

Adam Gierasimczuk, Włodzimierz Lewandowski

Politechnika Białostocka, Zakład Chemii, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska w Białymstoku

Andrzej Jordan

Państwowa Wyższa Szkoła Informatyki i Przedsiębiorczości w Łomży

Możliwości wykorzystania biomasy do celów energetycznych

Podstawowym źródłem energii w Polsce jest węgiel. Jest to niekorzystne zarówno z punktu widzenia ochrony środowiska, jak również zagrożenia szybszego wyczerpania zasobów naturalnych w przyszłości. Obecny stan wymaga poprawy. Jednym ze sposobów może być wykorzystanie odnawialnych źródeł energii w postaci biopaliw. Zakłada się, że do 2010 roku udział odnawialnych źródeł energii wyniesie 7,5 %, a w roku 2020 już 20%. Jako źródło energii mogą posłużyć trzcina, turzyce, zrębki drewniane pochodzące z niektórych obszarów chronionych (np. Biebrzańskiego Parku Narodowego), produkty uboczne z przemysłu spożywczego, zrębki drewniane pochodzące z wycinki drzew zagrażających bezpieczeństwu ruchu drogowego i kolejowego. Wykorzystanie biopaliw może być przyczyną pewnych problemów technologicznych w produkcji energii. Jako przykład może posłużyć wysoka zawartość chloru w biomase. Pierwiastek ten może przyspieszać korozję kotłów energetycznych.

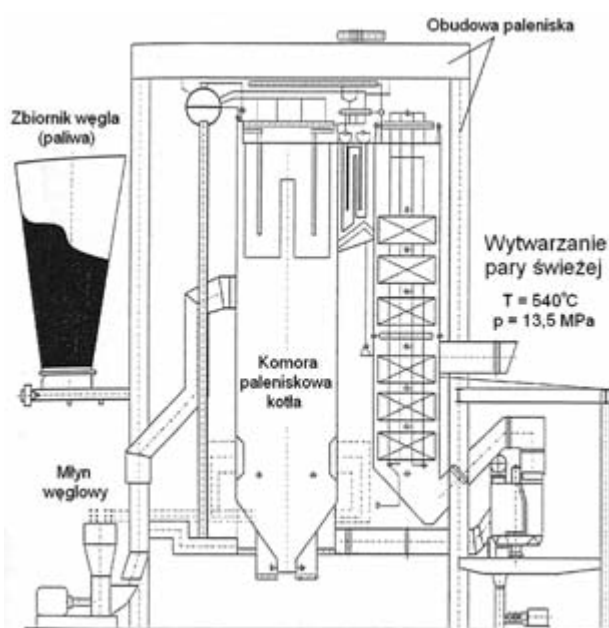
Energetyka w Polsce wymaga gruntownej modernizacji. Oprócz surowych wymogów ochrony środowiska naturalnego, ważnym aspektem jest zapewnienie bezpieczeństwa energetycznego kraju. Zapotrzebowanie na energię elektryczną stale rośnie. Poprawa stanu polskiej energetyki jest bardzo złożonym problemem. Wymaga ścisłej współpracy specjalistów różnych dziedzin nauki i gospodarki. Wiele ośrodków akademickich prowadzi badania naukowe mające na celu wskazanie optymalnych sposobów unowocześnienia elektrowni i elektrociepłowni. Jednym z takich ośrodków jest Zakład Chemii Instytutu Inżynierii i Ochrony Środowiska Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Białostockiej. Wyniki badań pracowników tej jednostki, często współpracujących też z innymi ośrodkami, zamieszczono w kilku najnowszych publikacjach i monografiach [1, 2].

Zaawansowana modernizacja energetyki jest niezwykle kosztownym przedsięwzięciem. Dotacje Unii Europejskiej mogą stanowić podstawowe źródło środków niezbędnych dla rozwiązywania problemów energetycznych. Sposób finansowania tak dużych inwestycji wymaga dogłębnego, fachowego opracowania. Również w tym aspekcie konieczna jest ścisła współpraca wielu różnych specjalistów. Pojawia się coraz więcej opracowań wskazujących możliwości pozyskania środków na unowocześnienie polskiej gospodarki [3 – 5].

Możliwości wykorzystania odnawialnych źródeł energii w energetyce zawodowej

Najważniejszymi urządzeniami polskich elektrowni i elektrociepłowni są kotły energetyczne. Zazwyczaj są to kotły pyłowe granulacyjne (rys. 1), chociaż w ostatnim czasie coraz częściej stosuje się kotły z cyrkulacyjną warstwą fluidalną.

Zadaniem tych urządzeń jest wytwarzanie pary niezbędnej w wielu procesach technologicznych w energetyce. Podstawowym paliwem jest węgiel kamienny lub brunatny [6].



Rys. 1. Kocioł pyłowy na przykładzie kotła parowego OP-140 [7]

Nazwa kotłów pyłowych pochodzi od stosowanego w nich paliwa w formie pyłu węglowego. Proces spalania powinien przebiegać efektywnie (spalanie całkowite i zupełne), bez pulsacji, z możliwie małą emisją zanieczyszczeń gazowych. Do podstawowych warunków prawidłowego działania kotła zalicza się doprowadzenie paliwa o odpowiednio wysokiej wartości opałowej i właściwym przemiele. Pozostałość na sicie R90 powinna zawierać się w granicach 15 – 20% w przypadku węgla kamiennego i 35 – 40% w odniesieniu do węgla brunatnego. Wilgotność pyłu węgla kamiennego powinna wynosić 1,5 – 2,5%, węgla brunatnego zaś 8 – 10%. Ważne jest zapewnienie intensywnego wstępnego mieszania pyłu węglowego z niewielką ilością powietrza, długi okres przebywania w pierwotnej części płomienia, która powinna charakteryzować się małą zawartością tlenu i wysoką temperaturą. Istotny jest również optymalny nadmiar powietrza doprowadzonego do komory paleniskowej. Cała technologia oparta na spalaniu niskoemisyjnym wymaga precyzyjnego dozowania powietrza wzdłuż drogi spalania pyłu węglowego. Należy zadbać o to, aby nadmiar powietrza w palenisku na wysokości palników

był mniejszy od jedności ($n < 1$). Pozostała ilość powietrza podaje się poprzez dysze rozmieszczone na dwóch lub trzech poziomach nad palnikami. Ponadto, prędkość wypływu powietrza wtórnego powinna być znacznie wyższa od prędkości wypływu strumieni mieszanki. Dla mieszanki pyłowo-powietrznej wartość ta powinna wynosić około 25 m/s. Powietrze wtórne i powietrze z dysz powinno wydostawać się z prędkością około 45 m/s [7].

Na zapłon, temperaturę płomienia, stabilność spalania, a także niską emisję tlenków azotu bardzo korzystnie wpływa odpowiednio wysokie stężenie pyłu na wypływie z palnika. Minimalna koncentracja pyłu nie powinna być mniejsza od 0,25 kg/m³. W przypadku palenisk starszej generacji, za optymalną koncentrację pyłu na poziomie palników uważa się 0,4 – 0,5 kg/m³. W przypadku nowszych palenisk niskoemisyjnych zaleca się koncentrację większą o 10 – 20% [7].

