Danuta Król,
Politechnika Śląska,
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki

Jan Łach,
Politechnika Radomska,
Wydział Mechaniczny

Sławomir Poskrobko
Politechnika Białostocka,
Wydział Mechaniczny

O niektórych problemach związanych z wykorzystaniem biomasy nieleśnej w energetyce[1)]

Jednym z elementów unijnego pakietu energetycznego 3x20 jest zwiększenie o 20% udziału energii odnawialnej w bilansie energetycznym kraju. Przewidywany ostatnio udział energii ze źródeł odnawialnych w zużyciu energii pierwotnej powinien osiągnąć 15% w 2020 roku. Panuje przekonanie, że sprostanie temu ambitnemu zadaniu jest uzależnione od wykorzystania różnych rodzajów biomasy stałej, tj. konwersji zawartej w nich energii chemicznej na energię elektryczną i ciepło. Problem tkwi jednak w tym, że pozyskiwanie drzewa i odpadowej biomasy drzewnej nie może rosnąć w takim tempie jak dotąd, tj. nie może mieć charakteru rabunkowego. Faktem jest bowiem, że dotychczas elektrownie i elektrociepłownie wykorzystują głównie zrębki drzewne i pelety, a w mniejszym stopniu trociny, słomę oraz odpady z rolnictwa i przemysłu rolno-spożywczego.

Niejako przy okazji wypada odnotować, że znaczne ilości drewna opałowego spala się w gospodarstwach domowych. Konieczne jest więc sukcesywne zastępowanie biomasy drzewnej odpadową biomasą pochodzenia rolniczego, tj. z produkcji rolnej bądź przemysłu spożywczego, a także z upraw energetycznych (mogących jednak stanowić konkurencję dla upraw roślin spożywczych), co zresztą przewidują regulacje prawne państw UE. Jest to zarazem sposób na dywersyfikację źródeł i dostawców energii, a więc i na wykorzystanie lokalnych zasobów energetycznych, a nie tylko paliw kopalnych (tj. węgla, paliw płynnych i gazu ziemnego) i jądrowych, co powinno także bezpośrednio sprzyjać tworzeniu nowych miejsc pracy w gminach i powiatach.

Regularne pozyskiwanie dużych ilości biomasy nieleśnej stwarza szereg różnego rodzaju trudności. Ponadto, dość często ma się do czynienia z biomasą np. rolniczą o stosunkowo dużym – w porównaniu z biomasą drzewną – udziale gramowym azotu, chloru, siarki i pierwiastków alkalicznych (Ca, K, Na), co ma negatywny wpływ na eksploatację kotłów energetycznych (potencjalne zagrożenie żużlowaniem ich powierzchni ogrzewalnych oraz korozją chlorową i chlorkową). Spalanie takich gatunków biomasy [1, 2] bądź ich współspalanie z węglem w kotłach energetycznych zainstalowanych w ciepłowniach i elektrociepłowniach jest m.in. źródłem nie tylko znacznej emisji tlenków azotu i siarki, ale i takiego gazowego produktu, jak chlorowodór, a chlorki metali alkalicznych obniżają temperaturę topnienia popiołu. W większości paliw w postaci odpadów i paliw formowanych z odpadów, chlor występuje w połączeniach organicznych, często w tworzywie PCW znajdującym się w odpadach. Natomiast w przypadku biomasy występuje on w związkach nieorganicznych, którymi najczęściej są sole: NaCl i KCl [3].

Wieloletnie doświadczenie w zakresie eksploatacji kotłów, w których spalane są takie paliwa, wskazuje na przyspieszone zużycie stalowych elementów konstrukcyjnych ekranów, parowników, przegrzewaczy pary itp., wywołane korozyjnym działaniem chloru i chlorowodoru [4, 5]. Zniszczenia korozyjne powoduje przede wszystkim chlor cząsteczkowy, będący produktem utleniania chlorowodoru zawartego w spalinach, ale i chlorki metali alkalicznych, powstające w wyniku wiązania się z chlorem takich pierwiastków alkalicznych zawartych w znacznych ilościach w biopaliwach, jak np.: sód, potas czy magnez. Te lokalne zniszczenia korozyjne określa się mianem korozji chemicznej bądź chlorowej korozji wysokotemperaturowej [6, 7], przebiegającej znacznie szybciej niż proces utleniania. Chlor i chlorowodór wywołują jednak nie tylko procesy korozyjne, ale są także prekursorami tworzenia chlorowanych dioksyn [8], tj. związków o najwyższej toksyczności, które stanowią zagrożenie dla organizmów żywych.

Ponadto, środowisko naturalne ma ograniczoną zdolność degradacji substancji szkodliwych i toksycznych. Ograniczanie ich emisji wiąże się bezpośrednio ze zwiększaniem udziału paliw ze źródeł odnawialnych w produkcji ciepła i energii elektrycznej poprzez ich współspalanie z paliwami kopalnymi i biomasą odpadową, jak i poprzez autonomiczne spalanie paliw odnawialnych. Faktem jest jednak, że spalanie paliwa w postaci biomasy nie cieszy się jeszcze w kraju zbyt dużym zainteresowaniem podmiotów energetyki i ciepłownictwa, które preferują różne warianty technologiczne współspalania biomasy z węglem (współspalanie: bezpośrednie, pośrednie i równoległe) w funkcjonujących bądź tylko nieznacznie zmodernizowanych kotłach energetycznych. Takie podejście do wykorzystania biomasy jest na razie traktowane jako najwłaściwsze z ekonomicznego punktu widzenia i zarazem dające rękojmię najszybszego i efektywnego doskonalenia para-

1) Pracę wykonano w ramach realizacji projektu badawczo–rozwojowego R06 018 02 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego ze środków przeznaczonych na naukę.

metrów energetycznych i emisyjnych elektrowni i elektrociepłowni, zapewniających wysoką sprawność konwersji energii chemicznej paliwa w ciepło i energię elektryczną.

Racjonalne wykorzystanie biomasy stałej pochodzenia nieleśnego wiąże się jednak z koniecznością uprzedniego rozpoznania jej właściwości paliwowych, obejmującego również wyznaczenie udziałów gramowych chloru i siarki oraz ocenę stosunku tych dwóch wielkości, wywierającego istotny wpływ na technologię przetwarzania i efektywnego wykorzystania poszczególnych rodzajów tej biomasy. O ile zwrócono już uwagę na szkodliwe oddziaływanie chloru na elementy kotłów grzewczych i parowych oraz na środowisko naturalne, o tyle w przypadku siarki chodzi o to, że osady tworzące się na powierzchniach rur wymienników ciepła znacząco intensyfikują proces korozji wysokotemperaturowej, jeśli ich zasadniczym składnikiem są niskotopliwe siarczany, jak np. siarczan potasu K_2SO_4.

W artykule przedstawiono się więc zwięzłą charakterystykę wybranych rodzajów biomasy roślinnej, przy czym szczególną uwagę zwrócono na udział gramowy chloru *cl* i siarki *s* w ich składzie elementarnym. Powszechnie bowiem wiadomo, że biomasa pochodzenia rolniczego (np. słoma) odznacza się na ogół znacznie większymi wartościami tych udziałów niż biomasa drzewna. Dotyczy to przede wszystkim udziału gramowego chloru, ale i siarki. Stąd wynika, że spalanie bądź współspalanie biomasy nieleśnej z węglem wymaga zapobiegania wymienionym powyżej zagrożeniom, które – w przypadku kotłów fluidalnych – obejmują także aglomerację złoża, z którą można mieć do czynienia nie tylko wtedy, gdy paliwo zawiera dużo pierwiastka chloru, ale przede wszystkim wtedy, gdy charakteryzuje się ono znacznymi nadwyżkami sodu i potasu, a także magnezu czy krzemu. Wyniki otrzymane w ramach własnych badań konfrontuje się – w miarę możliwości – z rezultatami dostępnymi w literaturze.

