
4. glinokrzemiany (kaolin, haloizyt, oliwin),
5. tlenochlorek miedzi,
6. różne dodatki typu organicznego i o składzie nieujawnionym.

Jeśli chodzi o neutralizację potasu, to stechiometryczny stosunek molowy dodatków, niezależnie od związków w jakich się one znajdują, powinien wynosić:

1 K : 1 Al

1 K : 1 P

2 K : 1 S

W przypadku kaolinu [$Al_2Si_2O5(OH)_4$] oznacza to, że stechiometryczny stosunek masowy przy założeniu, że kaolin będzie reagował w całej swej objętości, powinien wynosić ok. 3,3. W rzeczywistości tylko powierzchnia ziarna bierze udział w procesie absorpcji, co powoduje, że stosunek ten powinien być znacząco większy.

Dodatek związków wapnia

Dodatek wapna zmniejsza skłonność popiołu do tworzenia żużla, ponieważ powoduje tworzenie się krzemianów i fosforanów wapniowo-potasowych o stosunkowo wysokiej temperaturze topnienia. Związki wapnia dodawane są jednak głównie w celu redukcji emisji gazów kwasotwórczych, zwłaszcza tlenków siarki.

Przy spalaniu biomasy bogatej w krzem (np. słoma lub drewno) dodatek wapna powoduje tworzenie się związków wapniowo-potasowo-krzemowych, ale nie zmniejsza to zagrożenia tworzenia niskotopliwych eutektyk potasowo-krzemionkowych, a ponadto może spowodować wzrost emisji pyłów o większej ziarnistości.

Dodatek związków fosforu

Fosfor podaje się w postaci:

- kwaśnego fosforanu wapnia (diwodorofosforan wapnia) $Ca(H_2PO_4)_2$;
- kwasu fosforowego;
- osadów ściekowych o wysokiej zawartości P.

Obecność fosforu sprzyja tworzeniu np. fosforanów wapniowo-potasowych, charakteryzujących się wysoką temperaturą topnienia, znacznie wyższą od temperatury topnienia fosforanów samego potasu. Kwaśny fosforan reaguje z KCl wg wzoru:

$$2KCl(g) + Ca(H_2PO_4)_2(s) \rightarrow CaK_2P_2O_7 + 2HCl(g) \quad (2)$$

dając fosforan o temperaturze topnienia 1143 ^{o}C [21].

Addytywowanie związkami fosforu nie daje jednak jednoznacznych efektów, ponieważ np. fosforan magnezowy $MgK_2P_2O_7$ ma temperaturę topnienia tylko 736°C, a $K_3P_5O_{10}$ zaledwie 588°C [**Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.**].

Dodatek związków glinu

W pracy [22] opisano dodawanie boksytu do spalania biomasy. Uzyskano rezultaty wskazujące, że w temperaturach typowych dla pracy palenisk fluidalnych zachodzą reakcje między związkami glinu i chlorkami alkalicznymi. Powoduje to wydzielanie się chloru,

który ulatuje ze spalinami. W tej samej pracy wykazano jednak, że kaolinit wiąże alkalia skuteczniej niż boksyt.

Dodatek glinokrzemianów

Do tej grupy dodatków zalicza się kaolin, haloizyt i bentonit. Minerały te tworząc z potasem kalsilit i leucyt wiążą potas tworząc trwałe związki o wysokiej temperaturze topnienia. Dzięki temu redukuje się ilość powstających niskotopliwych eutektyk. Mniejsza ilość KCl redukuje także skalę korozji wysokotemperaturowej, ponieważ chlor wolny lub w postaci HCl nie jest tak agresywny w stosunku do materiału powierzchni ogrzewalnych kotła. Związanie potasu sprzyja też zmniejszeniu się emisji pyłów, zwłaszcza drobnoziarnistych, których ilość w dużym stopniu zależy właśnie od ilości wolnego potasu.

Ilość potasu związanego z glinokrzemianami zależy głównie od aktywnej powierzchni reakcji i jej rodzaju.

Najmniej korzystnym związkiem jest tu bentonit. Choć minerał ten znany jest powszechnie ze swej wielkiej powierzchni właściwej, to jednak w przypadku spalania w kotle nie ma to znaczenia, ponieważ bentonit rozwija swoją powierzchnię właściwą tylko w obecności wody, a w kotle następuje całkowicie odwrotne zjawisko dehydroksylacji, prowadzące nawet do aglomeracji pojedynczych ziaren.