Ogromne zapotrzebowanie na energię wymusza konstruowanie urządzeń o coraz większej wydajności. Budowa kotła energetycznego jest bardzo drogim i długotrwałym przedsięwzięciem. Z tego względu bardzo często przeprowadza się modernizację już istniejących urządzeń. Zabiegi te mają na celu poprawę sprawności kotła, obniżenie emisji szkodliwych substancji, zmniejszenie awaryjności i przedłużenie żywotności części ciśnieniowej kotła, poprawę zakresu dopuszczalnych zmian obciążeń, a także możliwość zastosowania innego paliwa, jak na przykład biomasa. Często gruntowna modernizacja daje bardzo wyraźną poprawę sprawności urządzenia. Dotyczy to głównie kotłów starszej generacji [6]. Niejednokrotnie modernizacja dotyczy dostosowania istniejących urządzeń do wykorzystania różnych paliw, w tym także takich, które nigdy dotąd nie były stosowane. Wiele uwagi poświęca się możliwościom wykorzystania biomasy. W artykule przedstawiono przykładowe rozwiązania, w których kotły energetyczne mogą być używane do spalania biomasy.

Spalanie biomasy w odrębnym palenisku i wprowadzanie gorących spalin do komory paleniskowej kotła

Podstawowy problem tego rozwiązania dotyczy żużlowania rusztu. Można temu zapobiec utrzymując temperaturę spalania na poziomie niższym od temperatury początku żużlowania. Przy spalaniu biomasy wynosi ona ok. 600 – 1000°C. W palenisku tym brak jest odbioru ciepła. Utrzymanie właściwej temperatury można osiągnąć poprzez eksploatację rusztu przy doprowadzeniu dużych ilości powietrza, stosunek nadmiaru powietrza powinien wynosić ok. 3. W efekcie powstaje duży strumień spalin. Ze względu na wysoką temperaturę niemożliwe jest zastosowanie wentylatora wymuszającego ruch tak dużego strumienia spalin. Czynnikiem wymuszającym ruch jest jedynie podciśnienie występujące w komorze kotła energetycznego. W związku z tym, przy takim sposobie wykorzystania biomasy konieczne staje się zastosowanie kanałów łączących palenisko zewnętrzne z kotłem o bardzo dużych przekrojach. Na przykład palenisko zewnętrzne o mocy cieplnej 10 MW wymaga zastosowania kanału o średnicy dochodzącej do 2,2 m [6].

Spalanie biomasy na ruszcie umieszczonym pod paleniskiem kotła energetycznego

Zastosowanie takiego rozwiązania wymaga zainstalowania dodatkowego rusztu. W istniejących kotłach może to być bardzo trudne, ponieważ dostępna przestrzeń może okazać się zbyt mała. Istota takiego rozwiązania polega na wprowadzaniu gorących spalin z biomasy bezpośrednio do komory

paleniskowej kotła. Jako paliwo może być wykorzystana w tym przypadku kora drzewna i różne formy odpadowego drewna. Tutaj pojawia się kolejny problem wynikający ze składowania paliwa. Jeżeli moc cieplna dodatkowych kotłów wynosi 10 MW, zapotrzebowanie na biomasę sięga 16 m³ (objętość nasypana)/h. Magazynowanie potrzebnych ilości biopaliwa wymaga dużej przestrzeni. Ponadto, różne procesy zachodzące podczas składowania mogą powodować straty energii sięgające 15% rocznie. Przy nagromadzeniu tak dużych ilości drewna, a zwłaszcza kory, pojawia się zagrożenie samozapłonem. Zapobiec temu można poprzez prasowanie paliwa za pomocą ciężkich pojazdów gąsienicowych. Odpadowe drewno może zawierać duże ilości materiałów obcych, np. części stalowe, kamienie, które należy usunąć. Drewno takie może być też w niedostatecznym stopniu rozdrobnione, co wpływa na trudności w transporcie. Główną zaletą tego sposobu jest jego sprawne funkcjonowanie. Spalanie suchej biomasy przebiega dobrze, zapłon jest szybki, nie obserwuje się negatywnego wpływu spalania biomasy na funkcjonowanie kotła. Nie występuje również emisja dużych ilości tlenków azotu [6].

Mielenie biomasy i pneumatyczne wprowadzanie jej do komory paleniskowej kotła

Podstawowym warunkiem zastosowania takiego rozwiązania jest występowanie biomasy w formie umożliwiającej jej zmielenie w istniejących młynach węglowych. Prowadzone badania wskazują na niewielki wpływ współspalania biomasy na parametry eksploatacyjne kotła. Zaobserwowano tutaj jedynie niewielkie (o około 5 K) podwyższenie temperatury spalin wylotowych. Przy dużym udziale biomasy w paliwie (powyżej 40%) pojawiały się problemy z funkcjonowaniem młynów. Obserwowano bowiem ich zasypywanie. Efektem tego były trudności w mieleniu biomasy, co z kolei wpływało na pogrubienie przemiału. Jeżeli udział biomasy nie przekraczał 10%, młyny pracowały tak samo dobrze jak na samym węglu [6].

Z punktu widzenia łatwości przemiału, najlepszym biopaliwem jest sło. Drewno, aby mogło być tutaj wykorzystane, wymaga bardzo silnego rozdrobnienia. Nawet trociny z pił tartacznych okazują się zbyt duże, aby mogły być spalane bezpośrednio. Razem z węglem mogą być mielone tylko niewielkie ilości drewna. Dodawanie większych ilości może spowodować ograniczenie wydajności młynów, a w efekcie całego układu kotła. Mielenie drewna wymaga bowiem dużych nakładów energii. Może stąd wynikać konieczność zbudowania specjalnej instalacji młynowo-paleniskowej dla drewna. Można posłużyć się przy tym młynami bijakowymi, a powstały pył składować jest w zasobnikach pośrednich. Możliwy jest pneumatyczny transport pyłu drzewnego do palników umieszczonych poniżej palników węglowych [6].

Opisywane rozwiązanie sprawia, że sprawność paleniska nie ulega większej zmianie w porównaniu ze spalaniem paliwa podstawowego, poziom CO za kotłem pozostaje w przybliżeniu stały, a zawartość części palnych w popiele lotnym jest jedynie nieznacznie podwyższona. Nie stwierdza się również większej skłonności do żużlowania, zanieczyszczenia powierzchni ogrzewalnych, czy też zagrożenia korozją. Nawet przy znacznym udziale biomasy nie obserwuje się zmian emisji NO_x, SO₂ i pyłu. Wysoka zawartość chloru w sło może przyczyniać się do zwiększania emisji HCl, dioksyn oraz furanów. Emisja utrzymuje się jednak na poziomie znacznie niższym niż wymagania wynikające z norm. Nie stwierdza się zagrożenia wynikającego z występowania substancji mogących zatruwać katalizatory w instalacjach wtórnego

odazotowania (DENOX). Nie obserwuje się różnic w powstawaniu żużla i popiołu lotnego spalaniu samego węgla i mieszaniny [6].