Rozpoznanie właściwości paliwowych różnych rodzajów biomasy nieleśnej umożliwia m.in. stymulowanie jej podaży na tworzący się rynek paliw odnawialnych, a więc i wywieranie wpływu na kształtowanie się jej ceny, która z jednej strony pozwala przewidywać zyski dostawców, a z drugiej – koszt produkcji 1 kWh elektryczności i 1 GJ ciepła w elektrowniach i elektrociepłowniach w powiązaniu z technologią spalania bądź współspalania. W ten sposób może być realizowany w praktyce bodaj najistotniejszy element polityki zrównoważonego rozwoju kraju, tj. sukcesywne powiększanie i racjonalne wykorzystanie zasobów energii odnawialnej do produkcji energii elektrycznej i ciepła, a więc i znaczący wzrost jej udziału w bilansie energetycznym, przekładający się zarazem na nie tylko ograniczanie destrukcji środowiska naturalnego, spowolnienie zmian klimatycznych i realizację innych ważnych czynników środowiskowych (wynikających np. z europejskiej sieci ekologicznej Natura 2000) i społecznych (rozwoju gospodarczego poszczególnych gmin i powiatów), ale i na tak pożądane zwiększanie bezpieczeństwa energetycznego. Taka jest zresztą wola polityczna społeczności narodowych i ponadnarodowych (np. UE), która przejawia się najczęściej w stosowaniu odpowiednio silnego przymusu prawnego z jednej strony oraz proponowaniu różnych mechanizmów wsparcia (jak np.: preferencje dla skojarzenia, zielone czy czerwone certyfikaty, handel emisjami, ulgi bądź zwolnienia podatkowe, dotacje ... itp.) – z drugiej strony. Takie środki polityczne i rozwiązania prawne są nieodzowne z uwagi na konieczność dostosowywania się producentów elektryczności i ciepła do coraz surowszych wymogów ekologicznych i zmniejszonej konsumpcji energii, co ma swoją cenę i często napotyka barierę niechęci ze strony konsumentów energii. Szeroko rozumiani producenci energii stają bowiem przed koniecznością wytwarzania energii elektrycznej i ciepła z paliw, których spalanie odznacza się niską emisją ditlenku węgla, tlenków siarki i azotu, metali ciężkich oraz pyłów lotnych, co wymusza nie tylko wykorzystanie niskoemisyjnych paliw odnawialnych, ale i wdrażanie nowych i na ogół kosztownych – w porównaniu ze współspalaniem biomasy z paliwami kopalnymi – technologii (np. zintegrowanej konwersji węgla, w której jego spalanie ma być całkowicie bezodpadowe, czy też technologii wodorowej wykorzystującej ogniwa paliwowe), włącznie z kogeneracją i trójgeneracją.

Gwoli ścisłości należy dodać, że wspomniane współspalanie wymaga także pokonywania szeregu poważnych trudności determinujących dyspozycyjność kotłów, a zatem i instalacji energetycznych. Konsumenci oczekują bowiem dostawy potrzebnej im energii w ilościach pokrywających ich chwilowe zapotrzebowanie i charakteryzującej się dobrą jakością, a już na pewno – atrakcyjnej cenowo. W zderzeniu z interesami producentów nie pozostaje im nic innego, jak dołożyć wszelkich starań zmierzających do minimalizowania zużycia energii.

Znaczący udział odnawialnych źródeł energii w lokalnym bilansie energetycznym (tj. efektywne wykorzystanie lokalnych zasobów energetycznych), rzutujący na dywersyfikację źródeł energii i decentralizację wytwarzania energii, jest szczególnie wskazany na terenach o słabo rozwiniętej infrastrukturze energetycznej. Racjonalna gospodarka paliwowo-energetyczna jest – w połączeniu z ekologicznym zagospodarowaniem odpadów – kluczowym komponentem dynamicznego rozwoju kraju.

Skład elementarny materiałów roślinnych

Skład elementarny paliw stałych, w tym biopaliw, a więc i materiałów roślinnych, stanowi jego podstawową charakterystykę, na podstawie której można np. obliczyć przybliżoną wartość ciepła spalania, a więc i wartość opałową, a także zapotrzebowanie powietrza do spalania oraz ilość i skład spalin zarówno suchych jak i wilgotnych. Wielkości te ułatwiają orzekanie o przydatności różnych substancji palnych do spalania w określonym typie kotła i wybór sposobu jego bezawaryjnej i efektywnej eksploatacji.

O cieple spalania i wartości opałowej paliwa decydują udziały gramowe takich pierwiastków, jak: węgiel *c*, wodór *h* i siarka *s*. Im są one większe w masie palnej paliwa, tym większe ciepło spalania, a więc i większa wartość opałowa. Skład elementarny obejmuje także udziały gramowe: tlenu *o*, azotu *n* i chloru *cl* oraz zawartość balastu (tj. wilgoci *w* i popiołu *a*). W niniejszym artykule zwraca się szczególną uwagę na udziały gramowe: siarki *s* i chloru *cl*. W tabeli 1 podano skład elementarny wybranych rodzajów biomasy roślinnej, a w tabeli 2 – biomasy roślinnej z plantacji energetycznych. Przytoczone wartości są wartościami średnimi z trzech niezależnych

Tabela 1

Procentowy skład elementarny wybranych rodzajów biomasy roślinnej (w odniesieniu do masy suchej)

Biomasa roślinna	Składniki						
	c	*h*	*s*	*o**)	*n*	*cl*	*a*
Słoma jęczmienna	46,73	5,96	0,10	41,16	0,58	0,52	4,95
	47,5 [9]	5,9	0,0888	40,8066	0,50	0,4046	4,80
Słoma kukurydziana (bez kolb)	46,18	6,21	0,07	41,73	1,32	0,25	4,24
	47,39 [10]	6,04	0,03	37,06	0,49	0	9,01
	45,7 [9]	5,3	0,1167	41,13	0,7	0,3533	6,7
Słoma lniana	49,34	6,15	0,15	38,04	1,03	0,43	4,86
	47,0 [9]	5,9	0,1241	41,507	0,7	0,3689	4,4
Słoma słonecznika (łodygi)	52,69	6,12	0,157	34,51	0,93	0,103	5,49
	57,07 [10]	6,06	0,0004	23,99	0,30	0,015	12,58
	42,5 [9]	5,1	0,1464	38,1405	1,1	0,8131	12,2
Łuski słonecznika	51,66	6,20	0,11	36,14	3,23	0,05	2,61
	55,59 [10]	6,44	0,02	32,12	4,13	0	1,71
Wytłoki rzepakowe	53,92	6,84	0,48	30,44	2,13	0,04	6,15
	55,84 [10]	7,04	0,29	29,97	0,18	0	6,70
Śruta rzepakowa	42,12 [11]	5,95	1,18	37,9107	5,78	0,0093	7,05
Łuski z gryki	49,26	5,90	0,135	40,93	1,58	0,035	2,16
Łupiny orzechów arachidowych	52,86	6,69	0,05	38,89	0,47	0,02	1,02
	55,54 [10]	6,53	0,02	36,83	0,22	0	0,87

*) Udział gramowy tlenu domyka sumę udziałów do 100%.

Tabela 2

Procentowy skład elementarny wybranych rodzajów biomasy roślinnej z plantacji energetycznych (w odniesieniu do masy suchej)

Biomasa roślinna	Składniki						
	c	*h*	*s*	*o**)	*n*	*cl*	*a*
Miskant olbrzymi	49,88	5,92	0,075	39,5	0,36	0,035	4,23
	50,7 [12]	4,4	0,04÷0,26	39,1	0,08÷0,51	0,15÷0,25	4,9
	48,35 [13,14]	6,58	0,048	40,94	0,25	0,016	3,83
Ślazowiec pensylwański	49,11	6,61	0,027	39,57	0,20	0,023	4,37
	47,87 [12]	6,15	0,018	40,38	0,133÷0,21	0,016	5,43
	50,44 [13,14]	6,74	0,32	39,59	0,31	0,003	2,89
Wierzba energetyczna	50,33	6,39	0,031	39,73	0,79	0,089	2,64
	50,15 [10]	5,53	0,028	39,82	0,88	0,243	3,39
	49,99 [10]	6,85	0,023	40,30	0,63	0,199	2,03
	51,32 [13,14]	6,63	0,040	39,19	0,59	0,002	2,23

*) Udział gramowy tlenu domyka sumę udziałów do 100%.

pomiarów. W praktyce mogą się pojawić mniejsze lub większe odstępstwa, co w przypadku biomasy rolniczej nie należy do rzadkości i nie stanowi zaskoczenia. Z tabel tych wynika, że skład ten istotnie różni się od składu elementarnego paliw kopalnych, co – z uwagi na znacznie mniejszy udział gramowy pierwiastka węgla *c* – przekłada się przede wszystkim na umiarkowaną wartość opałową (około dwukrotnie mniejszą niż węgla kamiennego i mało stabilną z uwagi na często znaczną i zmienną zawartość wilgoci w różnych rodzajach takich biopaliw, a w szczególności przechowywanych w niezadaszonych magazynach), a także na dużą zawartość części lotnych (przy czym z amoniakiem jako zasadniczym źródłem azotu, jeśli chodzi o biopaliwa zawierające aminokwasy i białka) stanowiących o zapłonie i spalaniu, ale także o redukcji tlenku azotu NO. Stąd wynika, że efektywna realizacja specyficznego przebiegu procesu spalania wymaga doboru właściwej technologii.