Dodatek tlenochlorku miedzi

Tlenochlorek miedzi – $Cu_2Cl(OH)_3$, doprowadzony wraz z węglem do komory paleniskowej odparowuje w jądrze płomienia stwarzając w palenisku atmosferę zapobiegającą zlepianiu się cząsteczek popiołu o temperaturze powyżej punktu mięknięcia. W rezultacie nie tworzą się twarde, przylegające do rur warstwy żużla. Ewentualne osady są kruche i łatwo rozpadające się w pył – mogą być stosunkowo łatwo usunięte za pomocą zdmuchiwacza.

Porównanie kaolinitu i haloizytu pod względem składu i struktury

Kaolinit i haloizyt zaliczają się do glinokrzemianów dwuwarstwowych i mają ten sam wzór chemiczny $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Podstawowa i najważniejsza różnica miedzy obydwoma minerałami jest także w stanie naturalnym (do ok. 60°C) w haloizycie występuje

warstwa H_2O między pakietami (lamelami), co daje wzór $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 4H_2O$ (jest to tzw. haloizyt 10A), podczas gdy pojedyncze kryształy kaolinu Składają się z płytek ściśle ze sobą połączonych wiązaniami wodorowymi. Przy podgrzewaniu haloizytu międzykrystaliczna woda ta jest stopniowo tracona i haloizyt 10A zmniejszając odległość międzypakietową przechodzi w haloizyt 7A. Odparowanie wody zmniejsza odległość międzypakietową pomiędzy poszczególnymi lamelami ale jej nie likwiduje, co powoduje, że powierzchnia właściwa minerału nie ulega zmianie Podczas dalszego ogrzewania w temperaturze powyżej 500 °C w obu przypadkach wydziela się woda pochodząca ze struktury krystalicznej obu minerałów jest pozostała woda tworząc metakaolinit lub metahaloizyt [23; 24].

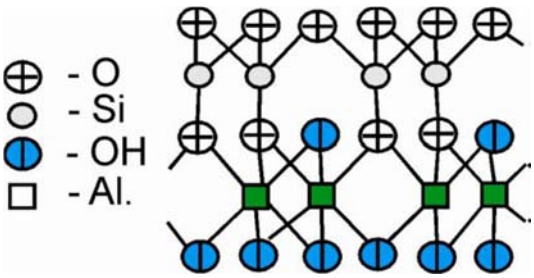
$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O \quad (3)$$

Należy zaznaczyć, że przemiana ta jest korzystna z punktu widzenia zdolności reakcyjnych obu minerałów, ponieważ utrat grup OH^- wiąże się z powstaniem wolnych wiązań tak ze strony pozostałych atomów tlenu jak i Si, Al oraz innych atomów metali podstawionych, które są w stanie bardzo szybko przyłączyć do siebie wiele rodzajów jonów znajdujących się w ich pobliżu. Szczególne pokrewieństwo istnieje w stosunku do jonów potasu, ze względy na jego wielkość idealnie pasującą do wielkości jam (*cavity*) na zewnętrznej powierzchni ziarna. W jamach tych bez trudu mogą też znaleźć się jony metali ciężkich. Powstałe w ten sposób nowe związki potasowo-glinowo-krzemowe są bardzo trwałe i ich temperatura topnienia zwykle przekracza 1500°C, co powoduje, że nie stwarzają one zagrożenia dla praktycznie każdego rodzaju kotła energetycznego.

O ile w warunkach paleniska kotła oba glinokrzemiany mają taki sam podstawowy skład chemiczny, o tyle różnią się zasadniczo pod względem struktury. W haloizycie, w odróżnieniu od kaolinitu, pojedyncze pakiety składające się z warstwy krzemowych tetraedrów i glinowych oktaedrów są od siebie oddzielone albo tworzą niewielkie pakiety o grubości znacznie mniejszej od pakietów kaolinitu. Cechą charakterystyczną haloizytu oprócz zawartości wody międzypakietowej jest duża ilość defektów strukturalnych, z czym wiążą się liczne podstawienia za atomy Al i Si w strukturze krystalicznej, miejsce których zajmują atomy m.in. Fe, Ti, Mg i Ca. Zamiana ta skutkuje dużą zdolnością haloizytu do tworzenia wiązań różnego typu (jonowe, wodorowe, van der Waalsa) z jonami, które znajdą się w pobliżu powierzchni bazowych lub bocznych kryształu.