Rozwiązanie takie umożliwia również spalanie wysuszonych osadów ściekowych. Osady pochodzące z oczyszczalni komunalnych wymagają zazwyczaj wstępnego termicznego osuszenia. W ten sposób uzyskuje się substancję o wilgotności około 10%. Charakteryzuje się ona również bardzo zróżnicowanym składem granulometrycznym. Zawiera cząstki bardzo drobne, jak również frakcje o średnicy ok. 10 mm. Procentowy udział najdrobniejszych ziaren jest duży. Ze względu na wysoką zawartość części lotnych istotnym problemem jest ryzyko eksplozji podczas pneumatycznego transportu takiego biopaliwa. W związku z tym konieczne jest zastosowanie odpowiednich zabezpieczeń. Z opisanego składu granulometrycznego osadów ściekowych wynika także niebezpieczeństwo wysokiej emisji pyłu podczas transportu i składowania. Ponadto, osady ściekowe są trudno akceptowaną społecznie formą paliwa odpadowego. Sposobem rozwiązania powyższych problemów może być przetworzenie osadów do postaci niepalącego stabilizowanego granulatu o jednorodnym rozmiarze ziaren w granicach 2 – 4 mm [6]. Oczywiście przeróbka taka wiąże się z dodatkowymi kosztami.

Szczegółowe badania wskazują na niewielki wzrost emisji szkodliwych substancji przy energetycznym wykorzystaniu osadów ściekowych. Pochodzące ze ścieków metale ciężkie zostają związane w popiele lotnym. Mimo to może być on wykorzystywany w budownictwie. Zastępowanie węgla kamiennego osadami ściekowymi wymaga jednak zmielenia i spalania znacznie większych ilości paliwa. Dostarcza również zdecydowanie więcej popiołu. Powoduje także wprowadzanie dużych ilości azotu do paleniska. Ze względu na wysoką zawartość składników niskotopliwych, obserwuje się tworzenie osadów popiołowych na powierzchniach ogrzewalnych kotłów. Duże ilości siarki i chloru mogą nasilać procesy korozyjne. Czynniki te często decydują o niemożliwości wykorzystania osadów ściekowych jako jedyne paliwa. Konieczne jest również każdorazowe rozważanie, stałe monitorowanie różnych właściwości osadów ściekowych, zwłaszcza tych, z których wynika zagrożenie dla środowiska naturalnego. Do najważniejszych zalicza się zawartość metali ciężkich [6].

Odgazowanie lub zgazowanie biomasy w urządzeniu zewnętrznym i dopalanie powstałego gazu w kotle

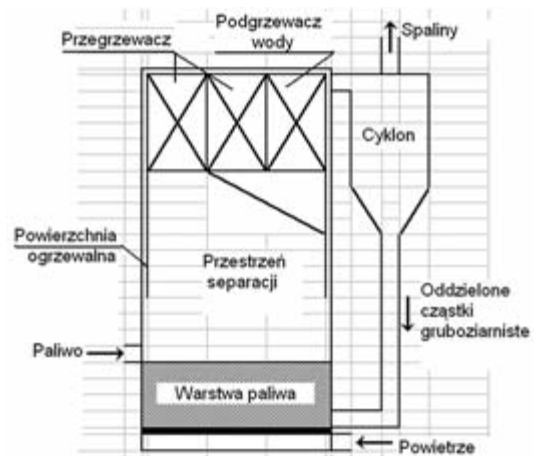
W tym przypadku, jako paliwo dodatkowe może posłużyć kora i wiele różnorodnych odpadów drzewnych. Wilgotność biomasy może dochodzić do 65%. Reaktor z cyrkulacyjną warstwą fluidalną (CWF) jest podstawowym elementem instalacji do przetwarzania biomasy. Jego działanie polega na tym, że w wyniku procesu odgazowania następuje wytwarzanie palnego gazu. Zawiera on pył węgla drzewnego, który powstaje w wyniku procesów rozdrabniania. Cząstki niespalonego węgla (koksiku) są na tyle małe, że mogą być spalane we właściwym kotle pyłowym. Ważnym elementem instalacji jest separator cyklonowy. Zadaniem jego jest oddzielanie większych, nieodgazowanych cząstek od tych, które nadają się do spalania. Zbyt duże cząstki zwracane są do reaktora, gdzie poddawane są dalszej obróbce. Temperatura włączanego gazu dochodzi do około 850°C. Miesięczne zapotrzebowanie na paliwo dodatkowe, dla układu o mocy termicznej 10 MW, wynosi w przybliżeniu 10 000 m³. Czynnikiem odgazowującym jest powietrze, którego temperatura wynosi około 270°C. Dostarczane jest ono z podgrzewacza kotłowego.

Reaktor często zaopatrzony jest w chłodzony układ odprowadzania popiołu dennego. Może składać się on z drobnych kamieni i drobnych elementów metalowych. Oprócz drewna, jako paliwo dodatkowe mogą być wykorzystane rozdrobnione zużyte opony, tworzywa sztuczne, papier, karton. Wilgotność paliwa może być duża, nawet około 60%. Rozwiązanie to umożliwia zastąpienie biomasa do 15% węgla [6].

Zewnętrzne urządzenie zgazowujące może posłużyć także do unieszkodliwiania odpadów komunalnych zawierających znaczne ilości chloru. W ten sposób możliwe jest niemal całkowite spalanie dioksyn, furanów i WWA [6].

Ze względu na konieczność zmniejszenia zużycia węgla w energetyce zawodowej coraz częściej stosuje się technologię fluidalną. Technologia ta jest bardzo efektywna pod względem energetycznym. W znacznym stopniu ułatwia też spełnienie surowych norm ochrony środowiska [8].

Podstawowym elementem tej technologii jest kocioł fluidalny (rys.2). Paliwo do tego urządzenia dostarczane jest w postaci pasty, która składa się z węgla, sorbentu, balastu i wody [9].



Rys.2. Przykład najprostszego kotła fluidalnego ze złożem pęcherzykowym (opracowanie własne)

W komorze paleniskowej kotła następuje przemiana energii chemicznej zawartej w paliwie na energię cieplną, która następnie odbierana jest przez ogrzewany czynnik – wodę i parę. Włączane od spodu powietrze unosi ku górze cząstki paliwa. Proces nazywany jest fluidyzacją. Wymiary tych cząstek są zróżnicowane. Większe cząstki wychwytywane są przez cyklony i zwracane do komory paleniskowej. Jedynie niewielkie ilości ziaren o średnicy poniżej 100 μm przedostają się do drugiego ciągu. Większe cząstki ulegają spalaniu i kruszeniu wewnątrz komory [7].

Współczesne konstrukcje kotłów fluidalnych są znacznie zróżnicowane. Do podstawowych kryteriów podziału tych urządzeń zalicza się prędkość przepływu czynnika w komorze spalania, skład frakcyjny materiału tworzącego warstwę fluidalną oraz ciśnienie panujące w komorze paleniskowej. Na tej podstawie wyróżnia się cztery główne typy kotłów fluidalnych:

- kotły fluidalne ze złożem stacjonarnym (pęcherzykowym),
- kotły fluidalne z ciśnieniowym złożem stacjonarnym,
- kotły fluidalne ze złożem cyrkulacyjnym,
- kotły fluidalne z ciśnieniowym złożem cyrkulacyjnym.

Cechą urządzeń pracujących pod zwiększonym ciśnieniem są mniejsze rozmiary. Dodatkową zaletą jest możliwość zwiększenia sprawności obiegu. Wymagają one jednak turbin gazowych. Technologie kotłów ciśnieniowych są dość skomplikowane [7].

Spalaniu paliwa w kotle fluidalnym towarzyszy odsiarczanie spalin. Możliwe jest ono dzięki sorpcji przez wapno, które dostarczane jest wraz z paliwem. Dobre wymieszanie oraz odpowiednie dozowanie wapna umożliwia osiągnięcie skuteczności odsiarczania na poziomie nawet do 95% [7].