Największy postęp dokonał się w zakresie wykorzystania takich proekologicznych materiałów energetycznych, jak drewno odpadowe i słoma, przy czym chodzi zarówno o ich bezpośrednie spalanie w kotłach o specjalnej konstrukcji jak i współspalanie z różnymi paliwami konwencjonalnymi. Wyniki badań własnych porównano z danymi zaczerpniętymi z [9 – 14]. Szczegółowy opis technik pomiarowych zamieszczono w [15],

gdzie podano także skład pierwiastkowy niektórych rodzajów nieleśnej biomasy roślinnej oraz podniesiono szereg istotnych kwestii, w tym etycznych, związanych z jej energetycznym wykorzystaniem. Niejako na marginesie wypada zaznaczyć, że obecnie przygotowywane jest rozporządzenie w sprawie OZE, które – jak się wydaje – dopuszcza spalanie takich zbóż, jak: pszenica, jęczmień, sorgo czy kukurydza, ale tylko w sytuacji, gdy nie spełniają one wymagań jakościowych dla zbóż w skupie interwencyjnym, a więc dotyczących np. maksymalnej wilgotności, maksymalnego odsetka składników niebędących zbożem podstawowym o nienagannej jakości, zanieczyszczeń ziarnowych ... itp. Natomiast wszystkie pozostałe zboża, jak np.: owies, żyto czy pszenżyto, prawdopodobnie będą mogły być spalane bez względu na ich jakość. Analogicznie rzecz się ma z roślinami z upraw energetycznych.

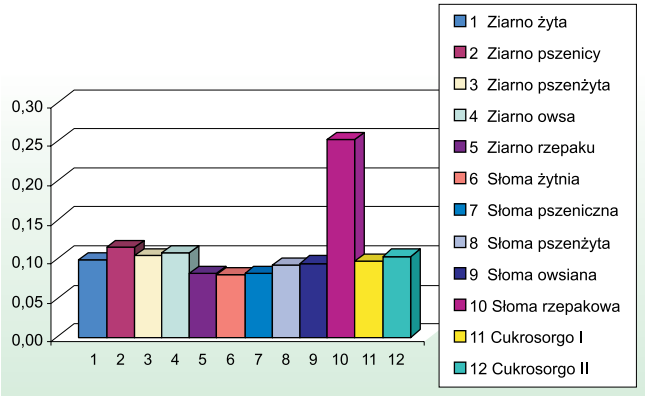
Konieczność wytwarzania energii ze źródeł odnawialnych, szczególnie w instalacjach energetycznych o dużej mocy, sprowadza się do częściowego zastępowania paliw konwencjonalnych przez palne materiały odpadowe bądź biopaliwa. Skłania to wytwórców energii elektrycznej i ciepła do pozyskiwania, rozpoznanej pod względem jakościowym, deficytowej biomasy drzewnej. W ramach uzupełnienia deficytu rozpatruje się wykorzystanie biomasy pochodzenia rolniczego, tj. z upraw roślin energetycznych i różnych innych palnych substancji roślinnych. Jednak, jak wskazują doświadczenia nabywane w trakcie wdrażania technologii fluidalnej BFB, stosowanie biomasy pochodzenia rolniczego wiąże się z wieloma zagrożeniami związanymi z obecnością w materiałach roślinnych znacznych ilości takich niebezpiecznych pierwiastków, jak: chlor, siarka i metale alkaliczne (sód, potas, magnez). Spalanie biomasy pochodzenia rolniczego pociąga więc za sobą konieczność zapobiegania powyżej omówionym zagrożeniom. Ponadto, wartość opałowa biomasy rolniczej, podobne jak i innych biopaliw stałych, znacząco oscyluje wokół 50% wartości opałowej węgla kamiennego. W przypadku kotłów energetycznych powstaje więc trudny problem logistyczny, jakim jest konieczność zapewnienia nie tylko nieomal ciągłych dostaw dużej ilości dobrej jakościowo biomasy, ale i jej odpowiedniego magazynowania. Jeśli chodzi o kotły pyłowe, to w grę wchodzi tylko współspalanie biomasy z węglem kamiennym bądź brunatnym. Natomiast jej bezpośrednie spalanie można realizować w kotłach rusztowych i fluidalnych. Zresztą, za takim rozwiązaniem, tj. adaptacją dużej liczby kotłów rusztowych do spalania biopaliw, konwersją kotłów pyłowych na kotły fluidalne opalane biomasą bądź też budową instalacji z takimi właśnie kotłami, przemawia szereg ważnych względów. Kwestia ta jest już jednak problemem samym w sobie i wymaga odrębnego omówienia.

Z danych zamieszczonych w tabelach: 1 i 2 wynika, że różnice w udziałach gramowych pierwiastka węgla we wszystkich badanych rodzajach biomasy są w zasadzie niewielkie, jako że udziały te mieszczą się w przedziale od 46 do 56%. Jedynie śruta rzepakowa odznacza się najniższym udziałem gramowym tego pierwiastka, który wynosi 42,12%, ale na uwagę zasługuje wysoki udział gramowy azotu wynoszący 5,78%, który świadczy o wysokiej zawartości białka. Śruta rzepakowa charakteryzuje się znaczną zawartością popiołu równą 7,05%. Natomiast najwyższe zawartości substancji mineralnych odnotowuje się w słomie słonecznika – około 12% i słomie kukurydzy – około 9%. Udziały gramowe wodoru mieszczą się zaś w przedziale od 5,5 do 7%. Jeśli zaś chodzi o pierwiastek chlor, negatywnie wpływający na proces spalania, to jego najwyższy udział gramowy – równy 0,8% – stwierdzono w przypadku słomy słonecznika. Udział ten wynosi zaś 0,52% w słomie jęczmiennej. Z kolei najwyższy udział gramowy pierwiastka siarki, wynoszący aż 1,18%, odnotowano w przypadku śruty rzepakowej.

