



## Influence of chlorine, sulfur and alkalis content in waste biomass on its use in power production

Ryszard WASIELEWSKI<sup>1</sup>, Joanna HRABAK<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, tel. 032 271 00 41, fax. 032 271 08 09, e-mail: [rwasielewski@ichpw.zabrze.pl](mailto:rwasielewski@ichpw.zabrze.pl)

<sup>2</sup> Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, tel. 032 271 00 41, fax. 032 271 08 09, e-mail: [jhrabak@ichpw.zabrze.pl](mailto:jhrabak@ichpw.zabrze.pl)

### Abstract

Influence of chlorine, sulfur and alkali content in waste biomass on corrosion hazard for power boiler installation was characterized. Means of evaluation of corrosion hazard was presented, based on S/Cl index and "chlorine corrosion index". Based on tens of analysis results of waste biomass, above indexes were determined for evaluation of corrosion hazard in combustion/co-combustion processes with use of different types of waste biomass. Presented research and computation enable proper remedial actions.

**Keywords:** waste biomass, combustion/co-combustion, chlorine content, sulfur and alkali content, corrosion hazard

### Streszczenie

Wpływ zawartości chloru, siarki i alkaliów na energetyczne wykorzystanie biomasy odpadowej

Scharakteryzowano wpływ zawartości chloru, siarki i alkaliów w biomacie odpadowej na zagrożenie korozyjne podczas jej energetycznego wykorzystania w instalacjach kotłowych. Przedstawiono możliwość oceny stopnia zagrożenia korozyjnego w oparciu o wskaźnik S/Cl oraz paliwowy wskaźnik korozji chlorkowej PWk. Na podstawie wyników analiz kilkudziesięciu próbek biomasy odpadowej określono powyższe wskaźniki i dokonano oceny potencjalnego zagrożenia korozyjnego w procesach spalania/współspalania poszczególnych rodzajów biomasy odpadowej. Wykonane badania i obliczenia pozwalają na podjęcie odpowiednich działań zaradczych.

**Słowa kluczowe:** : biomasa odpadowa, spalanie/współspalanie, zawartość chloru, siarki i alkaliów, zagrożenie korozyjne

### 1. Wstęp

Jednym z podstawowych kierunków wytwarzania energii elektrycznej kwalifikowanej jako pochodzącej z odnawialnych źródeł energii jest spalanie/współspalanie biomasy odpadowej, która pochodzi z produkcji rolnej i leśnictwa, a także produkcji spożywczej. Energetyczne wykorzystanie biomasy odpadowej przynosi wiele korzyści związanych m.in. z redukcją emisji gazów cieplarnianych i przyczynia się do oszczędzania istniejących zasobów paliw kopalnych [1, 2].

W porównaniu z paliwami konwencjonalnymi, takimi jak węgiel kamienny czy brunatny, biomasa generuje szereg trudności w procesie spalania. Charakteryzuje ją różna jakość w zależności od sezonu i regionu zbioru, wysoka wilgotność, trudności związane z podawaniem paliwa. W kotłach, przetwarzających biomasę często występują niekorzystne zjawiska: formowanie się osadów, powstawanie spieków na powierzchniach wymiany ciepła, tworzenie żużla, destabilizacja złoża oraz korozja przegrzewacza. Jednym z głównych czynników powodujących te utrudnienia jest zawartość części mineralnych w biomacie [3].

Zasadniczy wpływ na zachowanie się substancji mineralnej przy spalaniu biomasy ma obecność metali alkalicznych: Na, K i Ca oraz chloru i siarki. Sód i potas w wysokich temperaturach spalania odparowują, a w wyższych partiach kotła pyłowego lub rusztowego wchodzi w reakcje z innymi składnikami spalin tworząc związki niskotopliwe, które osadzają się na powierzchniach przegrzewaczy. Proces tworzenia się osadów w obecności siarczanów, a zwłaszcza związków chloru, znacznie przyspiesza korozję wysokotemperaturową. Z tego względu konieczne jest monitorowanie zawartości tych pierwiastków w paliwach przeznaczonych do celów energetycznych [4].