Budowę kryształu kaolinitu i haloizytu ilustruje rys. 10. Krzem tworzy elementy czworościenne (tetraedry), zaś glin - ośmiościenne (oktaedry) – rys. 11.

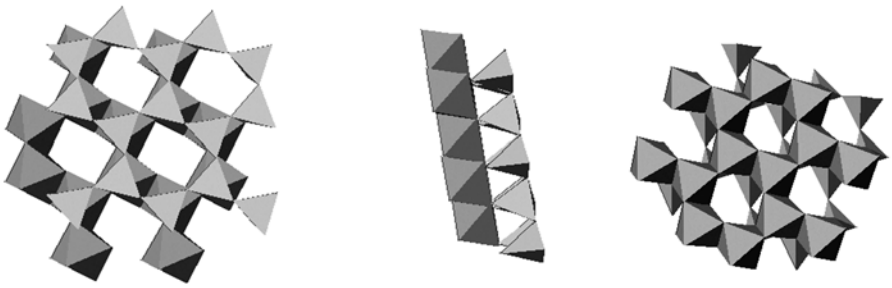
Rys. 10. Schemat budowy kryształu kaolinitu i haloizytu odpowiadający strukturze $Al_4[(OH)_8|Si_4O_{10}] = 2[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$



Źródło: [2].

Na rys. 11 widoczne są wolne przestrzenie w obu warstwach, które mogą stanowić lokacje dla różnych jonów. Zdolność pochłaniania jonów zależy od dopasowania ich wielkości do rozmiarów będącej do dyspozycji przestrzeni. Najkorzystniejsze właściwości sorpcyjne haloizyt ma w stosunku do jonów K^+ i NH_4^+.

Rys. 11. Schemat struktury przestrzennej pojedynczej płytki haloizytu (kolor jasny – warstwa Si-tetraedrów, kolor ciemny – warstwa Al-oktaedrów)

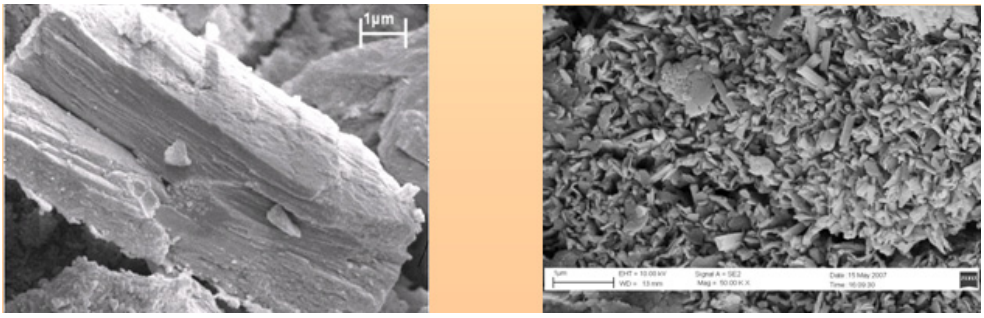


Źródło: [2].

Z punktu widzenia neutralizacji metali alkalicznych i ciężkich ważna jest powierzchnia reakcji i ilość reaktywnych centrów na niej, a ta zależy od powierzchni właściwej danego minerału.

Haloizyt w porównaniu z innymi minerałami swej grupy odznacza się wysoką powierzchnią właściwą (60-80 m^2/g) w porównaniu np. z kaolinem (3-12 m^2/g) oraz wysoką porowatością swej struktury (40-50%) – rys. 12. Kryształ kaolinu posiada typową budowę zwartą, a haloizyt- mieszaną płytkowo-rurkową. Mielenie kaolinu, jak to wynika z tabeli 2, tylko w niewielkim stopniu przyczynia się do zwiększenia jego powierzchni właściwej. Ponadto zbyt drobno zmielony kaolin może być przyczyną zwiększenia emisji nanopyłów.

Rys. 12. Różnice w budowie kaolinitu a) i haloizytu b). Zdjęcia SEM wykonane w podobnej skali



a) b)

Źródło: [2].

