

Agata SOREK, Patrycja OSTROWSKA-POPIELSKA

Instytut Metalurgii Żelaza

Rafał KACZMARCZYK, Tomasz MROCZEK

Fortum Power and Heat Polska Sp z o.o.

MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA BIOMASY W PROCESACH HUTNICZYCH

Rosnące wraz z rozwojem cywilizacyjnym zapotrzebowanie na energię, przy wyczerpywaniu się jej tradycyjnych zasobów – głównie paliw kopalnych (węgiel, ropa naftowa, gaz ziemny) oraz towarzyszący ich zużyciu wzrost zanieczyszczenia środowiska naturalnego, powodują zwiększenie zainteresowania wykorzystaniem energii ze źródeł odnawialnych. Zwiększenie udziału energii odnawialnej w strukturze paliwowej powoduje znaczne obniżenie emisji gazów cieplarnianych. W artykule scharakteryzowano biomasę pod kątem jej wykorzystania jako paliwa alternatywnego. Przedstawiono możliwe aspekty jej stosowania w hutnictwie.

Słowa kluczowe: odnawialne źródła energii, paliwa alternatywne, biomasa, hutnictwo

THE POSSIBILITIES OF USING BIOMASS IN METALLURGICAL PROCESSES

Demand for energy growing along with the development of civilization with simultaneous depletion of its traditional resources – primarily fossil fuels (coal, oil, natural gas) and the increase in environmental pollution accompanying their consumption make the interest in the use of energy from renewable sources increase. The increased share of renewable energy in the fuel mix results in a significant reduction in greenhouse gas emissions. This paper describes the biomass for use as an alternative fuel. The possible aspects of its use in the steel industry are presented.

Keywords: renewable energy, alternative fuels, biomass, metallurgy

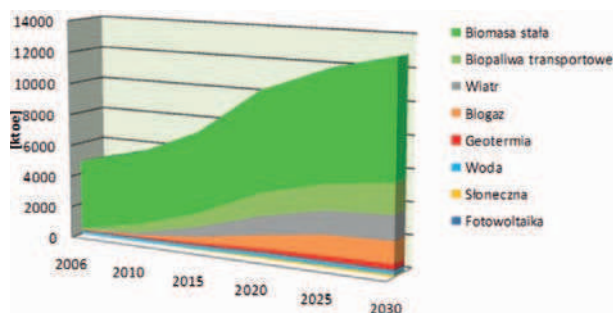
1. WYKORZYSTANIE BIOMASY DO CELÓW ENERGETYCZNYCH

Podstawowymi dokumentami i aktami prawnymi Unii Europejskiej w zakresie wykorzystywania energii ze źródeł odnawialnych są:

- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009,
- w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych, zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE (Dz. Urz. WE L 140 z 05.06.2009),
- Biała Księga – Energia dla przyszłości: Odnawialne źródła energii (1997),
- Zielona Księga – Ku europejskiej strategii bezpieczeństwa energetycznego (2001),
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady nr 2001/77/WE z dnia 27 września 2001 r. w sprawie wspierania produkcji na rynku wewnętrznym energii elektrycznej wytwarzanej ze źródeł odnawialnych (Dz. Urz. WE L 283 z 27.10.2001),
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady nr 2003/30/WE z dnia 8 maja 2003 roku w sprawie wspierania użycia w transporcie biopaliw lub innych paliw odnawialnych (Dz. Urz. WE L 123 z 17.05.2003).

W związku z realizacją Pakietu Energetyczno-Klimatycznego oraz Dyrektyw Parlamentu Europejskiego