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań zawartości chloru, siarki i alkaliów w różnych rodzajach biomasy wykorzystywanej do celów energetycznych. Wyznaczono także stosunek S/Cl, na podstawie którego dokonano oceny stopnia zagrożenia korozją chlorkową.

## 2. Występowanie chloru, siarki i alkaliów w odpadowej biomasie

Jak wcześniej wspomniano, obecność chloru, siarki i alkaliów w składzie biomasy odpadowej mają istotne znaczenie dla energetycznego wykorzystania tej biomasy.

Zawartość siarki w roślinach ma bezpośredni związek z nawożeniem oraz postacią siarki w nawozie [5]. Siarka jest makroelementem niezbędnym dla wzrostu i prawidłowego rozwoju roślin. Wiele nawozów zawiera siarkę w postaci soli, np. siarczanu sodu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Siarka występuje w materiale roślinnym zarówno w postaci organicznej jak i nieorganicznej [6]. Niektóre rośliny uprawne kumulują siarkę (np. rzepak). Zawartość siarki w biomasie roślinnej wykazuje zróżnicowanie od 0,02 do 0,5%, rzadko tę wartość przekraczając. Największe zawartości siarki obserwuje się w rzepaku, wytlókach z oliwek i słomie, a także algach morskich. Niższe zawartości siarki charakteryzują ziarna i otręby zbóż, kukurydzy i łuski słonecznika. Szczególnie niewielką ilością siarki odznacza się biomasa drzewna. Siarka obecna w biomasie uwalnia się w procesach spalania głównie w postaci tlenków siarki (generalnie  $\text{SO}_2$ ) i stanowi duże zagrożenie korozją wysokotemperaturową dla elementów metalowych kotła, szczególnie w przypadku wysokiej zawartości alkaliów w popiele, tworząc z nimi osady w postaci siarczanów potasu i sodu.

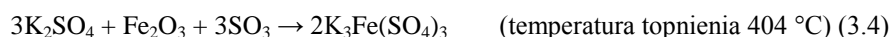
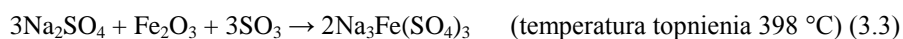
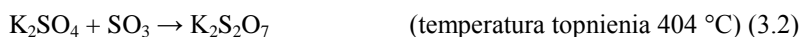
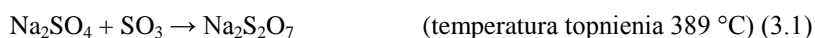
Z kolei chlor jest pierwiastkiem, który jest potrzebny roślinom do życia tylko w niewielkich ilościach i może mieć dla nich nawet działanie toksyczne. Najczęściej chlor występuje w biomasie w postaci jonów chlorkowych  $\text{Cl}^-$ , a także w niewielkich ilościach w postaci związków chloroorganicznych [6]. Generalnie zawartość chloru w biomasie nie przekracza udziału 2% w suchej masie, przy czym najwyższe zawartości chloru cechują wytlóki z oliwek, ziarna kukurydzy i słomę. Najmniejsze zawartości chloru spotyka się w wytlókach i śrucie rzepaku.

Alkalia występują w biomasie w jej substancji mineralnej. Generalnie biomasa zawiera znacznie mniej popiołu niż typowe paliwa kopalne takie jak węgiel kamienny czy brunatny, jednak skład chemiczny popiołów z biomasy wykazuje znaczne różnice w stosunku do węgla kopalnych. Popiół z biomasy zawiera większą ilość metali alkalicznych niż popiół węglowy. Szczególnie istotnym zagadnieniem w aspekcie energetycznego wykorzystania biomasy w procesach spalania i współspalania jest stosunkowo wysoka zawartość związków alkalicznych sodu i potasu. Związki metali alkalicznych, takie jak  $\text{KCl}$  i  $\text{NaCl}$ , łatwo odparowują w czasie spalania i mogą tworzyć osady o dużej zawartości chloru, który wywołuje korozję wysokotemperaturową powierzchni wymiany ciepła [1]. Bardziej istotny wpływ wywiera potas, który wykazuje łatwość do tworzenia niskotopliwych osadów o charakterze eutektyk. Najwyższe zawartości alkaliów (przekraczające poziom 20%) występują w śrutach i łuskach zbożowych, słoneczników oraz kukurydzy i rzepaku, a także w wytlókach z oliwek. Nieco niższe zawartości alkaliów cechują biomasę drzewną.