W tableli 2 podano wg [25] zestawienie powierzchni właściwej i porowatości dla surowego haloizytu ze złoża Dunino i dwóch rodzajów kaolinu ze złoża „Maria" (Zakłady Surmin – Kaolin) – głównego dostawcy kaolinu w Polsce. Wynika z niego, że haloizyt ma powierzchnię właściwą 5-7 krotnie większą od kaolinu. Parametr ten jest szczególnie istotny z uwagi na to, że ta powierzchnia odpowiada za wszelkie reakcje, jakie mają miejsce w czasie procesu spalania w kotle. Duża porowatość haloizytu pozwala na szybkie wnikanie par związków alkalicznych do wnętrza ziarna, gdzie są one wiązane z powierzchnią tworząc kalsilit, leucyt czy też mullit potasowy. Jest to główna przewaga haloizytu nad innymi dodatkami glinokrzemianowymi, zwłaszcza kaolinem.

Badania wykazały, że związki potasu w wysokich temperaturach wchodzą w reakcje z meta-kaolinitem lub metahaloizytem, przy czym następuje wydzielenie HCl:

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2KCl + H_2O \rightarrow 2KAlSiO_4\,(\text{kalsilit}) + 2HCl \qquad (4)$$

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2SiO_2 + 2KCl + H_2O \rightarrow 2KAlSi_2O_6 \text{ (leucyt)} + 2HCl \quad (5)$$

Tabela 2. Porównanie powierzchni właściwej i porowatości haloizytu ze złoża „DUNINO" (**H**) i kaolinów ze złoża „Maria" (SURMIN). **M** – kaolin o wielkości ziarna do 2µm, **M40** – kaolin o wielkości ziarna do 40µm

Parametr	M	M40	H
S_{BET}, m^2/g	12,35	9,74	63,46
S_t, m^2/g	11,50	9,11	62,20
$S_{mik,t}$, ($S_t - S_{mez.t}$) m^2/g	0,15	0,08	0,08
$S_{mez,t}$, m^2/g	11,35	9,03	62,12
V_{tot}, cm^3/g	0,1125 przy p/p_o = 0,9946	0,1183 przy p/p_o = 0,9952	0,2624 przy p/p_o = 0,9952
V_o, cm^3/g	0,0036	0,0045	0,0243
$V_{mik,t}$, cm^3/g	$2,91*10^{-5}$	$3,44*10^{-5}$	$3,23*10^{-5}$
$V_{mez.}$ ($V_{tot} - V_{mik,t}$) cm^3/g	0,1125	0,1183	0,2624
$V_{mez.D}$, cm^3/g	0,0925	0,1181	0,2448
$D_{śr.}$, nm	36,4	48,6	16,5

Źródło: [25].

Skuteczność kaolinu i haloizytu jako dodatku do spalania biomasy

Ilość potasu rzeczywiście związanego z kaolinitem zależy jednak od warunków reakcji, w tym od:

- aktywnej powierzchni czynnej tego minerału;
- dynamiki ruchu ziarna;
- wielkości i kształtu ziaren kaolinitu;
- dynamiki cząsteczek palącej się biomasy;
- miejsca i sposobu podania kaolinitu;
- jakości wymieszania biomasy i kaolinitu przed i w czasie spalania.

Powszechna dostępność kaolinu i jego cechy fizykochemiczne spowodowały, że stał się on jednym z najczęściej testowanych dodatków do spalania biomasy. Kaolin podawano w różnej postaci i w różnych miejscach instalacji energetycznej. Liczne badania [np. 25; 26; 27; 28; 29; 30] dowiodły, że dodatek kaolinu podnosi temperaturę aglomeracji ziaren

warstwy fluidalnej oraz zmniejsza skłonność popiołów do żużlowania. Stwierdzono też, że wraz ze wzrostem ilości kaolinu dodawanego do spalania biomasy w postaci słomy wzrasta ilość glinokrzemianów potasowych w popiele a maleje ilość aerozoli KCl i KOH, wzrasta natomiast ilość wolnego HCl, co dowodzi retencji potasu w popiele. Wykazano ponadto pozytywny wpływ kaolinu na redukcję emisji pyłów.

Haloizyt jako dodatek do spalania biomasy z powodu rzadkości występowania tego minerału dopiero od niedawna jest przedmiotem badań. Wiodącymi w tym zakresie ośrodkami są Politechnika Śląska, holenderski instytut ECN, KIT w Karlsruhe oraz Politechnika Wrocławska. Oprócz badań laboratoryjnych wykonano także badania na dużych jednostkach energetycznych: w elektrowniach: Stalowa Wola, Rybnik i Cuijk w Holandii.