Kotły fluidalne cechuje również dość niska temperatura spalania w komorze. W związku z tym, ilość tworzących się tlenków azotu jest stosunkowo mała. Zastosowanie technologii złoża fluidalnego pozwala zatem na znaczne ograniczenie tworzenia się tlenków azotu [7].

Pomiary i badania porównawcze dotyczące kotłów pyłowych i fluidalnych wskazują na wiele zalet technologii fluidalnych. Kotły z cyrkulacyjnym złożem fluidalnym, zaopatrzone w wysokosprawne odpylacze elektrostatyczne, wykazują niższą emisję pyłu, co szczególnie jest widoczne przy wskaźniku emisji PM_{2,5}. Wskaźniki emisji ditlenku azotu przybierają o połowę niższe wartości w porównaniu z paleniskami pyłowymi stosującymi tzw. spalanie niskoemisyjne. Kolejną zaletą dotyczy znikomej emisji rozpuszczalnych w wodzie fluorków i chlorków. Spaliny pochodzące z kotłów fluidalnych wprowadzają do powietrza pewne ilości dioksyn. Ilości te nie powinny jednak stanowić zagrożenia. Wyposażenie palenisk fluidalnych w wysokosprawne urządzenia odpylające może skutecznie zmniejszyć emisję pyłu. Umożliwia to ograniczenie zagrożenia dla biosfery ze strony pierwiastków śladowych. Wady technologii fluidalnych dotyczą wyższych wskaźników emisji ditlenku siarki, tlenku węgla oraz benzo(α)pirenu. W przypadku emisji tej ostatniej substancji, istotne znaczenie ma zapewnienie warunków sprzyjających całkowitemu spalaniu paliwa. Emisja SO₂ może być ograniczana poprzez zastosowanie instalacji odsiarczających spaliny [9].

Sposobem modernizacji istniejących palenisk może być konwersja parowego kotła opalanego miałem węglowym na kocioł fluidalny zasilany biomasą. Rozwiązanie takie zastosowano wobec jednego z istniejących kotłów *Elektrociepłowni Białystok SA*. Potrzeba podjęcia takiego przedsięwzięcia wynikała z konieczności redukcji emisji CO₂ i rozszerzenia produkcji energii elektrycznej z wykorzystaniem odnawialnych źródeł energii. Konwersja istniejącego kotła okazała się też dość tanim rozwiązaniem. Uniknięto kosztów związanych z likwidacją istniejącego kotła i budową nowego, zasilanego biomasą. Modernizacji poddano kocioł pyłowy OP-140 (rys. 1). Obejmowała ona dolną część komory paleniskowej, system podawania paliwa i system usuwania popiołu. Uzyskano komorę paleniskową ze złożem fluidalnym i zmodyfikowaną cyrkulacją wody. Dodatkowo, urządzenie wyposażono w palnik rozpałkowy, wentylator powietrza fluidyzacyjnego i kanały doprowadzające powietrze do złoża. Zmodyfikowano również system powietrza nadmiarowego. Instalacja nowych części kotła i urządzeń pomocniczych okazała się możliwa w istniejącej konstrukcji, bez konieczności powiększania dna komory paleniskowej. Dzięki temu uniknięto zastosowania znaczących wzmocnień istniejącej konstrukcji wsporczej. Dno złoża fluidalnego może być całkowicie zintegrowane z istniejącą komorą, bez dylatacji i dodatkowych kolektorów pary. Modernizacja taka pozwoliła na całkowitą zamianę dotychczasowego paliwa na biomasę. Wykorzystano istniejącą infrastrukturę. Odpowiednia wysokość istniejącej komory może posłużyć do właściwego stopniowania powietrza, co z kolei pozwala na redukcję NO_x i obniżenie emisji CO.

Osiągnięto również wyższą wydajność spalania w odniesieniu do jednostki przekroju komory paleniskowej. Wydajność kotła przed konwersją wynosiła 140 t/h, a obecnie 105 t/h [10].

Biomasa może być znakomitym źródłem energii. Do celów energetycznych wykorzystuje się głównie słomę i drewno odpadowe (odpady drzewne w leśnictwie i przemyśle drzewnym), odpady powstające przy produkcji i przetwarzaniu produktów roślinnych (rolnictwo, przemysł spożywczy), rośliny hodowane na specjalnych plantacjach w celach energetycznych, jak na przykład wierzba. Odnawianie energii związane jest z wegetacją roślin, a bezpośrednio, z procesem fotosyntezy. W celu łatwiejszego wykorzystania biomasy często stosuje się specjalną obróbkę, w odpowiednich procesach fizyczno-chemicznych (piroliza, fermentacja, uwodornienie). Pozyskany w stanie surowym materiał roślinny może podlegać belowaniu, brykietowaniu, rozdrabnianiu, zgazowywaniu, upłynnianiu. Konieczne staje się zazwyczaj zastosowanie specjalnych urządzeń do zagęszczania biomasy oraz dostosowanie konstrukcji kotłów do spalania drewna słomy czy biogazu [7].

Słoma jest często odpadem rolniczym. Zupełnie nieprzydatna w rolnictwie jest słoma rzepakowa, bobikowa czy też słonecznikowa. Z kolei z energetycznego punktu widzenia jest ona szczególnie cenna. Do głównych zalet słomy zalicza się niską zawartość siarki (tab. 1) i stosunkowo łatwe przygotowanie jej jako paliwa. Niedogodności związane z wykorzystaniem słomy do celów energetycznych mogą dotyczyć trudności w transporcie, konieczności zaopatrzenia kotłów w urządzenia zasilania paliwem. Wartość opałowa słomy może w dużym stopniu zależeć od zawartości w niej wilgoci, rodzaju zboża, rodzaju gleby i nawożenia jej. Słoma „żółta” zbierana jest tuż po żniwach. Inne właściwości wykazuje słoma „szara”, która pozostawała długo na słońcu, była poddawana działaniu zmiennych czynników atmosferycznych, a następnie została wysuszona [7].

Tabela 1
Porównanie cech wybranych paliw [7]

Wyszczególnienie	Skład procentowy przykładowych paliw:				
	słoma żółta	słoma szara	drewno odpadowe	węgiel kamienny	gaz naturalny
Popiół	4	3	1	10	0
Węgiel	40	42	35	62	75
Chlor	0,7	0,1	0,1	0,1	0
Wodór	4,6	4,7	4	4,1	24
Wilgotność	15	15	30	12	0
Azot	0,3	0,4	0,1	1	0,9
Siarka	0,16	0,1	0,1	0,8	0
Części lotne	63	71	55	30	100
Wartość opałowa, MJ/kg	14,3	15,2	13	25	43

Drewno wyróżnia się tym, że jest substancją o niejednorodnym składzie chemicznym. Składa się z celulozy, hemicelulozy, ligniny i żywic. Poszczególne składniki wyraźnie różnią się wartością opałową. Największe wartości przypisuje się żywicom (ok. 36 MJ/kg), najmniejsze zaś hemicelulozie i celulozie (ok. 16 – 17 MJ/kg). Średnia wartość opałowa suchej masy drewna wynosi 18,5 MJ/kg [7].

Biomasa zawiera mniej węgla, a więcej tlenu i wodoru niż inne paliwa, np. węgiel kamienny (tab. 1). Zawiera wyraźnie

mniejsze ilości siarki. Problem może dotyczyć dość dużej zawartości chloru, zwłaszcza w przypadku słomy żółtej. Wartość energetyczna biomasy jest znacznie niższa w porównaniu z dobrej jakości węglem kamiennym. Różnica jest jeszcze większa wobec gazu naturalnego. Niskiej jakości węgiel kamienny wykazuje jedynie nieznacznie większą wartość opałową (na poziomie 18 – 19 MJ/kg [7]).