## 3. Korozyjne działanie chloru, siarki i alkaliów zawartych w odpadowej biomasie w procesie spalania

Ze względu na różny rozkład temperatur w poszczególnych elementach instalacji kotłowej różni się korozję wysoko- i niskotemperaturową. Korozja wysokotemperaturowa ma charakter chemiczny. Głównymi czynnikami korozyjnymi są składniki gazowe spalin takie jak związki siarki, chloru i CO oraz osady na powierzchniach ogrzewalnych, które powstają w wyniku osadzania się cząstek stałych i kropeł tworzących lotny popiół [7]. Z uwagi na konieczność spalania paliw biomasowych zawierających znaczny udział chloru i związków alkalicznych, problem korozji wysokotemperaturowej stał się ważnym aspektem w energetyce zawodowej [4]. Podczas spalania w kotle biomasy, znaczącym zagrożeniem jest korozja siarczanowo-siarkowa i chlorkowa.

Korozja siarczanowa zachodzi w obecności metali alkalicznych K i Na, które w połączeniu z siarką tworzą siarczany  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i  $\text{K}_2\text{SO}_4$  kondensujące na powierzchni elementów instalacji. Związki te w obecności  $\text{SO}_3$  przekształcają się w pirosiarczany oraz trójsiarczany o właściwościach korozyjnych [4].



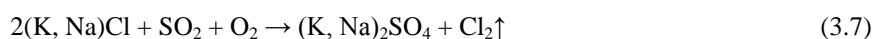
Korozja chlorkowa związana jest z agresywnym oddziaływaniem chloru na elementy instalacji. W procesie spalania węgla, chlor wydziela się w postaci chlorowodoru, z którego w wyniku utleniania powstaje molekularna cząsteczka  $\text{Cl}_2$ .



Ponadto źródłem  $\text{Cl}_2$  przy powierzchni metalu mogą być reakcje kondensujących na powierzchniach metalowych chlorków sodu i potasu z tlenkami żelaza obecnymi w osadach [7].



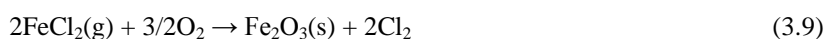
W obecności  $\text{SO}_2$  pochodzącego ze spalin, chlorki metali alkalicznych mogą ulegać reakcji z wydzieleniem molekularnego chloru:



W wyniku kontaktu chloru z powierzchnią metaliczną elementów stalowych, powstaje chlorek żelaza.

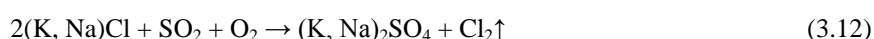
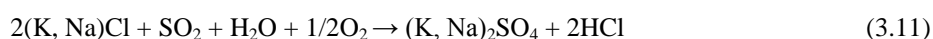


Z uwagi na wysoką prężność par chlorku żelaza w temperaturze  $500^\circ\text{C}$ , następuje jego przejście do fazy gazowej oraz dyfuzja przez ochronną warstwę magnetytu, skutkiem czego ulega ona uszkodzeniu. W obecności nadmiaru tlenu możliwe jest ponowne wydzielenie chloru cząsteczkowego oraz utworzenie porowatej warstwy hematytu i magnetytu pozbawionych właściwości ochronnych.



Wydzielający się w reakcji  $\text{Cl}_2$  może reagować z warstwą metalu [7].

Chlorki metali alkalicznych w obecności siarki ulegają reakcji do siarczanów w fazie gazowej wg równania (3.11) lub stałej zgodnie z równaniem (3.12).