W tabeli 3 podano wpływ dodatku haloizytu na spalanie pelet z mieszanej biomasy na stanowisku TAMARA w Instytucie KIT w Karlsruhe [30]. Widoczny jest pozytywny wpływ haloizytu na podwyższenie temperatur charakterystycznych popiołu o 100 do 350 K. Potwierdzenie tych wyników otrzymano w trakcie badań [31].

Tabela 3. Wpływ 3% dodatku haloizytu na temperatury charakterystyczne popiołu przy spalaniu biomasy w kotle rusztowym [**Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.**]

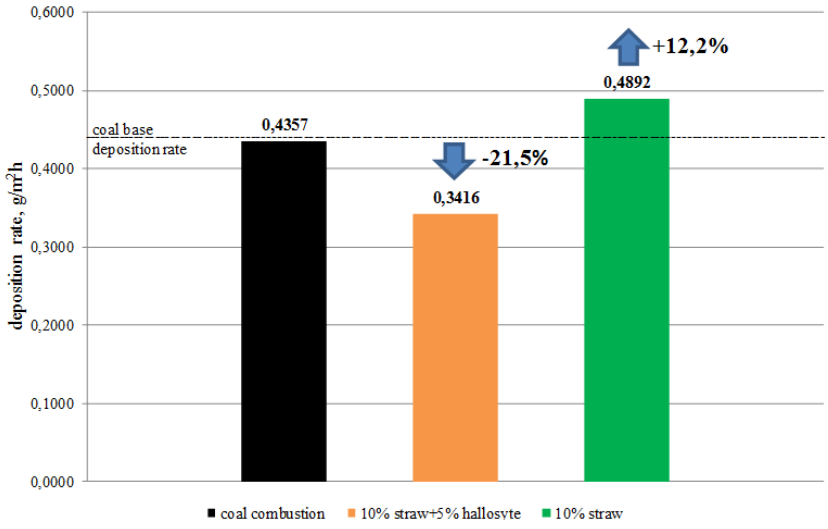
Badana cecha	Wymiar	Popiół z węgla	Popiół z biomasy	Popiół z biomasy +haloizyt
		Atmosfera pół-redukująca		
ts jako temp. spiekania	°C	835	703	783
tA jako temp. mięknienia	°C	1133	797	1143
tB jako temp. topnienia	°C	1255	1147	1187
tC jako temp. płynięcia	°C	1302	1217	1220
		Atmosfera utleniająca		
ts jako temp. spiekania	°C	888	707	803
tA jako temp. mięknienia	°C	1184	1040	1173
tB jako temp. topnienia	°C	1294	1133	1223
tC jako temp. płynięcia	°C	1320	1173	1253

Źródło: [18].

Przy spalaniu biomasy bez haloizytu, w zależności od składu lokalnego pierwiastków w obszarze spalania, stwierdzono obecność takich związków jak $K_2Si_4O_9$(liq), KCl(g) i KOH(g) przy spalaniu słomy oraz KCl(g), K_2SO_4(g) i KOH(g) przy spalaniu drewna. Przy spalaniu osadów ściekowych zaobserwowano także NaCl i NaOH. Dodatek haloizytu wyraźnie redukuje ilość tych związków, które są odpowiedzialne za żużlowanie, powstawanie osadów i korozję wysokotemperaturową.

Potwierdzeniem pozytywnego wpływu haloizytu na proces spalania biomasy w pyłowym kotle energetycznym są wyniki badań wykonanych na kotle OP 650 zasilanym węglem i biomasą w postaci pelet ze słomy pszenicznej i rzepakowej – rys. 13. Mimo, że haloizyt w sumie stanowił ok. 0,5% dodatku do paliwa, masa osadów powstałych na sondzie w tym samym czasie uległa korzystnej zmianie (redukcja o ok. 1/3 w porównaniu ze spalaniem przy braku dodatku).

Rys. 13. Wpływ dodatku haloizytu w ilości 4% do pelet ze słomy pszenicznej i rzepakowej. Współspalanie 10% biomasy w stosunku do węgla w kotle OP 650, a więc udział haloizytu w całości paliwa wynosił ok. 0,4%.