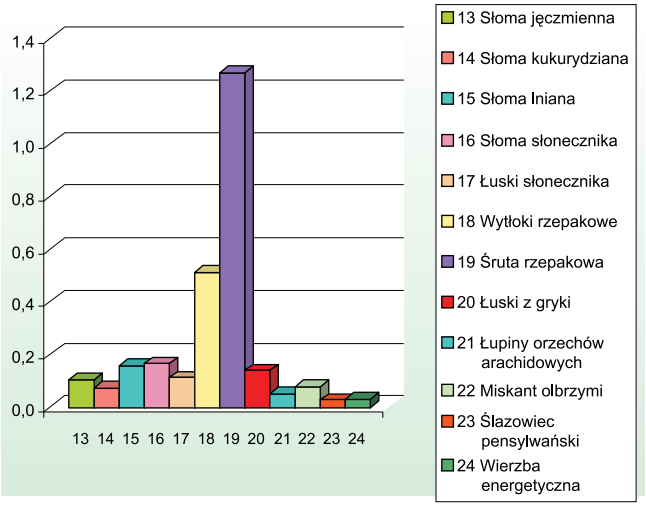
Siarka i chlor w biopaliwach stałych

Siarka należy do makroelementów, a więc pierwiastków niezbędnych dla wzrostu i prawidłowego rozwoju roślin. Jest ona pierwiastkiem pokarmowym. Dostępność siarki ma wpływ na plonowanie i wartość technologiczną roślin. Stąd jej ilość, jakiej potrzebują rośliny, jest znaczna i pobierana w postaci biodostępnej z roztworu glebowego. Zawartość siarki w glebach jest różna i nie zawsze wystarczająca dla zaspokojenia potrzeb żywieniowych roślin. Rolnictwo korzysta więc z nawozów mineralnych, zawierających siarkę w postaci soli, jak np. siarczan sodu Na_2SO_4, lub siarki elementarnej. Tak więc zawartość siarki w roślinie ma bezpośredni związek z nawożeniem [16] oraz postacią siarki w nawozie. Pobieranie siarki jest uzależnione od gatunku rośliny. I tak, są rośliny siarkolubne, jak np. rzepak, który kumuluje większe ilości tego pierwiastka niż np. zboża, ale i podział postaci siarki (siarczanowej czy organicznej) pomiędzy poszczególne części organizmu roślinnego jest nierównomierny. Pobieranie siarki ma również związek z obecnością w glebach pierwiastków ziem alkalicznych, które w formach węglanowych ($CaCO_3$ czy $MgCO_3$) stosowane są do odkwaszania gleb. W takich warunkach, w wyniku sorpcji chemicznej, wapń wiąże siarkę do postaci nierozpuszczalnego w wodzie siarczanu, a tym samym siarka przestaje być dostępna dla roślin. Dla porównania, na rysunkach 1 i 2 przedstawiono gramowe udziały siarki *s* w różnych rodzajach biomasy rolniczej. Rzecz jasna, udział gramowy siarki w paliwie ma bezpośrednie przełożenie na emisję ditlenku siarki SO_2, a więc i na konieczny poziom skuteczności odsiarczania spalin, a także – podobnie jak metale alkaliczne (Ca, K, Na) i chlor – na zachowanie się popiołu i jego osadzanie się na powierzchniach wymiany ciepła (głównie przegrzewaczy i ekonomizerów). Siarka bywa również dodawana do paliwa bądź podawana do komory spalania w celu ograniczenia zasięgu korozji wysokotemperaturowej, aczkolwiek może to być zbyteczne, gdy dany rodzaj biomasy odznacza się znacznym udziałem gramowym siarki *s*.

Zgodnie z przewidywaniami, części rzepaku: słoma, wytłoki i śruta odznaczają się największymi udziałami gramowymi siarki *s* (odpowiednio: ~0,25%, 0,5% i 1,25%) w porównaniu z innymi roślinami. W ziarnach i słomie popularnych zbóż: owsa, pszenicy, pszenżyta, żyta i roślinie energetycznej zwanej cukrosorgo, udział siarki waha się od 0,075 do 0,11% w bezpopiołowej masie suchej. Różnice pomiędzy ziarnem a słomą są niewielkie, rzędu do 0,02%; przy czym większe zawartości oznacza się w ziarnie. W słomie jęczmiennej, lnianej, kukurydzianej i słonecznikowej oraz łuskach gryki i słonecznika, siarka została zaabsorbowana w ilościach nieco wyższych, maksymalnie do poziomu 0,18%. Rośliny uprawiane dla celów energetycznych, jak np.: ślazowiec pensylwański, wierzba czy miskant olbrzymi, zawierają najmniejsze udziały gramowe siarki. Szczególnie niewielką zawartością siarki odznacza się na ogół biomasa drzewna.



Rys. 1. Procentowe udziały gramowe siarki *s* w masie suchej różnych rodzajów biomasy roślinnej [15]



Rys. 2. Procentowe udziały gramowe siarki *s* w masie suchej różnych rodzajów biomasy roślinnej

W przeciwieństwie do siarki, pierwiastek chlor należy do mikroelementów, a więc pierwiastków, które roślinom są potrzebne tylko w niewielkich ilościach. Wyższe dawki chloru są dla roślin toksyczne. Jego udział gramowy w biomasie rolniczej zależy od ilości przyswajalnych przez rośliny związków tego pierwiastka znajdujących się w powietrzu i glebie oraz od temperatury otoczenia. Istotna jest tu głównie ilość jonów chlorkowych w roztworze glebowym, która z kolei jest funkcją nie tylko naturalnej zawartości tych jonów w danej glebie, ale i przeprowadzonych zabiegów agrotechnicznych z zastosowaniem nawozów mineralnych w postaci soli, w tym chlorków, jak np. KCl. Podaje się, że zazwyczaj zawartość chloru w roślinach nie przekracza 2% w suchej masie. Chlor występuje w roślinach głównie w postaci jonu chlorkowego Cl^-, a w niewielkich ilościach w połączeniach organicznych.

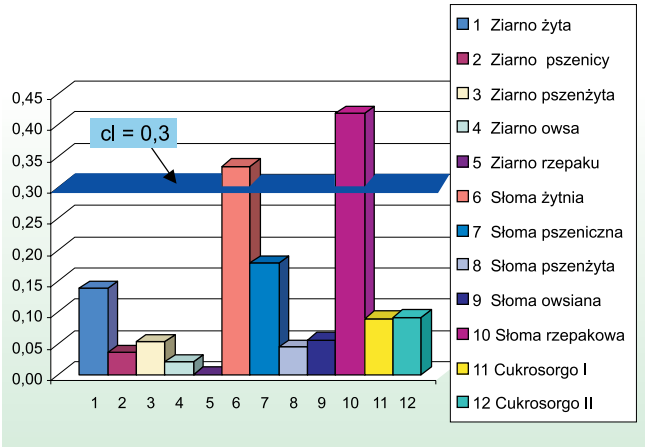
W tabeli 3 zamieszczono udziały gramowe *cl* pierwiastka chloru w różnych częściach wybranych rodzajów biomasy roślinnej [17 – 20], natomiast na rysunkach 3 i 4 porównano wielkości udziałów gramowych chloru *cl* w częściach roślin i odpadach roślinnych, mających zastosowanie w energetyce.

Największe ilości chloru znajdują się w słomach zbóż: jęczmienia (0,53%), żyta (0,33%), pszenicy (0,17%), a także rzepaku (0,41%), kukurydzy (0,25%) i lnu (0,45%). Chlor o udziałach gramowych poniżej 0,10% znajduje się we wszystkich pozostałych materiałach, a więc w ziarnach (poza ziarnem żyta, w którym jego udział wynosi 0,13%), cukrosorgo, wierzbie, ślazowcu i miskancie oraz łuskach gryczanych i łupinach orzechów arachidowych. Rośliną o najmniejszej, minimalnej ilości chloru w ziarnie, wytłokach i śrucie, jest rzepak.

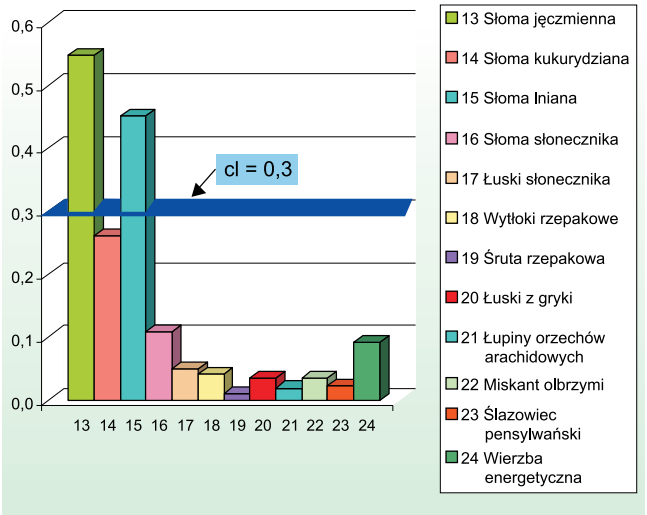
Tabela 3

Procentowy udział gramowy chloru w suchej masie roślinnej [17 – 20]

Rodzaj biomasy	Wartość	Rodzaj biomasy	Wartość
Łodyga lucerny	0,50	Pierwsze ścinki	0,01
Słoma pszenicy	0,23	Topola energetyczna	0,01
Łuski ryżu	0,12	Łupiny migdałów	0,01
Słoma ryżowa	0,58	Łuski migdałów	0,02
Proso rózgowe	0,19	Pestki oliwek	0,04
Proso rózgowe (2) – WI	0,03	Drewno z rozbiórki	0,05
Wytłoki trzciny cukrowej	0,03	Miejskie odpady drzewne	0,06
Drewno wierzbowe	0,01	Liście z łodyg kukurydzy (1)	0,22
Topola	0,01	Liście z łodyg kukurydzy (2)	0,72
Trociny drzew iglastych	0,052	Liście z łodyg kukurydzy (3)	0,23