Występowanie chloru oraz metali alkalicznych w roślinach

Ze względu na udział w procesie fotosyntezy, chlor zaliczany jest do mikroelementów niezbędnych dla roślin. Większość gatunków roślin wykazuje zapotrzebowanie na chlor w granicach 200 – 400 mg/kg suchej masy. Zawartość chloru w tkankach roślinnych jest zależna od wielu czynników. Głównym czynnikiem jest zawartość w środowisku przyswajalnych dla roślin form chloru. Obserwuje się również znaczne zróżnicowanie w zawartości chloru w różnych częściach rośliny. Gromadzi się on głównie w starszych częściach roślin. Zazwyczaj zawartość chloru mieści się w granicach od 0,2 do 2% suchej masy. Ilości te są typowe dla wielu mikroelementów. Są one znacznie większe niż wymagania pokarmowe roślin. W tkankach roślinnych chlor występuje głównie w postaci jonów chlorkowych (Cl⁻), choć dość małe ilości tego pierwiastka mogą wchodzić w skład związków organicznych. Mobilność chloru w roślinie jest bardzo ograniczona [13].

Podstawową formą chloru pobieraną przez rośliny są jony chlorkowe występujące w roztworze glebowym. Oprócz systemu korzeniowego, rośliny mogą pobierać chlor także przez liście. W tym przypadku mogą to być chlorki, a także chlor gazowy w przypadku obecności w powietrzu [13].

Chlor należy do pierwiastków szeroko rozpowszechnionych w przyrodzie. Jego związki łatwo rozpuszczają się w wodzie, co w dużej mierze decyduje o szybkiej migracji pomiędzy poszczególnymi elementami środowiska [11]. W glebie pierwiastek ten występuje głównie w postaci chlorków. Nie są one sorbowane przez kompleks sorpcyjny gleby, dlatego też łatwo ulegają wypłukiwaniu [12]. W odróżnieniu od tkanek roślinnych, zawarty w glebie chlor bardzo łatwo przemieszcza się [13].

W większości gleb ogólna zawartość chloru jest dość mała. Problem wysokiej zawartości chloru dotyczy głównie gleb znajdujących się na obszarach o suchym klimacie, gleb nadmorskich, a także terenów wzdłuż tras komunikacyjnych. W celu likwidacji śliskości pośniegowej, stosuje się tutaj znaczne ilości NaCl lub CaCl₂. Sole te łatwo przedostają się do przydrożnych gleb. Istotny wzrost zawartości chloru w glebie może być skutkiem nawożenia jej. Chlor występuje w nawozach organicznych (obornik 2,1%, gnojowica 0,3%, gnojówka 0,4%), w szczególności jednak w nawozach potasowych typu chlorkowego. Nadmierne ilości chloru w glebie mogą być skutkiem antropogenicznych zanieczyszczeń środowiska. Lokalne zanieczyszczenia gleb są możliwe wokół fabryk, kopalń oraz miejsc przeróbki KCl i NaCl. Zdarzają się przypadki zanieczyszczenia gleb wodami zasolonymi, które mogą pochodzić z kopalń oraz zasolonymi ściekami [11].

Jak wspomniano wcześniej, nagromadzeniu chloru w glebie sprzyja stosowanie nawozów potasowych typu chlorkowego. Oprócz azotu i fosforu, potas należy do głównych składników warunkujących wielkość plonów. Wprowadzaniu do gleby znacznych ilości chloru sprzyja stosowanie jako nawozu soli potasowych o niższych zawartościach potasu. Bezpieczniejsze jest stosowanie soli skoncentrowanych. Wysokoprocenowe potasowe nawozy chlorkowe otrzymuje się poprzez obróbkę pozyskiwanych ze skał surowych soli. Niektóre nawozy potasowe mogą zawierać nawet więcej niż 50% chloru (tab.2). Ze względu na cenę, najczęściej stosuje się sole potasowe. Niewielka część (około 10%) ogólnej puli nawozów potasowych przypada na nawozy siarczanowe [11].

Na glebach zasolonych obserwuje się u roślin objawy zatrucia chlorem. Najczęściej polegają one na zasychaniu szczytów i brzegów liści, brązowieniu, a następnie ich opadaniu. Najbardziej odporne na zawartość Cl⁻ w glebie są buraki cukrowe, jęczmień, kukurydza, szpinak, pomidor. Stężenie chloru w tych roślinach może sięgać nawet 4% suchej masy. Wtedy obserwuje się pogorszenie jakości plonów. Tytoń, ziemniak, drzewa i krzewy owocowe, fasola, chmiel są bardzo wrażliwe na zawartość chloru. Zawartość Cl na poziomie 2% powoduje znaczne pogorszenie jakości plonów, a także zauważalne obniżenie ich ilości [11].

Tabela 2

Zestawienie i krótka charakterystyka najczęściej stosowanych nawozów potasowych, opracowanie własne według [11]

Rodzaj nawozu	Główny składnik	Zawartość potasu w przeliczeniu na:		Inne składniki
		%K ₂ O	%K	
CHLORKOWE NAWOZY POTASOWE				
Sól potasowa krystaliczna	KCl	58	48,1	NaCl (1-3%)
Sól potasowa granulowana	KCl	60	49,8	NaCl (1-3%)
Chlorek potasu 60	KCl	60	49,8	NaCl (1-3%)
Kamex	KCl	40	33	MgSO ₄ NaCl (3,6% Mg, 4% S, 3% Na)
Kainit magnezowy	KCl	13,8 - 18	11,5 - 15	MgSO ₄ NaCl (2-5% Mg, ok. 4% S, ok. 20%Na)
SIARCZANOWE NAWOZY POTASOWE				
Siarczan potasu	K ₂ SO ₄	48,2 - 51,8	40 - 43	S (ok. 18%)
Kalimagnezja	K ₂ SO ₄ * MgSO ₄	26,5 - 30	22 - 25	Mg (ok. 6%) S (ok. 17%)

Według systematyki gleb Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego, za gleby słone uważa się gleby, w których występuje słony poziom salicy o miąższości większej niż 15 cm i zawartości soli rozpuszczalnych większej niż 2%. Występujące w Polsce gleby słone swoje właściwości zawdzięczają stałemu nawadnianiu przez wody morskie (brzeg Bałtyku) lub solanki (np. Kujawy w okolicach kopalń soli). Naturalne gleby słone mogą być zasolone w poziomach przypowierzchniowych profilu glebowego, a w jego głębi zawartość soli jest znacznie mniejsza. Gleby takie nazywane są sołonzakami powierzchniowymi. Sołonzaki wewnętrzne zasolone są w głębszych warstwach lub w całym profilu glebowym. Zasolenie gleb może być spowodowane również działalnością człowieka. Podwyższona zawartość soli w glebie bardzo często bywa skutkiem zanieczyszczeń przemysłowych, a także używania soli do likwidacji oblodzenia dróg. Za gleby słone pochodzenia antropogenicznego uważa się te, w których poziom słony występuje do głębokości 125 cm profilu glebowego, jego miąższość przekracza 15 cm, a zawartość soli rozpuszczalnych przekracza 2%. W większych płatach występują one na terenie miast i wzdłuż ciągów komunikacyjnych, gdzie zużywa się znaczne ilości soli do likwidowania gołodzi. Dość duże obszary gleb słonych występują również wzdłuż cieków w Rybnickim Okręgu Przemysłowym oraz okolicach Inowrocławia. Ciekami tymi odprowadzane są zasolone wody dołowe z kopalń. Wyeliminowanie czynnika zasalającego sprawia, że gleby dość szybko oczyszczają się [12].