Źródło: [33].

Zjawiska zachodzące w elektrofiltrze przy przepływie spalin zawierających pozostałości po kaolinie

Z punktu widzenia skuteczności działania elektrofiltrów przy porównaniu spalania biomasy i węgla należy uwzględnić, że skład chemiczny pyłów z biomasy różni się od popiołów z pyłu węglowego. Generalnie można stwierdzić, że biomasa daje znacznie mniejsze uziarnienie pyłów z tendencją do tworzenia cząstek submikronowych powstających z nukleacji i koagulacji produktów spalania. Zjawisko to może być przyczyną pogarszania się skuteczności działania elektrofiltrów w miarę wzrostu ilości współspalanej biomasy i tym samym wzrostu emisji pyłów. Przy spalaniu w kotle samej biomasy ilość pyłów będzie zależała od jej rodzaju.

Ilość emitowanych pyłów można zmniejszyć stosując dodatki zależnie od składu biomasy. Generalnie można przyjąć następującą zasadę [32]:

- wapń może być stosowany w przypadku biomasy bogatej w fosfor;
- fosfor może być stosowany w przypadku biomasy bogatej w Ca; powstawanie trudnotopliwych fosforanów Ca-K ogranicza zarówno w tym jak i w poprzednim przypadku emisję drobnych pyłów;
- glinokrzemiany wiążąc potas w kalsilit i leucyt przyczyniają się zwykle do redukcji ilości pyłów i wzrostu ich wielkości ziarna.

Istnieją doniesienia, że dodawanie haloizytu (i prawdopodobnie także kaolinitu) do spalania poprawia efektywność działania elektrofiltrów, ale zjawisko to może mieć charakter indywidualny dla konkretnego kotła.

Literatura

[1] Mory A., Tauschitz J. (1999), *Mitverbrennung von Biomasse in Kohlekraft-werken*, „VGB Kraftwerkstechnik" No. 1

[2] Kalisz S., Ciukaj S., Tymoszuk M., Warchoł S. (2013), *Badania współspalania różnych rodzajów biomasy w warunkach hybrydowego przedpaleniska kotła pyłowego*, „Energetyka" nr 2

[3] Schmidt W., Dietl R. (1999), *Technischer Großversuch zur Mitverbrennung von Biomasse in einem Braunkohlekraftwerk*, „VGB Kraftwerkstechnik"No. 4

[4] Maier H., Waldhauser H., Triebel W., Buck P. (1999), *Auswirkungen der versuchsweisen Mitverbrennung von thermisch getrocknetem Klärschlamm in einem Steinkohlekraftwerk*, „VGB Kraftwerkstechnik" No. 3

5] Gerhardt Th., Rebmann M., Spliethoff H., Hein K.R.G. (1996), *Untersuchungen zur Mitverbrennung von kommunalen Klärschlämmen in Kohlenstaubfeuerungen*, „VGB Kraftwerkstechnik" No. 76 (1996), H. 5

[6] *Parallel powering for Avedøre 2 power plant. Modern Power Systems – supplement* (1996), May

[7] Hölter H. (1996), *Kombinowana metoda spalania węgla i śmieci*, Materiały X Konferencji z cyklu „Zagadnienia surowców energetycznych w gospodarce krajowej", Zakopane

[8] Strona internetowa firmy ECOENERGIA Sp z o.o, http://ecoenergia.com.pl/produkty/spalanie/

[9] Sposób utylizacji uwodnionych odpadów podekarbonizacyjnych (1999), Opis patentowy A1(21) 325650, „Biuletyn Urzędu Patentowego" nr 21 (673)

[10] *Niskoemisyjne techniki spalania w energetyce* (2000), (red.) Kordylewski W., Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław

[11] *Emissions of trace species by coal-fired power plants in Europe* (1996), Thermal Generation Study Committee, UNIPEDE, Paris

[12] Staisz J., Pasoń-Konieczyńska A., Konieczyński J. (1999), *Bilans pierwiastków śladowych emitowanych w procesie spalania węgla kamiennego*, Konferencja „Spalanie węgla '99", Ustroń-Zawodzie

[13] Pronobis M. (2012), *Modernizacja kotłów energetycznych*, WNT, Warszawa

[14] Ryabov G.A., Litoun D.S., Dik E.P. (2003), *Agglomeration of bed material: influence on efficiency of biofuel fluidized bed boiler* (2003), „Thermal Science" Vol. 7, No. 1