Rys. 3. Procentowe udziały gramowe chloru *cl* w masie suchej różnych rodzajów biomasy roślinnej [15]

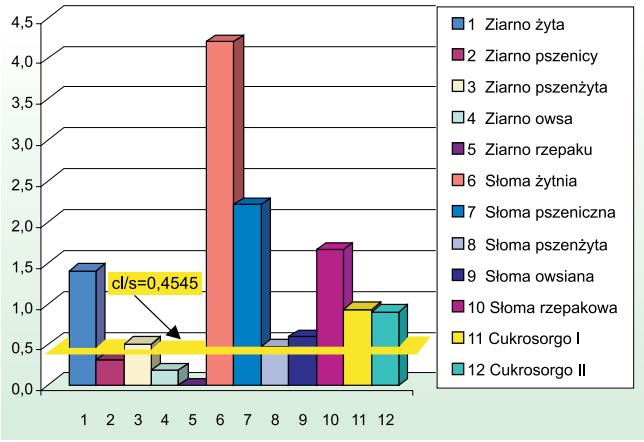


Rys. 4. Procentowe udziały gramowe chloru *cl* w masie suchej różnych rodzajów biomasy roślinnej

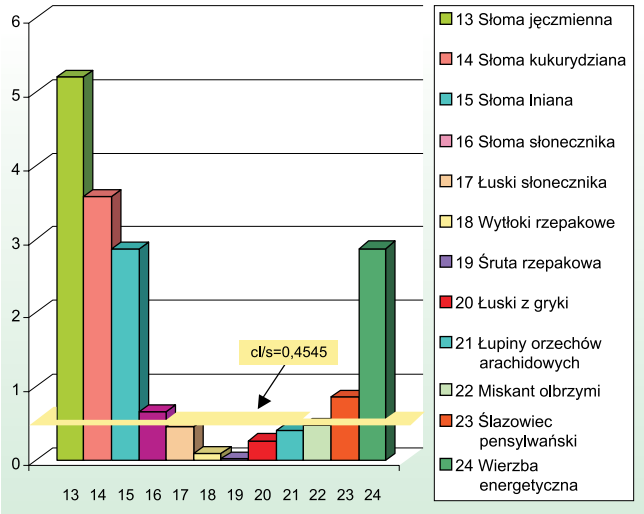
Kryterium oceny biopaliw ze względu na zawartość siarki i chloru

Bezpośrednie spalanie biomasy roślinnej, a w szczególności słomy i innych roślin jednorocznych, a także liści i kory drzew, może grozić – z uwagi na znaczny udział gramowy chloru – wystąpieniem korozji wysokotemperaturowej i żużlowaniem powierzchni ogrzewalnych kotłów energetycznych. Korozja ta występuje w kotle i w normalnych warunkach spalania, ale tempo ubywania metalu jest rzędu 8–10 nm/h. Natomiast w niekorzystnych warunkach może przekroczyć nawet 600 nm/h (1nm = 10^{-9} m).

Zasadniczą rolę w procesach korozyjnych odgrywają: siarka i chlor, wprowadzane do paleniska z paliwem. Jeśli zaś chodzi o żużlowanie, to zagrożenie nim jest tym większe, im większy jest udział gramowy pierwiastka chloru w paliwie. Na ogół przyjmuje się, że jeśli udział ten nie przekracza 0,3%, to taka substancja palna odznacza się małą (*cl* < 0,2%) bądź średnią skłonnością do żużlowania. Natomiast, gdy jest on większy od 0,3%, to ta skłonność jest znaczna bądź bardzo duża (*cl* > 0,5%). Dano temu wyraz na rysunkach 5 i 6, do których dołączono płaszczyznę *cl* = 0,3%.



Rys. 5. Stosunek udziałów gramowych *cl/s* w masie suchej różnych rodzajów biomasy roślinnej



Rys. 6. Stosunek udziałów gramowych *cl/s* w masie suchej różnych rodzajów biomasy roślinnej

Siarka obecna w paliwach w różnych związkach uwalnia się w procesie spalania, utleniając się do tlenków siarki (przede wszystkim do ditlenku siarki SO_2, jako że tritlenek siarki SO_3 tworzy się tylko w ilościach do około 35 ppm). Obecność tych związków, podobnie jak metali alkalicznych, może intensyfikować wysokotemperaturową korozję elementów stalowych kotłów energetycznych, albowiem powodują one tworzenie się osadów siarczanów: potasu (K_2SO_4) i sodu (Na_2SO_4), które są przyczyną korozji materiału kotłowego i zagrożeniem dla przegrzewaczy oraz parowników. Jest to zjawisko korozji siarczanowej. W warunkach niedoboru tlenu w kotle pojawia się także H_2S (0,1 – 0,15%).

Wpływ siarki na korozję wysokotemperaturową powinien być jednak rozważany łącznie z wpływem chloru [21]. Chlor molekularny (Cl_2) jest dla stali tym bardziej korozyjny w atmosferze utleniającej, im wyższa jest temperatura. Wówczas występuje tzw. aktywne utlenianie metalu, które niszczy ochronną warstwę tlenków. Źródłem Cl_2 przy powierzchni metalu jest chlorowodór (HCl) obecny w spalinach i chlorki metali alkalicznych (głównie potasu i sodu) występujące w osadach. Obecność siarki wpływa na obniżenie zagrożenia korozją chlorkową, poprzez zamianę jonu chlorkowego w chlorkach potasu czy sodu na jon siarczanowy, stanowiący o większej stabilności siarczanów od chlorków.

Jak podaje się w [22], niebezpieczny jest dopiero stan, w którym stosunek udziałów gramowych *s/cl* w paliwie spada poniżej 2,0. W [23] stosunek ten określa się jako równy 2,2. Dano temu wyraz na rysunkach 5 i 6, do których – ze względów praktycznych – dołączono graniczne płaszczyzny *cl/s* = 0,4545, a nie *s/cl* = 2,2. Jeśli *cl/s* < 0,4545, to oddziaływanie korozyjne niskotopliwych chlorków, ze względu na ich niewielki udział w palenisku kotłowym, nie odgrywa istotnej roli w kształtowaniu się procesów korozyjnych, bowiem przewagę stanowią wyżej topliwe związki metali alkalicznych z siarką. W przeciwnym razie, warstwa K_2SO_4 nie zapewnia ochrony powierzchni ogrzewanej kotła. Stąd wynika kryterium bezpiecznego – z punktu widzenia eksploatacji kotłów – stosowania biopaliw w energetyce.

Gwoli ścisłości trzeba dodać, że problem jest jednak bardziej złożony, jako że pojawiają się opracowania, w których twierdzi się, że ochronne działanie siarczanów występuje tylko w warunkach utleniających. Odpowiedni udział tlenu w spalinach opływających powierzchnie wymiany ciepła jest tylko warunkiem koniecznym, albowiem nadmiar tlenu musi także występować pod osadem popiołowym pokrywającym te powierzchnie. Najwięcej wiadomo nt. korozji w kotłach opalanych słomą oraz przeznaczonych do współspalania słomy z węglem.

Należy także odnotować, że obecność siarki i chloru w biomasie poddawanej procesom rozkładu termicznego skutkuje również emisją szkodliwych, toksycznych substancji do powietrza atmosferycznego. I tak, wraz z gazami spalinowymi wynoszone są kwaśne tlenki siarki (głównie ditlenek siarki SO_2) i chlorowodór HCl, a także toksyczne polichlorowane dibenzodioksyny i furany PCDD/PCDF. Idealnym rozwiązaniem byłoby wyeliminowanie powstawania i uwalniania chlorowanych dioksyn do środowiska.

Wnioski, uwagi i spostrzeżenia

Z uwagi na fakt, że zdecydowana większość kotłów opalana jest węglem kamiennym, a ich stan techniczny ocenia się jako dobry bądź bardzo dobry, to preferowane są technologie współspalania biomasy z paliwami kopalnymi, albowiem – jak na razie – jest to ekonomicznie uzasadniona metoda redukcji emisji ditlenku węgla, jako że umożliwia relatywnie szybki zwrot nakładów inwestycyjnych stanowiący o efektywności ekonomicznej takowych inwestycji. Nie bez znaczenia jest też fakt, że rozwój energetyki odnawialnej, opartej na wykorzystaniu biomasy, w zasadzie nie napotyka oporów społecznych, jest wręcz powszechnie lansowany, a np. przyzwolenie na budowę elektrowni jądrowych, które najprawdopodobniej pojawią się wreszcie w kraju, wciąż nie jest jeszcze zbyt duże, i to mimo złożonej sytuacji na rynku paliw kopalnych. Nie mniej jednak, jak powyżej wskazano, istnieje szereg problemów, które istotnie komplikują szybki postęp w energetycznym zagospodarowaniu dostępnej biomasy, w tym biomasy nieleśnej.