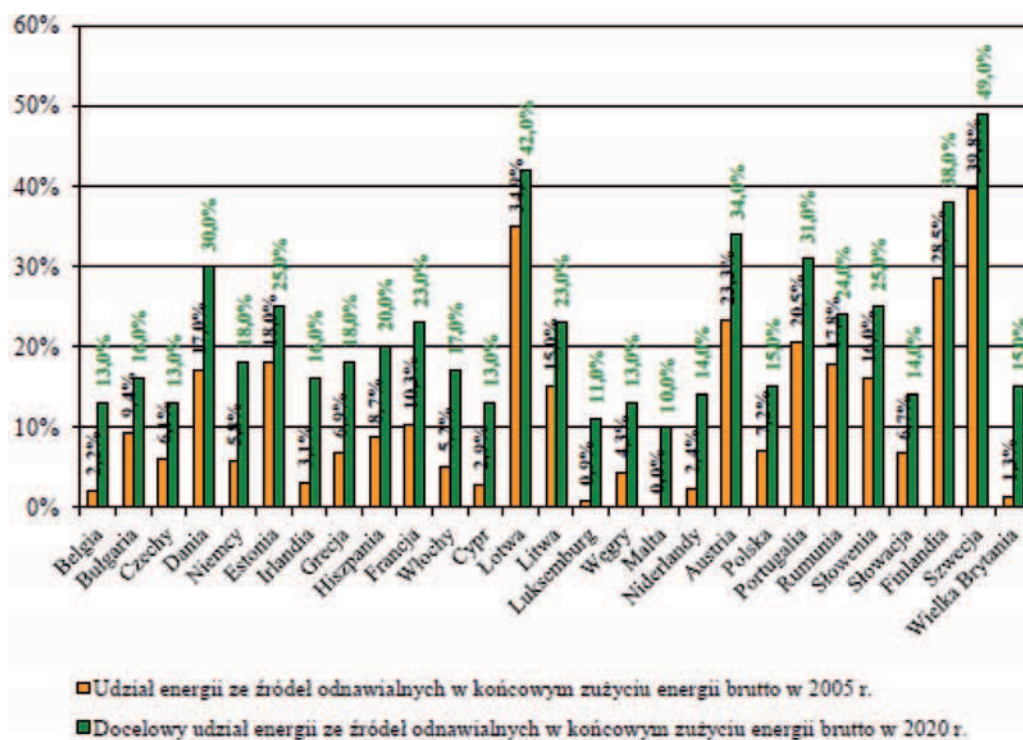
i Rady Europy, głównie nr 28 i 29 z dnia 23 kwietnia 2009 roku (tzw. Dyrektywa OZE i Dyrektywa Emisyjna) Unia Europejska wymaga technologii nisko- lub bezemisyjnych, stawia również na pozyskiwanie energii z odnawialnych źródeł w tym z biomasy [1]. Prognozę kształtowania się zapotrzebowania na energię odnawialną przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Zapotrzebowanie na energię finalną brutto z OZE w podziale na rodzaje energii, [2, 3]

Fig. 1. Demand for final gross energy from OES by type of energy, [2, 3]

Zgodnie z dyrektywą 2009/28/WE udział energii ze źródeł odnawialnych w końcowym zużyciu energii brutto w 2020 r. dla Polski został ustalony na poziomie 15% (Rys. 2).



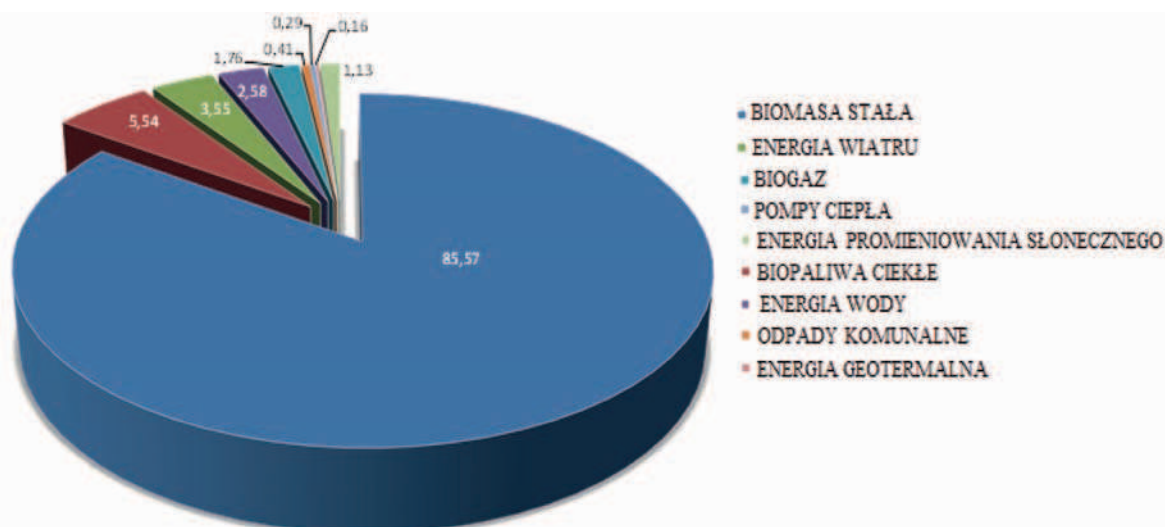
Rys. 2. Udział energii ze źródeł odnawialnych w końcowym zużyciu energii brutto w 2020 r. w poszczególnych krajach
 Fig. 2. Share of energy from renewable sources in final gross energy consumption in 2020 by country