[15] Drift A. van der, Olsen A. (1999), *Conversion of biomass, prediction and solution methods for ash agglomeration and related problems. Final report*, ECN Biomass, ECN-C-99-090

[16] Gatternig B., Hohenwarter U., Schröttner H., Karl J. (2011), *The influence of volatile alkali species on coating formation in biomass fired fluidized beds*, 19 th EU BC&E

[17] Zevenhoven-Onderwater M., Blomquist J.-P., Skrifvars B.-J., Backman R., Hupa M. (2000), *The prediction of behaviour of ashes from five different solid fuels in fluidised bed combustion*, „Fuel" Vol. 79

[18] Waltl J., Rechberger N. (2006), *The task of chemistry in biomass plants ap-plied in the Timelkam Power Plant*, „VGB PowerTech" No. 3

[19] Gilbe C., Öhman M., Lindström E., Boström D., Backman R., Samuelsson R., Burvall J. (2008), *Slagging characteristics during residential combustion of biomass pellets*, „Energy&Fuels" No. 22

[20] Pronobis M. i inni (2011), *Badania spalania różnych rodzajów biomasy pod kątem szlakowania powierzchni ogrzewalnych i aglomeracji złoża. Określenie składu mieszaniny biomasy do optymalnych parametrów przedpaleniska kotła OP-150*, Opracowanie IMiUE Politechniki Śląskiej na zlecenie Tauron Wytwarzanie SA Oddział w Stalowej Woli, Gliwice, grudzień

[21] Lindstrom E., Sandström M., Boström D., Öhman M. (2007), *Slagging Characteristics during Combustion of Cereal Grains Rich in Phosphorus*, „Energy & Fuels" 2007, No. 21

[22] Coda B. (2004), *Studies on ash behaviour during co-combustion of paper sludge in fluidized bed boilers*, praca doktorska, Universität Stuttgart

[23] Bolewski A. (1975), *Mineralogia szczegółowa*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa

[24] Tran K.Q., Iisa K., Steenari B.M., Lindqvist O. (2005), *A kinetic study of gase-ous alkali capture by kaolin in the fixed bed reactor equipped with an alkali detector*, „Fuel" No. 84

[25] Matusik J. (2010), *Minerały z grupy kaolinitu jako prekursory nanorurek mineralnych*, praca doktorska, AGH, Kraków

[26] Öhman M., Nordin A. (2000), *The Role of Kaolin in Prevention of Bed Ag-glomeration during Fluidized Bed Combustion of Biomass Fuels*, „Energy Fuels" Vol. 14 (3)

[27] Wei X., Schnell U., Hein K.R.G. (2005), *Behaviour of gaseous chlorine and al-kali metals during biomass thermal utilization*, „Fuel" Vol. 84

[28] Boman C., Bostrom D. and Ohman M., "Effect of Fuel Additive Sorbents (Kaolin and Calcite) on Aerosol Particle Emission and Characteristics During Combustion of Pelletized Woody Biomass", 16th European Biomass Conference & Exhibition, 2-6 June 2008, Valencia, Spain.

[29] Konsomboon S., Pipatmanomai S., Madhiyanon Th., Tia S. (2011), *Effect of kaolin addition on ash characteristics of palm empty fruit bunch (EFB) upon combustion*, „Applied Energy" Vol. 88

[30] Ciukaj S. (2011), *Badania wpływu dodatku haloizytu na parametry eksploatacyjne kotła rusztowego opalanego biomasą*, Materiały 11 Konferencji „Modernizacja kotłów rusztowych", Szczyrk

[31] Mroczek K., Kalisz S., Pronobis M., Sołtys J. (2011), *The effect of halloysite additive on operation of boilers firing agricultural biomass*, „Fuel Processing Technology" Vol. 92, Iss. 5

[32] Bäfver L., Boman C., Rönnbäck M. (2011), *Reduction of particle emissions by using additives*, Central European Biomass Conference, 26-29 January, Graz

[33] Kalisz S., Ciukaj Sz., Tymoszuk M., Kubiczek H. (2015), *Fouling and Its Mitigation in PC Boilers Co-Firing Forestry and Agricultural Biomass*, „Heat Transfer Engineering" Vol. 36, No. 7-8