Zainteresowanie biomasą roślinną jako przyszłościowym paliwem dla energetyki wymusza konieczność badania nie tylko jej wartości opałowej i zawartości wilgoci, ale i składu elementarnego, w tym udziałów gramowych siarki i chloru oraz metali alkalicznych. Siarka i chlor, wprowadzane do paleniska kotłowego z paliwem, a szczególnie z takim, jak słoma czy drewno, odgrywają bowiem kluczową rolę zarówno w procesach korozyjnych, które – w wysokotemperaturowej atmosferze kotła energetycznego – stanowią zagrożenie dla jego stalowych materiałów konstrukcyjnych, ekranów, przegrzewaczy czy parowników, jak i w osadzaniu się zanieczyszczeń (popiołu lotnego) i żużla na powierzchniach wymiany ciepła. Biomasa roślinna jest więc trudnym paliwem, albowiem jej spalanie bądź współspalanie z węglem wymaga zapobiegania tym niepożądanym procesom, co istotnie utrudnia zapewnienie bezawaryjnej eksploatacji kotłów energetycznych.

Wykorzystywanie biomasy w energetyce przekłada się w głównej mierze na redukcję emisji gazów cieplarnianych (względy ekologiczne), dywersyfikację źródeł i dostawców energii (bezpieczeństwo energetyczne), stabilizację, a nawet obniżkę cen paliw kopalnych (względy ekonomiczne), obniżenie skali bezrobocia w gminach i powiatach (względy społeczne) i możliwość wykorzystania popiołów do celów rolniczych.

Wdrażaniu odpowiednich technologii spalania biomasy bądź jej współspalania z węglem kamiennym powinna towarzyszyć analiza wpływu użytkowania biomasy na sprawność energetyczną jednostek kotłowych i zużycie energii elektrycznej na potrzeby własne. Na ogół ma się do czynienia z biomasą o niestabilnej wilgotności, a więc i niestabilnej wartości opałowej, zwykle niższej od wartości opałowej węgla, co skutkuje spadkiem wydajności kotła i parametrów wytwarzanej pary w porównaniu z efektami energetycznymi spalania węgla. Problem ten, niezmiernie istotny z ekonomicznego punktu widzenia, omówiono w [24, 25] i zidentyfikowano wyraźne straty w produkcji ciepła i elektryczności wynikające ze spadku sprawności jednostek kotłowych. Przedstawiona metodologia szacowania zmian sprawności uzasadnia limitowany udział biomasy w wytwarzaniu ciepła i elektryczności w procesach współspalania.

W kreowaniu stosownej oceny mogą być przydatne wartości opałowe niektórych rodzajów biomasy zamieszczone w tabeli 4, które otrzymano na podstawie eksperymentalnie oznaczonych ciepeł spalania i składów elementarnych tychże materiałów.

Tabela 4

Wartość opałowa [kJ/kg] masy suchej wybranych rodzajów biomasy roślinnej

Biomasa roślinna	Wartość opałowa, kJ/kg	Biomasa roślinna	Wartość opałowa, kJ/kg
Słoma jęczmienna	17 711	Śruta rzepakowa	16 836
Słoma kukurydziana (bez kolb)	17 177	Łuski z gryki	16 844
Słoma lniana	17 480	Łupiny orzechów arachidowych	15 743
Słoma słonecznika (łodygi)	15 378	Miskant olbrzymi	16 490
Łuski słonecznika	18 495	Ślazowiec pensylwański	16 511
Wytłoki rzepakowe	19 862	Wierzba energetyczna	17 215

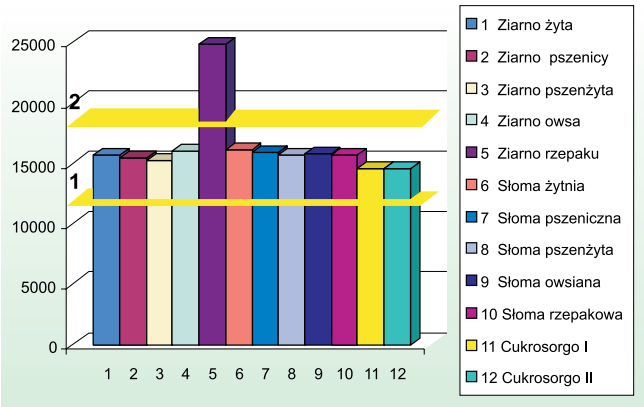
Dodatkowe dane można znaleźć np. w [26]. Ponadto przyjęto, jak to się proponuje w odniesieniu do stałych paliw wtórnych (**S**olid **R**ecovered **F**uels) [27], że paliwo jest klasyfikowane jako paliwo klasy 2, gdy jego wartość opałowa w stanie roboczym NCV ⩾ 10 MJ/kg, a klasy 3 – gdy NCV ⩾ 15 MJ/kg, co z grubsza odpowiada wartościom opałowym w stanie suchym równym odpowiednio: ~12 MJ/kg i ~18 MJ/kg. Wartości te naniesiono na rysunkach 7 i 8, które mogą służyć za podstawę do termoekonomicznej oceny paliw, jako że NCV jest najważniejszą charakterystyką paliwa.

Niejako przy okazji można dodać, że NCV jest jedną z trzech zasadniczych wielkości, służących do klasyfikacji paliw SRF. Rzecz jasna, w miejsce NCV można użyć symbolu LHV bądź W_d. Dwie pozostałe wielkości to: zawartość pierwiastka chloru w stanie suchym i zawartość pierwiastka rtęci w stanie roboczym. Wartości tych parametrów, przyporządkowane odpowiednim klasom paliw SRF, można przedstawić graficznie, jak to pokazano dla przypadku wartości opałowej.

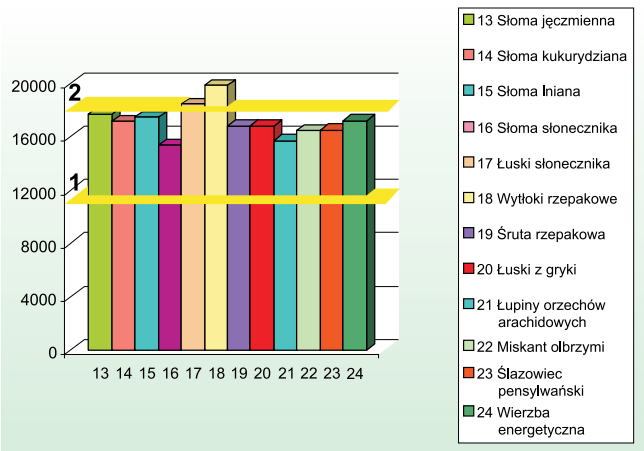
Z powyższych rozważań wynika także, że dużą rolę odgrywają dodatki do paliw (tzw. modyfikatory) wprowadzane do komory spalania. Ich podstawowe zadania to:

- ograniczanie skutków korozji,
- usprawnienie procesu spalania,
- zmiana topliwości i mięknienia osadów,
- czyszczenie powierzchni ogrzewalnych kotła
- obniżenie emisji substancji szkodliwych.

Konieczność pokonywania tak wielu barier technicznych spowalnia postęp w efektywnym wykorzystaniu znacznych ilości biomasy, w tym i biomasy roślinnej. Do wymienionych powyżej trudności należy bowiem dołączyć choćby wspomnianą już jej stosunkowo wysoką i zmienną zawartość wilgoci, przekładającą się na specyficzne wymagania odnośnie do jej składowania, ale przede wszystkim na znacznie niższą i zmienną wartość opałową biopaliw w stanie roboczym niż w przypadku paliw kopalnych i na wzrost ilości powstających spalin.