Na rys. 3 przedstawiono udział nośników energii odnawialnej w łącznym pozyskaniu energii ze źródeł odnawialnych w 2011 r. [3]. W latach 2006–2010 udział energii ze źródeł odnawialnych w energii pierwotnej ogółem wzrósł w UE-27 od 14,1 do 20,1%, a w Polsce od 6,1 do 10,2%. W tym samym czasie pozyskanie energii pierwotnej z OZE wzrosło w UE-27 o 34,9%, a w Polsce o 44,3%.

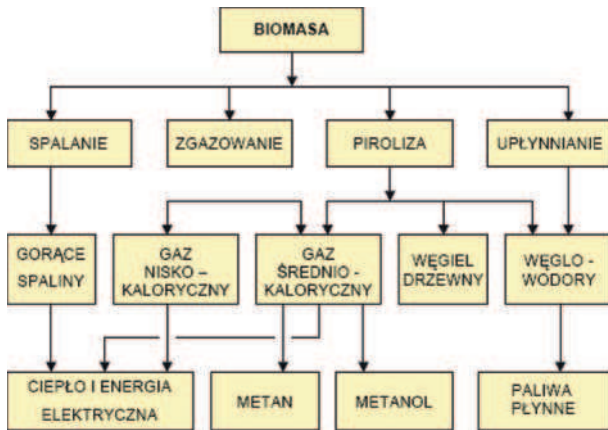
Szacuje się, że obecny udział energii pozyskiwanej z odnawialnych źródeł w bilansie energetycznym Polski wynosi około 2,5%. Światowa Komisja Rady Energetycznej przewiduje do roku 2020 wzrost udziału energii odnawialnej do 21,3% lub nawet do 29,6%.

2. CHARAKTERYSTYKA BIOMASY

Zgodnie z definicją Unii Europejskiej (Dyrektywa 2001/77/WE) biomasa oznacza podatne na rozkład biologiczny produkty oraz ich frakcje, odpady i pozostałości przemysłu rolnego (łącznie z substancjami roślinnymi i zwierzęcymi), leśnictwa i związanych z nim gałęzi gospodarki, jak również podatne na rozkład biologiczny frakcje odpadów przemysłowych i miejskich. Biomase można przetwarzać na drodze trzech grup procesowych: fizycznych, termiczno-chemicznych oraz biologicznych. Dziś gospodarka światowa dysponuje czterema technologiami przetwarzania biomasy, które ilustruje rys. 4.



Rys. 3. Udział nośników energii odnawialnej [%] w łącznym pozyskaniu energii ze źródeł odnawialnych w 2011 r., [3]
 Fig. 3. Share of renewable energy sources [%] in total acquisition of energy from renewable sources in 2011, [3]



Rys. 4. Technologie, produkty pośrednie i końcowe termochemicznej konwersji biomasy, [5]

Fig. 4. Technologies, intermediate products and final thermochemical conversion of biomass, [5]

Podstawowym paliwem stałym z biomasy jest biomasa leśna (drewno opałowe) występująca w postaci polan, okrąglaków, zrębków, brykietów, peletów oraz odpady z leśnictwa w postaci drewna niewymiarowego: gałęzi, żerdzi, przecinek, krzewów, chrustu, a także odpady z przemysłu drzewnego (wióry, trociny) i papierniczego (ług czarny) (Rys. 5). Odrębną grupę stanowią paliwa z biomasy rolniczej pochodzące z plantacji przeznaczonych na cele energetyczne (drzewa szybko rosnące, byliny dwuliścienne, trawy wieloletnie, zboża uprawiane w celach energetycznych) oraz pozostałości organiczne z rolnictwa i ogrodnictwa (np. odpady z produkcji ogrodniczej, odchody zwierzęce, słoma). Do grupy paliw stałych z biomasy zaliczany jest również węgiel drzewny, rozumiany szerzej jako stałe produkty odgazowania

biomasy [3]. W tabeli 1 przedstawiono bilans krajowej biomasy stałej w latach 2002–2011.