Duży nadmiar chloru może występować w roślinach rosnących na glebach zasolonych. Ilość chloru zawartego w biomasie jest ściśle związana ze stężeniem Cl⁻ w glebie. Pobieranie jonów chlorkowych może być uzależnione od zawartości w glebie uwodnionych tlenków żelaza i glinu oraz minerałów ilastych. Aniony najczęściej występujące w glebach, w tym także jony chlorkowe, mogą być sorbowane wymiennie przez uwodnione tlenki żelaza i glinu. Wykazują one amfoteryczny charakter. Sorpcja wymienna Cl⁻ przez minerały ilaste możliwa jest z kolei dzięki obecności na ich powierzchni jonów OH⁻ [12].

Pobieranie przez roślinność jonów chlorkowych, a w związku z tym toksyczne oddziaływanie chloru, jest znacznie mniejsze na glebach o odczynie obojętnym lub zasadowym. Jeżeli zawartość chloru w glebie jest wysoka, wzmożone pobieranie pierwiastka obserwuje się na glebach zakwaszonych [14].

Zawartość chloru w tkankach roślinnych, w przeliczeniu na suchą masę, waha się w granicach 10 – 5500 ppm. Oprócz zawartości w glebie jonów chlorkowych, występowania w niej uwodnionych tlenków żelaza i glinu oraz minerałów ilastych, jej odczynu gleby, na zawartość chloru w biomasie może mieć wpływ także temperatura otoczenia. W przypadku części zielonych roślin, pobieranie chloru stymuluje intensywne oświetlenie. Inhibitory metabolizmu mogą natomiast hamować przyswajanie pierwiastka [15].

Jak wspomniano wcześniej, wysoka zawartość chloru w biomasie może negatywnie wpływać na korozyjność kotłów energetycznych. Mogą wynikać stąd pewne ograniczenia w wykorzystaniu biomasy jako paliwa. Wiele uwagi należy poświęcić roślinności występującej na glebach, które mogą być w znacznym stopniu zasolone. Spośród wymienionych biopaliw szczególnie niebezpieczne może okazać się wykorzystanie trzcin i turzyc z terenów sąsiadujących z użytkami rolnymi, na których mogą być stosowane nawozy mineralne. Wysoką zawartością chloru mogą wyróżniać się trzciny i turzycy. Podwyższone ilości chloru mogą dotyczyć również zrębków drewnianych pochodzących z wycinki przydrożnych drzew.

Nadmiar chloru w tej roślinności może wynikać ze wzmożonego pobierania chlorków stosowanych do usuwania oblodzenia dróg.

Biebrzański Park Narodowy (BPN) jest położony w północno-wschodnim regionie Polski, zajmuje obszar 32 000 ha. Na roślinność Parku składają się liczne zakrzaczenia, trzciny, turzycy i trawy. Stanowi to poważne źródło biomasy [16]. Przy uwzględnieniu całej powierzchni Parku wraz ze strefą otulinową, zasoby roślinności szacuje się na poziomie około 100 000 ton rocznie. Wyniki badań dotyczących zawartości pierwiastków w biomasie Biebrzańskiego Parku Narodowego zamieszczono w tabeli 3. Przedstawiono w niej również wyniki analizy pierwiastkowej odpadów powstałych przy produkcji skrobi ziemniaczanej (tzw. wycierka ziemniaczana).

Tabela 3

Wyniki analizy pierwiastkowej biomasy możliwej do pozyskania z Biebrzańskiego Parku Narodowego, a także słomy kukurydzy i wycierki ziemniaczanej [16]

Rodzaj biomasy	Procentowa zawartość pierwiastków, % s.m.				
	chlor	sód	potas	fosfor	azot
Zrębki z BPN	0,02	0,0063	0,2458	0,0674	0,535
Turzycy z BPN	0,19 - 0,23	0,0390	0,2570	0,0700	0,855
Trzcina z BPN	0,12 - 0,14	0,0176	0,2494	0,0929	1,01
Kukurydza	0,47	0,0042	0,4553	0,2500	1,10
Wycierka ziemniaczana	0,0124	0,0102	0,2190	0,0340	0,4740

Najmniejszą zawartością chloru charakteryzują się zrębki z BPN oraz odpady powstałe przy produkcji skrobi. Znacznie większe ilości tego pierwiastka występują w turzycach, trzcinie i słomie kukurydzy (tab. 3). Mogą wynikać stąd pewne ograniczenia w energetycznym wykorzystaniu analizowanej biomasy. Na przykład, w przypadku zasilania tym rodzajem paliwa kotła fluidalnego *Elektrociepłowni Białystok SA* o mocy cieplnej 75 MW, zawartość procentowa chloru powinna być mniejsza od 0,06%. Kryterium to spełniają jedynie badane zrębki i wycierka ziemniaczana.

Koroza kotłów w elektrociepłowniach

W paleniskach kotłowych, w których spalane są paliwa stałe, powierzchnie ogrzewalne ulegają korozji wysokotemperaturowej. Procesy niszczenia metalu występują zawsze, przy wysokiej temperaturze, w każdym pracującym kotle. Tempo ubywania metalu wyrażane jest najczęściej w nm/h. Obserwuje się ogromne zróżnicowanie wartości charakteryzujących szybkość korozji. W normalnych warunkach, kiedy nie występują szczególnie nasilone procesy korozyjne, tempo ubywania metalu utrzymuje się na poziomie kilku nm/h. W sprzyjających warunkach, wartości te bywają wielokrotnie większe, mogą sięgać nawet kilkuset nm/h. Do takiego stanu doprowadzić może spalanie paliw o znacznym udziale chloru i alkaliów. Problem może dotyczyć zatem energetycznego wykorzystania biomasy, termicznego unieszkodliwiania odpadów, a także spalania niskiej jakości węgla. Również w tym ostatnim przypadku problem ściśle związany jest z wysoką zawartością chloru.

Procesy korozyjne metali oparte są na utlenianiu, które, według mechanizmu chemicznego, następuje poprzez bezpośrednią reakcję tlenu z metalem.

Skutkiem utleniania jest powstawanie na granicy faz warstewki produktów korozji – tlenków (zgorzeli). Jeżeli warstwa tlenków byłaby zupełnie szczelna, proces korozji zostałby zahamowany. Jeżeli utlenianie zostanie potraktowane jako proces elektrochemiczny, warstwa zgorzelinowa będzie pełniła funkcję elektrolitu, który przewodzi elektrony. Zewnętrzna powierzchnia warstwy zgorzelinowej będzie natomiast katodą.

Na granicy metal – tlenek i tlenek – otoczenie będą zachodziły charakterystyczne reakcje:

na granicy metal - tlenek: $Me \rightarrow M^{n+} + ze$ (reakcja anodowa)

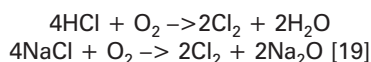
na granicy tlenek - otoczenie: $O_2 + 4e \rightarrow 2O^{2-}$ (reakcja katodowa)

Warstwa tlenku wykazuje znacznie wyższe przewodnictwo elektronowe wobec przewodnictwa jonowego. Dyfuzja jonów decyduje zatem o szybkości utleniania. Dotyczy to przypadków, kiedy warstwy zgorzeli tworzą zwartą, pozbawioną makrodefektów powłokę [17].