Rys. 7. Wartość opałowa [kJ/kg] masy suchej różnych rodzajów biomasy roślinnej [15]: 1 – NCV = 12 MJ/kg; 2 – NCV = 18 MJ/kg



Rys. 8. Wartość opałowa [kJ/kg] masy suchej różnych rodzajów biomasy roślinnej: 1 – NCV = 12 MJ/kg; 2 – NCV = 18 MJ/kg

Jednak prawnie wymuszana konieczność radykalnego obniżenia emisji gazów cieplarnianych, a przede wszystkim ditlenku węgla CO_2, istotnie stymuluje elektrownie i elektrociepłownie do podejmowania przede wszystkim współspalania biomasy z węglem w istniejących bądź nieznacznie tylko modernizowanych kotłach energetycznych, jako rozwiązania o umiarkowanym poziomie niezbędnych nakładów inwestycyjnych. Odrębną kwestią jest autotermiczne spalanie biopaliw. Producenci energii odnawialnej napotykają jednak szereg trudności, związanych nie tylko z pozyskiwaniem różnego rodzaju biomasy, w tym i biomasy roślinnej, ale także z wypełnieniem wymogów technologicznych, ekonomiczno-społecznych i formalnoprawnych [28]. Wydaje się, że ich sukcesywne usuwanie przyspieszy rozwój rynku biomasy i będzie sprzyjać pożądanej stabilizacji cen biopaliw, i to nawet z uwzględnieniem eksportu i importu różnych rodzajów biomasy, jak np. biomasy drzewnej, a odpowiednie rozwiązania systemowe znajdą przełożenie na obniżkę wciąż wysokich kosztów bioenergii i biociepła w porównaniu z kosztami energii i ciepła ze spalania paliw kopalnych. Należy więc oczekiwać włączenia się rynku biomasy w dynamiczny rozwój konkurencyjnych rynków paliw i energii.

W niniejszym artykule zwrócono uwagę na fakt, że spalanie biomasy roślinnej, odznaczającej się znacznymi udziałami gramowymi siarki *s* i chloru *cl*, a także metali alkalicznych (sodu, potasu czy magnezu), może prowadzić do wzmożonej wysokotemperaturowej korozji chlorowej i siarczanowo-siarkowej oraz żużlowania powierzchni ogrzewalnych kotłów energetycznych. W kotłach fluidalnych istnieje zaś ryzyko aglomeracji złoża. Kierując się troską o dyspozycyjność kotłów, materiał roślinny należałoby więc stosować jako komponent mieszanki paliwowej, która powinna także zawierać materiał palny o mniejszych udziałach gramowych wymienionych pierwiastków, przy czym w ilości zapewniającej spełnienie kryterium $s/cl > 2{,}2$.

Dodać można, że chlor w paliwach biomasowych występuje głównie w połączeniach mineralnych. Pobierany jest on z roztworu glebowego w postaci chlorków pierwiastków alkalicznych: sodu, potasu, wapnia i magnezu, a więc determinuje transport tych metali w układzie gleba – roślina. Obecność tych chlorków w paliwie, a szczególnie chlorku potasu o temperaturze topnienia wynoszącej 776°C i chlorku sodu NaCl o temperaturze topnienia 801°C jest istotna ze względu na korozję wysokotemperaturową. Chlorki te, odkładając się w osadach tworzących się na powierzchniach ogrzewalnych kotłów, mogą być przyczyną intensywnej korozji chlorkowej bądź chlorowej, a w kotłach fluidalnych mogą ponadto doprowadzić do utraty stateczności złoża na skutek wystąpienia jego lokalnej aglomeracji.

W tym kontekście trzeba także odnotować, że w różnych rodzajach biomasy roślinnej występuje pierwiastek krzem, przy czym – podobnie jak fosfor – zarówno w połączeniach mineralnych jak i organicznych. W związku z tym istnieje możliwość powstawania takich związków o niskiej temperaturze topnienia, jak np. krzemiany potasu. Tytułem przykładu:

- temperatura topnienia uwodnionego metatetrakrzemianu potasu $K_2Si_4O_9 \times H_2O$ wynosi 400°C, a bezwodnego – 700°C;
- wodorometadikrzemianu potasu $KHSi_2O_5$ – 515°C,
- metakrzemianu potasu K_2SiO_3 – 976°C;
- metadikrzemianu potasu $K_2Si_2O_5$ – 1015(±10)°C.

Zawartość krzemu w roślinach zależy nie tylko od jego całkowitej ilości w glebie, ale i od tego, czy występuje w postaciach dostępnych dla roślin, a na to mają wpływ warunki glebowe i obecność innych pierwiastków, wywołujących np. efekt antagonistyczny. Cynk wykazuje go w silnym stopniu w stosunku do ołowiu i kadmu, a wapń – w stosunku do magnezu.

Jeśli chodzi o fosfor, to należy on do makroelementów, a więc jest pierwiastkiem strukturalnym roślin, tzn. wchodzi w skład jądra komórkowego i skraca okres ich wegetacji. Pierwiastek ten ma szczególny wpływ na organy generatywne, co jest wyraźnie widoczne w przypadku zbóż, dla których plon ziarna w dużej mierze zależy od obecności fosforu. Zapotrzebowanie organizmów roślinnych na fosfor jest różne i zależy także od stadium ich rozwoju. Przyjmuje się, że w intensywnej fazie wzrostu jest rzędu 0,3-0,5% w masie suchej. Fosfor jest pobierany przez rośliny wyłącznie z roztworu glebowego, a więc jego zawartość w różnych rodzajach biomasy roślinnej zależy przede wszystkim od zawartości tego pierwiastka w glebie. Pierwiastek ten – jak wcześniej wspomniano – występuje w roślinach w formach mineralnych (ortofosforany, pirofosforany, polifosforany)

i w połączeniach organicznych (kwasy nukleinowe, fosfolipidy, fityny i inne). Udział fosforu w zbożach kształtuje się odmiennie dla ziarna i dla słomy. I tak, ziarna żyta, pszenicy ozimej czy pszenżyta zawierają go w suchej masie około 0,36%, a słoma tych zbóż – około 0,10-0,11%. Natomiast ziarna jęczmienia i pszenicy jarej zawierają w masie suchej około 0,39% fosforu, a słoma tych zbóż – około 0,11- 0,12%. Sucha masa ziarna owsa może zaś zawierać około 0,37% fosforu, a słoma – około 0,15%. Dla kukurydzy liczby te wynoszą odpowiednio: 0,34% i 0,20%, a dla gryki: 0,33% i 0,29%. Średnie udziały gramowe fosforu w biomasie roślinnej są oznaczane na poziomie: owies – 0,25%, słonecznik – 0,53%, żyto – 0,38%, trawy – 0,32%, motylkowate z trawami – 0,34%.

Wreszcie, jeśli chodzi o magnez, to tak jak fosfor należy on do grupy makroelementów. Zapotrzebowanie roślin na ten pierwiastek w okresie ich wzrostu jest rzędu 0,15 – 0,4% suchej masy części wegetatywnych. Antagonistycznie względem pobierania magnezu z gleby wpływa znaczna zawartość jonów potasowych, amonowych, wapniowych i wodorowych. Rośliny o najmniejszej zawartości magnezu to zboża, natomiast najwięcej zawierają go rośliny motylkowate. Magnez jest składnikiem chlorofili, fityny i substancji pektynowych. Większość magnezu w roślinie występuje w formie połączeń z anionami organicznymi i nieorganicznymi, a więc w postaci soli organicznych i nieorganicznych. Zawartość magnezu, podobnie jak fosforu, jest większa w ziarnie niż w słomie, ale różnice są znacznie mniejsze niż w przypadku fosforu. Zawartość magnezu w suchej masie ziarna żyta i pszenżyta może być rzędu 0,12%, a w słomie tych zbóż - około 0,08%. Natomiast ziarna pszenicy ozimej i jarej oraz owsa zawierają około 0,13% magnezu, a ich słoma odpowiednio: 0,09%; 0,08% i 0,11%. Dla jęczmienia liczby te wynoszą: 0,14 i 0,11%. Dla gryki i kukurydzy ma się do czynienia z sytuacją odwrotną, tzn. magnezu jest więcej w słomie niż w ziarnie. I tak: jego zawartość w słomie tych roślin jest rzędu 0,28%, zaś w ziarnie kukurydzy około 0,16%, a gryki – około 0,22%. Średni udział gramowy magnezu w roślinach jest oznaczany na poziomie: owies – 0,13%, słonecznik – 0,36%, żyto – 0,10%, trawy – 0,17%, motylkowate z trawami – 0,20%.