Ze względu na brak obecności wody w środowisku reakcji (1), powstaje chlor w postaci cząsteczkowej, będący główną przyczyną korozji chlorkowej. W fazie gazowej powstawanie siarczanów zachodzi w obecności wody, co skutkuje wydzieleniem chloru w postaci chlorowodoru, a powstałe siarczany odkładają się na powierzchniach instalacji. Jednak ze względu na stosunkowo wysokie temperatury topnienia powstałych siarczanów, ich działanie nie jest tak agresywne jak w przypadku chlorków. Co prawda temperatura topnienia chlorków K i Na jest wysoka, ale ich eutektyki z chlorkami innych metali mają znacznie niższą temperaturę topnienia (Tab. 3.1.) [8].

Tabela 3.1. Temperatura topnienia eutektyków chlorków [8].

Skład, %mas	Temperatura topnienia, °C
100KCl	774
100NaCl	802
48ZnCl <sub>2</sub> -52KCl	250
79PbCl <sub>2</sub> -21KCl	411
69PbCl <sub>2</sub> -31NaCl	410
39ZnCl <sub>2</sub> -50KCl-11PbCl <sub>2</sub>	275
35ZnCl <sub>2</sub> -48NaCl-17PbCl <sub>2</sub>	350

Na skutek tego w kotłach, w których spalane są materiały zawierające chlor, alkalia i metale ciężkie, zagrożenie korozją występuje już w temperaturze 250 °C.

W celu ochrony powierzchni ogrzewalnych kotłów przed korozyjnym działaniem spalania/współspalania biomasy, najczęściej wykorzystuje się powłoki ochronne oraz dodatki neutralizujące korozyjne działanie KCl i ograniczające zużycie. Ich wybór zależy od stopnia zagrożenia korozją, typu kotła, sposobu prowadzenia procesu (spalanie/współspalanie) oraz od względów ekonomicznych [7].

#### 4. Ocena zagrożenia korozją chlorkową dla wybranych rodzajów biomasy stosowanej do celów energetycznych

Dla oceny stopnia zagrożenia korozją chlorkową w oparciu o skład biomasy stosuje się tzw. paliwowy wskaźnik korozji chlorkowej (PWk), wyznaczany z wykorzystaniem oznaczeń zawartości w biomacie chloru, siarki i potasu w popiele [9]. Zasadnicze znaczenie przypisano w nim zawartości chloru, przyjmując, że dopiero poniżej 0,02% zagrożenie korozyjne nie występuje. Jednocześnie we wskaźniku tym ujęto zawartość potasu, która w przypadku biomasy ma większe znaczenie od sodu. W tabeli 4.1. przedstawiono powyższą klasyfikację.

Tabela 4.1. Klasyfikacja zagrożenia korozją chlorkową w oparciu o skład biomasy [9].

Paliwowy wskaźnik korozji chlorkowej PWk	Charakterystyka	Zagrożenie korozją chlorkową
0	Cl < 0,02%	brak
1	S/Cl ≥ 2,2	bardzo niskie
2	S/Cl i K duże	niskie
3	S/Cl małe	wysokie
4	S/Cl małe i K duże	bardzo wysokie

Przedstawioną powyżej metodę oceny zagrożeń korozyjnych w oparciu o wskaźnik PWk wykorzystano w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla podczas badań ponad trzydziestu próbek odpadowej biomasy. Dla próbek tych wykonano oznaczenia zawartości chloru, siarki i alkaliów, a następnie w oparciu o wyniki oznaczeń wyznaczono wskaźniki zagrożenia korozją chlorkową PWk.

Oznaczenie zawartości chloru wykonano zgodnie z procedurą badawczą IChPW. Próbkę biomasy spalano w bombie kalorymetrycznej, w obecności mieszaniny Eschki i roztworu węglanu amonu. W otrzymanym roztworze stężenie chloru oznacza się poprzez miareczkowanie potencjometryczne. Do tego ostatniego etapu analizy zastosowano jonoselektywną elektrodę siarczkowo-srebrową, biuretę Banga i pH-metr.

Oznaczenie zawartości siarki wykonano z wykorzystaniem automatycznego analizatora siarki SC-632 firmy LECO z detekcją w podczerwieni.

Natomiast do oznaczania zawartości Na<sub>2</sub>O i K<sub>2</sub>O w popiele wykorzystano spektrometr emisyjny ICP-OES.