Energetyczna ocena biomasy na tle paliw konwencjonalnych może dotyczyć wielu ich właściwości, jednak za najważniejsze należy uznać skład elementarny, zawartość masy inertyjnej (balastu) a przede wszystkim wilgoci.

Skład elementarny biomasy i węgla stosowanych w energetyce jakościowo jest taki sam. Różnice występują w udziałach poszczególnych pierwiastków i związków chemicznych. Biomasa zawiera średnio około czterokrotnie więcej tlenu, dwukrotnie mniej węgla (Rys. 6), mniej siarki i azotu. Konsekwencją tych właściwości jest wysoka zawartość części lotnych i wysoka reaktywność biomasy (Rys. 7).

Wielkością charakterystyczną paliwa jest wartość opałowa. Dla biomasy i materiałów pochodnych można ją wyznaczyć z zależności [5]:

$$W_d = 341c + 1322h - 120(o + n) - 15,3p + 68,6s \text{ [kJ/kg]}$$

gdzie: c , h , o , n , p , s – zawartość węgla, wodoru, tlenu, azotu, popiołu i siarki w paliwie w % masowych.

Istotnym parametrem określającym przydatność paliwa jest zawartość wilgoci. Biomasa charakteryzuje się wysoką (nawet do 50%) i zmienną (w zależności od rodzaju biomasy) zawartością wilgoci. Zawartość wilgoci w biomacie wpływa na zmniejszenie wartości opałowej. Na rys. 8 przedstawiono zależność wartości energetycznej od wilgotności dla dwóch rodzajów słomy.

Wilgoć wpływa jednocześnie na przebieg samego procesu spalania – spalanie paliw o dużej zawartości wilgoci może spowodować obniżenie temperatury spalania i utrudnia dopalenie paliwa.

Gęstość biomasy mieści się w zakresie wartości od 50 kg/m^3 dla słomy do 800 kg/m^3 dla drewna (Tabela 2). Mała gęstość energetyczna biomasy powoduje kłopoty transportowe i konieczność użycia dużych powierzchni do jej składowania.



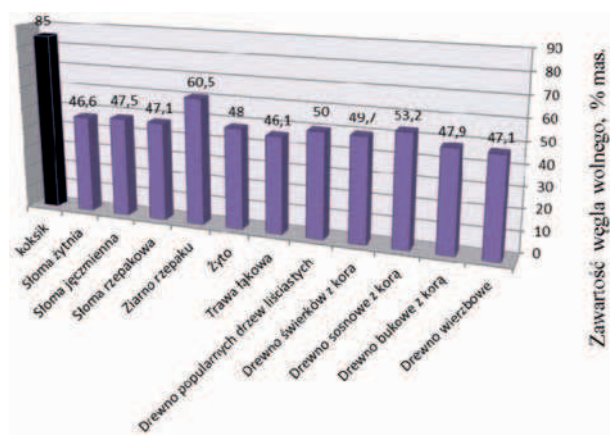
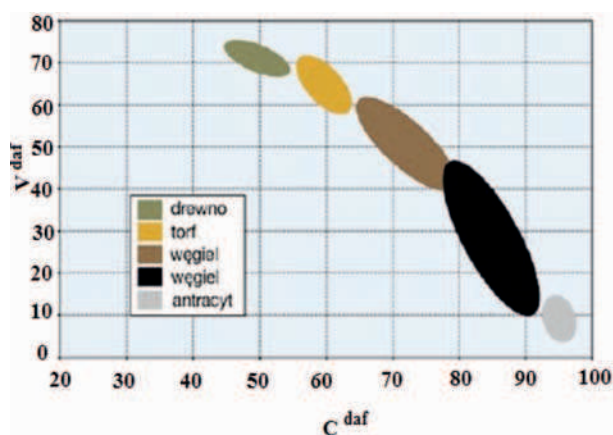
Rys. 5. Rodzaje biomasy, [3]

Fig. 5. Types of biomass, [3]

Tabela 1. Bilans biomasy stałej w Polsce w latach 2006 – 2011 [TJ], [4]

Table 1. Balance of solid biomass in Poland in years 2006-2011 [TJ], [4]