Skoro biomasa roślinna zawiera takie pierwiastki, jak fosfor i magnez, to istnieje możliwość powstawania takich ich soli o niskiej temperaturze topnienia (podanej w nawiasie), jak np.: chlorek magnezowy $MgCl_2$ (708°C), jodek magnezowy MgJ_2 (>700°C), bromek magnezowy $MgBr_2$ (700°C), siarczan magnezowy $MgSO_4$ (1124°C), ortofosforan magnezowy $Mg_3(PO)_4$ (1184°C), pirofosforan czterosodowy $Na_4P_2O_7$ (880°C) czy ortofosforan trójwapniowy $Ca_3(PO_4)_2$ (1670°C).

Ważnym problemem badawczym jest więc ograniczenie mobilności chloru uwalnianego z masy biopaliw w procesach ich termicznego przekształcania np. za pomocą dodatku do paliwa w postaci określonego sorbentu. Jego efektywne rozwiązanie może znacząco przyczynić się do wydłużenia czasu eksploatacji instalacji kotłowych oraz ograniczenia emisji do atmosfery substancji szkodliwych (HCl) i toksycznych (PCDD/PCDF). Stosowne działania wydają się istotne w świetle niedawnych rozwiązań legislacyjnych w zakresie obligatoryjnych kwot energii odnawialnej i systemu certyfikacji. Przyświeca im bowiem zarówno pierwszorzędna motywacja ekonomiczna jak i ekologiczna. Ochrona środowiska naturalnego, a w szczególności atmosfery, sprowadza się bowiem m.in. do gruntownej modernizacji źródeł wytwarzania energii, co silnie wiąże się z realizacją niskoemisyjnego procesu spalania o ograniczonej uciążliwości dla środowiska naturalnego.

Wracając do – przywołanego na wstępie artykułu – pakietu energetycznego 3x20, należy dodać, że jego dwa pozostałe, niewymienione uprzednio elementy docelowe, to zmniejszenie zużycia energii pierwotnej o 20% i redukcja emisji gazów cieplarnianych o 20%. Mogą być one realizowane jednocześnie wraz z sukcesywnym zwiększaniem udziału energii odnawialnej w bilansie energetycznym kraju, korespondującym z unijną polityką energetyczną i klimatyczną.

LITERATURA

[1] Demirbas A.: Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues, *Progress in Energy and Combustion Science* 2005; 31(2):171-192

[2] Kuramochi H., Wu W., Kawamoto K.: Prediction of the behaviors of H_2S and HCl during gasification of selected residual biomass fuels by equilibrium calculation, *Fuel* 2005; 84(4): 377-387

[3] Khan A.A., de Jong W., Jansens P.J., Spliethoff H.: Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies, *Fuel Processing Technology* 2009; 90(1): 21-50

[4] Hansen L.A., Nielsen H.P., Frandsen F.J., Dam-Johansen K., Hørlyck S., Karlsson A.: Influence of deposit formation on corrosion at a straw-fired boiler, *Fuel Processing Technology* 2000; 64(1): 189-209

[5] Persson K., Broström M., Carlsson J., Nordin A., Backman R.: High temperature corrosion in a 65 MW waste to energy plant, *Fuel Processing Technology* 2007; 88(11-12): 1178-1182

[6] Uusitalo M.A., Vuoristo P.M.J., Mantyla T.A.: High temperature corrosion of coatings and boiler steels in oxidizing chlorine-containing atmosphere, *Materials Science and Engineering*, A 2003; 346(1-2): 168-177

[7] 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* 1995; 37(7): 1023-1043

[8] Duo W., Leclerc D.: Thermodynamic analysis and kinetic modelling of dioxin formation and emissions from power boilers firing salt-laden hog fuel, *Chemosphere* 2007; 67(9): 164-176

[9] Datensammlung. Leitfaden Bioenergie. Planung, Betrieb und Wirtschaftlichkeit von Bioenergieanlagen. CD-ROM Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten. IER – Universität Stuttgart, FICHNER-Ingenieur Dienst Leistungen und Konsulthing (2001)

[10] Wandrasz J.W., Wandrasz A.J.: Badanie wartości opałowej paliw odnawialnych i paliw formowanych z odpadów oraz analiza wyników badań, Niepublikowane opracowanie wykonane w ramach realizacji projektu badawczego rozwojowego R06 018 02, Gliwice – Radom (2007)

[11] Poskrobko S., Łach J., Król D.: Badanie podstawowych właściwości paliwowych wybranych odpadów przemysłowych i paliw formowanych z odpadów, *Energetyka* 2009, 9: 631-638

[12] Kruczek H., Miller R., Tatarek A.: Spalanie i współspalanie biomasy – korzyści i zagrożenia, *Gospodarka Paliwami i Energią* 2003, 3: 13-16

[13] Stolarski M., Wróblewska H., Cichy W., Szczukowski S., Tworkowski J.: Skład chemiczny oraz wartość opałowa drewna wierzby krzewiastej pozyskanego z gruntów ornych, *Drewno* 2005, 48: 5-16

[14] Stolarski M., Szczukowski S., Tworkowski J.: Biopaliwa z biomasy wieloletnich roślin energetycznych, *Energetyka* 2008, 1: 77-80

[15] Król D., Łach J., Poskrobko S.: Investigation of elemental characteristics of some agricultural biosolid fuels, *Polish Journal of Environmental Studies*, submitted for publication

[16] Haneklaus S., Bloem E., Schung E.: Sulphur in agroecosystems. Folia Univ. Agric. Stetin.204, *Agricultura* 2000, 81: 17-32

[17] Tillman D.A.: Opportunity Fuel Co-firing at Allegheny Energy. EPRI. Palo Alto, CA. Report 1004811 (2004)

[18] Miller B., et. al.: Report to Foster Wheeler NA on the Analysis of Corn Stover Samples. The Energy Institute, The Pennsylvania State University (2008)

[19] Jenkins B.M., Baxter L.L., Miles T.R. Jr., Miles T.R.: Combustion Properties of Biomass, Proc. Biomass Usage for Utility and Industrial Power.Snowbird, UT. April 28 – May 3 (1996)

[20] Tillman D.A.: Annual Report on Biomass Cofiring Program 2001. EPRI. Palo Alto, CA. Report 1004601 (2001)

[21] Pronobis M., Krupa M., Wojnar W.: Zagrożenie trwałości powierzchni ogrzewalnych kotłów o nadkrytycznych parametrach pary wynikające z ograniczeń emisji gazów, *Archiwum Energetyki* 2008, 2: 165-174

[22] Salmenoia K.: Chlorine-induced superheater corrosion in boilers fired with solid biofuels, *Power Lines* 2000, 1: 10-11

[23] Aho M., Ferrer E.: Importance of coal ash composition in protecting the boiler against chlorine deposition during combustion of chlorine-rich biomass, *Fuel* 2005, 84: 201-212

[24] Ziębik A.: Selected problems of biomass co-combustion in energy conversion systems, *Archives of Thermodynamics*, Vol.28 (2007), No.3, 57-66

[25] Ziębik A., Zuwała J., Ściążko M.: Energy and ecological effectiveness of biomass co-firing in CHP plants, *Archives of Thermodynamics*, Vol.30 (2009), No.3, 29-44

[26] Poskrobko S., Łach J., Król Danuta, Investigation of calorific characteristics of some agricultural biomass fuels, *Polish Journal of Environmental Studies*, submitted for publication

[27] Sobolewski A., Wasielewski E., Stelmach S.: Stałe paliwa wtórne dla energetyki, Materiały VI Międzynarodowej Konferencji: „Paliwa z odpadów" – VI (praca zbiorowa pod red. J. W. Wandrasza i K. Pikonia), Wydawnictwo Helion S.A., Gliwice (2007), s.23-28

[28] Sadowski K., Wysocki W.: Doświadczenia eksploatacyjne kotła parowego o mocy 75MW zasilanego biomasą, Materiały Międzynarodowej Koferencji „Stan pozyskiwania odnawialnych źródeł energii w Polsce", IMP PAN – Państwowa Wyższa Szkoła Informatyki i Przedsiębiorczości, Łomża (2009), s.305-320