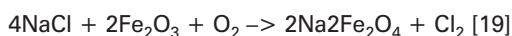
Wnętrze komory spalania pracującego kotła energetycznego charakteryzuje się bardzo niskim przewodnictwem elektrolitycznym. W środowisku takim, czyli w otoczeniu suchych gazów, następuje tzw. korozja chemiczna metali. Jej szybkość podporządkowana jest wyłącznie prawom kinetyki chemicznej. W związku z tym temperatura, energia aktywacji reakcji niszczenia materiału oraz współczynniki dyfuzji reagentów są głównymi czynnikami mającymi wpływ na niszczenie metalu. Szybkość procesów destrukcji metalu jest niewielka w zakresie temperatur 100 – 300°C. Właściwa korozja chemiczna występuje w temperaturze większej niż 300°C. Stąd też korozja chemiczna bywa nazywana korozją wysokotemperaturową [17].

Powstające w kotłach popioły zawierają chlorek sodu. Substancja ta uznawana jest za składnik agresywny. Agresywność osadów jest wprost proporcjonalna do zawartości chlorku sodu. Drugim czynnikiem warunkującym efektywny przebieg procesów korozyjnych jest obecność tlenu. Dla odróżnienia, nawet przy wysokiej zawartości chlorku sodu w osadach, w atmosferze argonu korozyjne działanie chlorku sodu jest znikome [18].

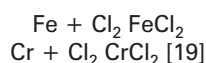
Chlorkowy mechanizm korozji wysokotemperaturowej związany jest z oddziaływaniem cząsteczkowego chloru. W wysokiej temperaturze substancja ta jest bardzo agresywna wobec stali. Jej działanie polega na aktywnym utlenianiu metalu, co powoduje niszczenie ochronnej warstwy tlenków. Cząsteczkowy chlor może pochodzić z utleniania obecnego w spalinach kwasu chlorowodorowego oraz zawartych w paliwie chlorków metali alkalicznych (m. in. K i Na):



Procesy wydzielania chloru są katalizowane przez osadzające się na powierzchni metalu tlenki:

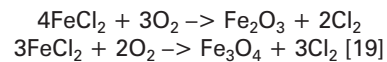


Wydzielający się chlor dyfunduje przez warstwę osadów na powierzchni metalu i reaguje z metalem:

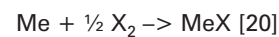


Pod wpływem wysokiej temperatury chlorki metali przechodzą do fazy gazowej. Następnie przenikają przez ochronną

warstwę magnetytu i uszkadzają ją. W warunkach dużej zawartości tlenu następuje utlenianie chlorków. W wyniku tych reakcji dochodzi do odtworzenia warstwy tlenku żelaza przy powierzchni metalu. Warstwa ta jest jednak porowata i nie ma właściwości ochronnych, uwolniony chlor ma kontakt z metalem:



Zachodząca w atmosferze suchych gazów korozja składa się z różnego rodzaju procesów składowych. Oddziałują one na powierzchnię metalu, wewnątrz fazy metalicznej, a także produkty jej utleniania. Powstające w wyniku utleniania produkty reakcji mogą mieć różny stan skupienia. Decydują o nim warunki zewnętrzne i skład metalu. Miejscem powstawania produktów jest powierzchnia metalu. Możliwe jest również utlenianie zachodzące w głębi metalu, które spowodowane jest rozpuszczaniem się w nim czynnika utleniającego. Proces utleniania dwuwartościowego metalu można zapisać następująco:



Na powierzchni metali tworzą się zazwyczaj stałe produkty utleniania. Są one charakterystyczne dla szerokiego zakresu temperatur. W zależności od szybkości powstawania określa się je nazwą zgorzeli lub warstwy nalotowej. Zgorzelina powstaje szybko, w pierwszych sekundach powstawania warstwa osiąga grubość rzędu 10^2 nm. Jeżeli przebieg procesu utleniania jest powolny, po bardzo długim czasie rzędu setek godzin, warstewka nie osiąga wartości krytycznej, mówi się o warstwie nalotowej. Ponadto, tworzące się warstewki różnią się mechanizmem powstawania. Budowa i skład chemiczny obu rodzajów warstewek może być bardzo zróżnicowany. Właściwości te mogą być głównie uzależnione od rodzaju metalu, składu i ciśnienia środowiska utleniającego, temperatury i czasu trwania reakcji utleniania. Znaczenie może mieć również stężenie poszczególnych składników stopu [20].

W dużym uproszczeniu, warstwy nalotowe są na ogół zwarte i jednorodne na całym przekroju. Zgorzeli natomiast wykazują najczęściej budowę wielowarstwową. Składowe warstwy zgorzeli mogą różnić się składem fazowym, budową morfologiczną, stopniem zwartości. Zazwyczaj zewnętrzne warstwy są zwarte, wewnętrzne – porowate. W specjalnych warunkach możliwe jest wytworzenie jednowarstwowo zgorzeli zwartej lub porowatej na całym przekroju [20].

W wyniku utleniania metalu na jego powierzchni powstaje zwarty, przynajmniej w części powierzchniowej, polikryształ. W ten sposób, już od pierwszej chwili trwania procesu utleniania, reagujące substraty zostają rozdzielone. Przy dość niskich temperaturach możliwe jest dzięki temu prawie całkowite zahamowanie procesu niszczenia metalu, poprzez wytworzenie nalotowej warstwy pasywnej. W wyższych temperaturach proces utleniania trwa nadal. Spowodowany jest on dyfuzją jednego lub obu reagentów [20].

Jak wspomniano wcześniej, na utlenianie metalu składa się wiele elementarnych procesów, które są wzajemnie sprzężone. Ich szybkości znacznie różnią się. Parametry zewnętrzne, temperatura i ciśnienie, mogą wpływać w zasadniczo odmienny sposób na poszczególne procesy elementarne. W związku z tym, każdy z cząstkowych procesów może przebiegać najwolniej w określonych warunkach i przez to determinować szybkość reakcji sumarycznej.

Do najważniejszych procesów cząstkowych zalicza się reakcje chemiczne zachodzące na granicy faz oraz dyfuzję reagentów w przrastającej warstwie stałego produktu utleniania. W wysokich temperaturach procesy transportu materii w fazie stałej przebiegają wolniej niż reakcje chemiczne metalu z utleniaczem. Jako jeden z najwolniejszych procesów cząstkowych determinujących szybkość reakcji sumarycznej, decydującą rolę w procesie utleniania metali ma dyfuzja reagentów w zgorzelinie. Grubsza warstwa produktu reakcji lepiej hamuje szybkość procesu utleniania [20].