Wyniki przeprowadzonych analiz i obliczeń przedstawiono w tabeli 4.2.

Tabela 4.2. Charakterystyka próbek biomasy stosowanej do celów energetycznych w oparciu o czynniki korozyjne.

Nr próbki	Rodzaj biomasy	S <sub>t</sub> <sup>d</sup> , %	Cl <sup>d</sup> , %	S/Cl	Na <sub>2</sub> O, %	K <sub>2</sub> O, %	PWk
1.	Łupiny orzecha palmy olejowej	0,06	0,037	1,62	0,55	10,15	3
2.	Łupiny orzecha palmy olejowej	0,07	0,036	1,89	0,79	12,33	3
3.	Włókna drewna palmy olejowej	0,08	0,307	0,26	2,95	55,20	4
4.	Wytłoki z oliwek	0,11	0,318	0,35	1,05	38,57	4
5.	Wytłoki z oliwek	0,15	0,387	0,39	1,79	33,39	4
6.	Pestki z oliwek	0,11	0,304	0,36	4,12	28,93	4
7.	Zrębki drzewne	0,02	<0,005	4,0	0,54	3,17	0
8.	Pelet drzewny	0,02	<0,005	4,0	1,66	4,87	0
9.	Pelet drzewny	0,02	0,018	61,7	1,50	4,75	0
10.	Pelet drzewny	0,08	0,018	4,44	0,99	10,32	0
11.	Pelet drzewny	0,04	0,019	2,11	1,21	8,25	0
12.	Pelet z wierzby energetycznej	0,07	<0,005	14,0	1,13	10,54	0
13.	Zrębki wierzby energetycznej	0,04	<0,005	8,0	0,36	17,99	0
14.	Zrębki topoli	0,02	<0,005	4,0	2,00	16,53	0
15.	Zrębki eukaliptusa białego	0,03	0,129	0,23	1,24	10,18	3
16.	Zrębki drzewa tekowego	0,02	<0,005	4,0	0,30	15,32	0
17.	Zrębki drzewa gumowego	0,03	<0,005	6,0	0,35	11,30	0
18.	Zrębki bambusa	0,05	0,168	0,30	0,54	42,17	4
19.	Brykiet ze słomy	0,07	0,055	1,27	0,25	15,99	4
20.	Brykiet ze słomy	0,09	0,046	1,96	0,22	11,89	3
21.	Pelet ze słomy	0,11	0,057	1,93	0,15	14,00	3
22.	Pelet ze słomy	0,17	0,149	1,14	0,62	21,32	4
23.	Pelet ze słomy	0,17	0,381	134,0	0,43	15,36	2
24.	Śruta rzepakowa	0,67	<0,005	134,0	0,10	25,19	2
25.	Pelet z otrębów zbożowych	0,20	0,075	2,667	0,63	21,63	2
26.	Pelet z kukurydzy	0,19	0,279	0,681	0,67	20,08	2
27.	Pelet z łuski słonecznika	0,16	0,065	2,462	0,27	32,98	2
28.	Pelet z łuski orzecha ziemnego	0,10	<0,005	20,00	0,20	27,03	2
29.	Algi morskie	0,42	0,97	0,433	5,09	1,42	3
30.	Ligninoceluloza	0,34	0,020	17,00	0,54	1,38	1
31.	Ligninoceluloza	0,40	<0,005	80,00	0,46	1,04	1
32.	Ligninoceluloza	0,32	0,019	16,84	0,50	1,38	1
33.	Brykiet z ligninocelulozy	0,77	<0,005	154,00	0,61	1,34	1

Wyniki analiz i obliczeń przedstawione w tabeli 4.2. wykazują, że:

- najwyższe zawartości chloru charakteryzują próbki wyłoków z oliwek, najmniejsze dotyczą peletów i zrębek drzewnych.
- najwyższe zawartości siarki odnotowano dla próbek alg morskich i śruty rzepakowej, najmniejsze (przyjmujące poziom  $<0,02\%$ ) dla próbek zrębek i peletów drzewnych.
- zawartość sodu w biomasach odpadowych nie wykazuje dużego zróżnicowania, za wyjątkiem próbek alg morskich oraz pestek z oliwek, dla których odnotowano wyraźnie wyższe poziomy zawartości sodu.
- znacznie większe zróżnicowanie wykazuje zawartość potasu, która w większości próbek biomasy występuje na bardzo wysokim poziomie. W tym przypadku najwyższe zawartości tego pierwiastka zaobserwowano w próbkach włókien drewna palmy olejowej, zrębków bambusa, wyłoków z oliwek, śruty rzepakowej, a także peletów z łusek słonecznika. Niska zawartość potasu cechuje próbki ligninocelulozy.
- obliczone wskaźniki S/Cl osiągnęły najwyższe wartości dla próbek ligninocelulozy, peletów z siana i śruty rzepakowej, co wskazuje, że spalanie/współspalanie tych paliw może powodować duże zagrożenia korozyjne w instalacji kotłowej.
- z kolei oceniając zagrożenie korozją chlorkową w oparciu o paliwowy wskaźnik korozji chlorkowej PWk stwierdzono, że najwyższe zagrożenie korozyjne w procesie spalania będą wykazywać zrębki z drewna palmy olejowej i wyłoki z oliwek, a także zrębki bambusa i pelety ze słomy. Natomiast brak jest zagrożeń korozyjnych w przypadku współspalania z węglem zrębek i peletów biomasy drzewnej.

## 5. Podsumowanie

Energetyczne wykorzystanie biomasy odpadowej przynosi niewątpliwe korzyści ekonomiczne i ekologiczne, jednak stwarza również problemy natury korozyjnej. Są one związane z odmiennością składu chemicznego biomasy w stosunku do paliw kopalnych.

Czynnikami szczególnie wpływającymi na zagrożenie korozyjne podczas spalania/współspalania biomasy jest wysoka zawartość chloru, siarki i alkaliów. Podczas spalania biomasy, nawet przy stosunkowo niewielkim udziale chloru w paliwie, wydziela się KCl, który kondensuje na rurach, przyspieszając znacząco proces korozji. Mogą również powstawać osady o znacznej zawartości chlorków. Osady te mają duże skłonności do osadzania się, wynikające z bardzo drobnej granulacji, która jest rezultatem ich tworzenia poprzez kondensację par i następnie zestalania w formie aerozoli. Podobny mechanizm obserwuje się również w przypadku Na i S, na skutek czego występują one w większym stężeniu w osadach niż w tworzącym się popiele.

Wykonanie analiz chemicznych biomasy odpadowej przed podjęciem jej spalania/współspalania w instalacji kotłowej pozwala na obliczenie wskaźników S/Cl i PWk oraz ocenę potencjalnego zagrożenia korozyjnego.

## Literatura

1. Współspalanie biomasy i paliw alternatywnych, Pr. zbior. pod. red. M. Ściążko, J. Zuwała, M. Pronobis, Wyd. IChPW i Politechniki Śl., Zabrze 2007.
2. 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), s. 171-192.
3. Ściążko M., Zuwała J., Pronobis M.: Zalety i wady współspalania biomasy w kotłach energetycznych na tle doświadczeń eksploatacyjnych pierwszego roku współspalania biomasy na skalę przemysłową, Energetyka i Ekologia, 2006, 2, s.207-220.
4. Pronobis M.: Modernizacja kotłów energetycznych, WNT, Warszawa 2002.
5. Haneklaus S., Bloem E., Chung E.: Sulphur in agroecosystems. Agricultura, 2000, 81, s.17-32.
6. Król D., Łach J., Poskrobko S.: O niektórych problemach związanych z wykorzystaniem biomasy nieleśnej w energetyce, Energetyka, 2010, 1, s. 53-62.

7. Hardy T., Kordylewski W., Mościcki K.: Zagrożenie korozją chlorkową w wyniku spalania i współspalania biomasy w kotłach, *Archiwum Spalania*, 2009, 3/4, s.181-195.
  8. 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, s. 1023-1043.
  9. Born M.: Cause and risk evaluation for high-temperature chlorine corrosion, *VGB PowerTech*, 2005, 5, s.107-111.
-