Wyszczególnienie	2006	2007	2008	2009	2010	2011
	Biomasa stała					
Pozyskanie	181107	184917	198401	217302	245606	278294
Import (+)	-	-	-	-	-	-
Export (-)	-	-	-	-	-	-
Zmiana zapasów (+/-)	-73	-924	500	-	-	-
Zużycie krajowe ogółem	181034	183993	198901	217302	245606	278294
Zużycie na wsad przemian z tego:	21180	25434	38251	55083	66119	799893
eletrownie/elektrociepłownie zawodowe	13430	17471	30428	46497	54804	65520
ciepłownie zawodowe	1601	1529	1897	1555	1447	1404
elektrownie/elektrociepłownie przemysłowe	5954	6266	5726	6650	9437	12601
ciepłownie przemysłowe	195	168	200	381	431	368
mieszalnie produktów naftowych	-	-	-	-	-	-
Zużycie własne sektora energii z tego:	11	57	20	134	349	162
elektrownie, elektrociepłownie i ciepłownie	10	56	20	47	292	123
kopalnie węgla kamiennego i brunatnego	-	-	-	87	57	39
wydobycie ropy i gazu	1	1				
Zużycie końcowe z tego:	159843	158502	160630	162085	179138	198239
Działalność produkcyjna z tego:	30762	31939	34088	33423	37249	51365
hutnictwo żelaza i stali	1	1	1	1	-	-
przemysł mineralny	139	116	223	285	299	348
przemysł środków transportu	7	5	5	4	6	7
przemysł maszynowy	29	25	37	45	39	14
przemysł spożywczy i tytoniowy	239	164	365	192	441	534
przemysł papierniczy i poligraficzny	19379	18644	19729	19171	19117	31119
przemysł drzewny	7952	9925	11532	11718	15229	16283
pozostały przemysł	3016	3059	2196	2007	2118	3060
Budownictwo	24	21	6	34	126	125
Transport	-	-	-	-	-	-
Pozostali odbiorcy z tego:	129057	126542	126536	128628	141763	146749
handel i usługi	4580	5482	5012	7098	7929	7818
gospodarstwa domowe	104500	102000	102500	102500	112746	115000
rolnictwo i leśnictwo	19977	19060	19024	19030	21088	23931

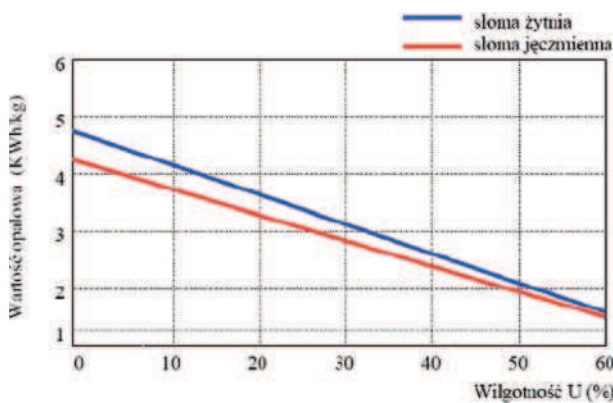
Rys. 6. Zawartość węgla wolnego w krajowej biomasie
Fig. 6. Content of free carbon in domestic biomass

Rys. 7. Stopień metamorfizacji paliw kopalnych i biomasy drzewnej, [6]

Fig. 7. Degree of metamorphosis for fossil fuels and wood biomass, [6]

Tabela. 2. Gęstość biomasy i paliw kopalnych, [5]
Table 2. Density of biomass and fossil fuels, [5]

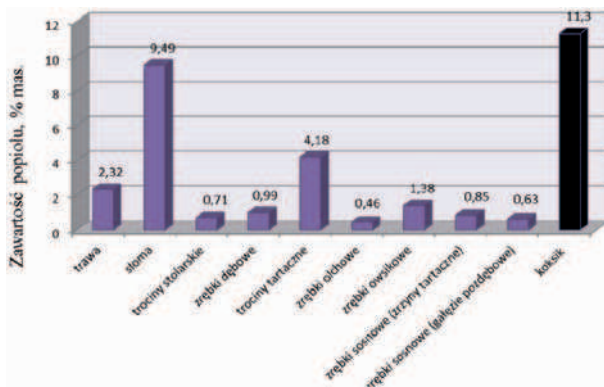
Substancja	Gęstość nasypowa [kg/m ³ suchej masy]
Drewno	
Drewno iglaste metrowe	284
Drewno liściaste metrowe	396
Zrębki drewna iglastego	166
Zrębki drewna liściastego	232
Pelety drewniane	528
Trociny	160
Słoma	
Bele okrągłe	88
Duże prostopadłościowe bele	94
Sieczka siana ze stogów	122
Sieczka	50
Węgiel	
Brunatny	562
Brykiety węgla brunatnego	700÷725
Kamienny	816
Brykiety	980÷1080