Trwałość zgorzeli i jej właściwości ochronne mają ogromny wpływ na żaroodporność metalu. Właściwości ochronne zgorzeli są ściśle związane z jej strukturą i składem chemicznym, jej przyczepnością do powierzchni metalu, a także odpornością na wysoką temperaturę i gwałtowne zmiany tego czynnika. Jednym ze sposobów poprawiania żaroodporności metalu jest stosowanie odpowiednich dodatków stopowych. Dodatki te mają być inhibitorami procesów utleniania. W stopach żelaza stosuje się w tym celu Al, Cr, Ni, Si, Co, Mg. Najlepsze efekty daje zastosowanie jako domieszek chromu i glinu. Pierwiastki te przechodzą do zgorzeli. Możliwa jest sytuacja, że powstająca zgorzelina składa się niemal wyłącznie z Cr_2O_3 lub Al_2O_3 . Ze względu na właściwości, takie jak mała ilość defektów i mała ruchliwość, tlenki te znakomicie wpływają na ochronne właściwości zgorzeli. Bardzo dobrą żaroodporność wykazują również stopy produkowane na bazie niklu [21].

Sposobem zmniejszania podatności metali na korozję wysokotemperaturową jest również stosowanie powłok ochronnych. Powłoki te mogą być wytworzone z metalu tworzącego pod wpływem wysokiej temperatury zgorzelinę o dobrych właściwościach ochronnych lub innych materiałów mechanicznie izolujących powierzchnię metalu przed atakiem środowiska utleniającego [21].

Pośród powłok metalicznych, jako warstwy żaroodporne, najczęściej stosowanymi pierwiastkami są Al, Cr, Cr-Ni, Cr-Al-Ni. Coraz częściej stosuje się powłoki ceramiczne. Zalicza się do nich powłoki dyfuzyjne wykonane na bazie SiO_2 , składające się z borów różnych metali, a także tlenki tworzące szkliwa i emalie. Specjalne powłoki emalierskie są w stanie skutecznie chronić przed korozją wysokotemperaturową stale chromowo-niklowe w temperaturze dochodzącej do 1000°C [21].

Dobrym rozwiązaniem jest zastosowanie powłok wielowarstwowych typu metal-tlenek, czyli tzw. cermetów. Jako przykład może posłużyć tutaj powłoka typu Cr- Al_2O_3 . W tym przypadku metal powłokowy i składnik ceramiczny tworzą tzw. roztwór stały. Inny przykład cermetu to Ni-MgO. Powłoka ta stanowi skuteczne zabezpieczenie metalu w atmosferze O_2 do temperatury 1900°C [21].

Korozja kotłów w elektrociepłowniach związana z energetycznym wykorzystaniem biomasy stanowi bardzo złożony problem. Stosowanie biopaliw może skutkować przyspieszonym zużyciem się, a tym samym krótszą żywotnością urządzeń.

Ograniczanie negatywnego oddziaływania tego typu paliw może okazać się niezwykle trudne i kosztowne. Umożliwia jednak produkcję coraz większych ilości energii ze źródeł odnawialnych. Energetyczne wykorzystanie jest dobrym sposobem zagospodarowania biomasy odpadowej. Na przykład, osady ściekowe zaliczane są do niebezpiecznych, trudnych do zagospodarowania odpadów, które często są składowane, zagrażając środowisku naturalnemu. Odpowiednia ich przeróbka może dostarczyć surowca do wykorzystania w energetyce.

LITERATURA

- [1] Sadowski T., Świdorski G., Lewandowski W.: Wykorzystanie odnawialnych i nieodnawialnych źródeł energii w Polsce i w krajach UE, *Energetyka i Ekologia* 2008, nr 4, s.289 – 295 (przeglądowa)
- [2] Sadowski T., Świdorski G., Lewandowski W.: Dotacje UE na rozwój odnawialnych źródeł energii w Polsce, Wydawnictwa Europrimus Consulting, Europejskie Centrum Doradztwa, Warszawa 2006 (monografia)
- [3] Sadowski T., Świdorski G., Lewandowski W.: Procesy spalania odpadów źródłem niebezpiecznych dla zdrowia i życia człowieka dioksyn, furanów i bifenyli, *Problemy Ekologii* 2007, nr 2, s. 91 – 95 (przeglądowa)
- [4] Sadowski T., Dyoniziak A., Świdorski G., Lewandowski W.: Mechanizmy finansowe jako nowe źródła finansowania rozwoju Polski, Wydawnictwa Europrimus Consulting, Europejskie Centrum Doradztwa, Warszawa 2007 (monografia). Sadowski T., Świdorski G., Lewandowski W.: Dotacje UE w inwestycjach ekologicznych Polski, Wydawnictwa Europrimus Consulting, Europejskie Centrum Doradztwa, Warszawa 2006 (monografia)
- [5] Sadowski T., Świdorski G., Lewandowski W.: Wspieranie inwestycji ekologicznych w Polsce ze środków Unii Europejskiej, *Problemy Ocen Środowiskowych* 2006, nr 3 (34), s. 18 – 25 (przeglądowa)
- [6] Pronobis M., 2002, Modernizacja kotłów energetycznych, WNT, Warszawa, s. 265 – 274
- [7] Kruczek S., 2001, Kotły: konstrukcje i obliczenia. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, s. 8-9, 31-37, 134 – 135, 208 – 209
- [8] Kotowski W., 2004, Parowy kocioł pyłowy elektrociepłowni sprzężony ze zgazowaniem mieszaniny biomasy i odpadów. *Energia-Gigawat*, nr 7 – 8
- [9] Konieczny J. (red.), 2005, Emisja zanieczyszczeń z kotłów fluidalnych. Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, Zabrze, s. 130
- [10] Pieńkowski C.: Konwersja kotła parowego na kocioł fluidalny zasilany biomasą. *Ciepłownictwo, Ogrzewnictwo, Wentylacja* 2007, nr 7 – 8, s. 4 – 5
- [11] Filipek T. (red.), 1999, Podstawy i skutki chemizacji agroekosystemów. Wydawnictwo Akademii Rolniczej w Lublinie, Lublin, s. 78 – 83, 129 – 131
- [12] Zawadzki S. (red.), 1999, Gleboznawstwo. PWRiL, Warszawa, s. 467 – 470
- [13] Gorlach E., Mazur T., 2002, Chemia rolna. PWN, Warszawa, s. 52 – 53, 224 – 225
- [14] Wrochna M., 2007, Fizjologiczno-biochemiczne podstawy reakcji na zasolenie wybranych gatunków/odmian roślin ozdobnych oraz przydatność ich w fotoremediacji. SGGW Warszawa
- [15] Kozłowska M. (red.), 2007, Fizjologia roślin. Od teorii do nauk stosowanych. PWRiL, Poznań, s.162, 164, 182
- [16] Jordan A., Kepka A., Bałdowski A., 2008, Technologiczne, techniczne, logistyczne, ekonomiczne i prawne aspekty możliwości pozyskania biomasy w podregionie łomżyńskim. PWSiP Łomża – sprawozdanie techniczne (niepublikowane)
- [17] Baszkiewicz J., Kamiński M., 2006, Korozja materiałów. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, s. 166 – 167
- [18] Mrowec S., Werber T., 1975, Korozja gazowa metali. Wydawnictwo Śląsk, Katowice, s. 464
- [19] Grabke H.J., Reese E., Spiegel M.: The effect of chlorides, hydrogen chloride, and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits, *Corrosion Science*, Vol. 37, 1995
- [20] Mrowec S., Weber T., 1982, Kinetyka i mechanizm utleniania metali. Wydawnictwo Śląsk, Katowice, s. 9, 15-16
- [21] Bala H., 2002, Korozja materiałów – teoria i praktyka. Politechnika Częstochowska, Wydawnictwo Wydziału IPIFS, Częstochowa, s. 177, 195 – 196