Rys. 8. Zależność wartości energetycznej od wilgotności słomy, [5]

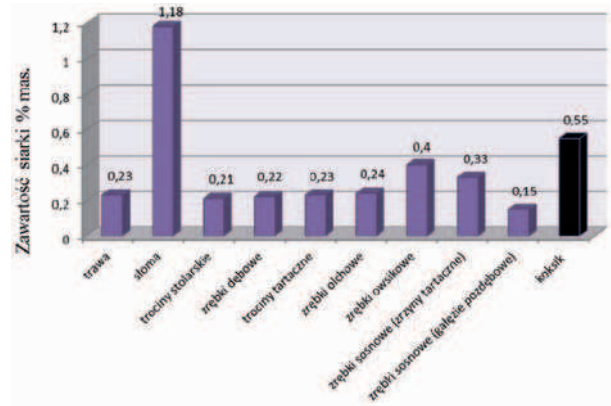
Fig. 8. Relationship between the energy value and straw moisture, [5]

Zaletą biomasy są znacznie niższe, w porównaniu z węglem, zawartości popiołu i siarki. Na rysunkach 9,10 przedstawiono udział popiołu i siarki w biomacie.



Rys. 9. Udział popiołu w krajowej biomacie

Fig. 9. Share of ash in domestic biomass



Rys. 10. Udział siarki w krajowej biomacie

Fig. 10. Share of sulfur in domestic biomass

3. ZASTOSOWANIE BIOMASY W PROCESACH METALURGICZNYCH

Ze względu na właściwości biomasy możemy zastosować ją w procesach metalurgicznych jako:

3.1. PALIWO ALTERNATYWNE NP. W PROCESACH SPIEKANIA

Biomasa może być wykorzystywana jako paliwo alternatywne przy współspalaniu z koksikiem w mieszance spiekalniczej. Aspekt ten jest obecnie badany w ramach pracy SW 0034/BS/2013. W tabeli 3 porównano właściwości węgla oraz biomasy. Biomasa wykorzystywana w procesie spiekania powinna charakteryzować się następującymi właściwościami:

- duża wartość opałowa,
- duża zawartość węgla,
- mała zawartość części lotnych,
- duża gęstość energetyczna,
- mała zawartość wilgoci.

Przy współspalaniu biomasy z koksikiem należy pamiętać o:

1. dodatek ok. 10% biomasy nie powoduje istotnych zmian w procesie spalania paliwa podstawowego,

Tabela. 3. Właściwości biomasy i węgla [5]

Table 3. Properties of biomass and coal [5]

Składnik	Ozn.	Jedn.	Biomasa	Węgiel
Węgiel	C ^{daf}	%	44÷51	75÷85
Wodór	H ^{daf}	%	5,5÷7	4,8÷5,5
Tlen	O _d ^{daf}	%	41÷50	8,8÷10
Azot	N _d ^{daf}	%	0,1÷0,8	1,4÷2,3
Siarka	S _t ^d	%	0,01÷0,9	0,3÷1,5
Chlor	Cl _t ^d	%	0,01÷0,7	0,04÷0,4
Części stałe	V ^{daf}	%	65÷80	35÷42
Zawartość popiołu	A ^d	%	1,5÷8	5÷10
Ciepło spalania	Q _s ^a	MJ/kg	16÷20	21÷32
Skład popiołu				
SiO ₂	–	%	26,0÷54	18÷52,3
Al ₂ O ₃	–	%	1,8÷9,5	10,7÷33,5
CaO	–	%	6,8÷41,7	2,9÷25
Na ₂ O	–	%	0,4÷0,7	0,7÷3,8
K ₂ O	–	%	6,4÷14,3	0,8÷2,9
P ₂ O ₅	–	%	0,9÷9,6	0,4÷4,1

2. mieszanka powinna być jednorodna,
3. mieszanka powinna mieć odpowiednią wartość opalową oraz powinna być jakościowo stabilna,
4. osiągamy mniejsze emisje zanieczyszczeń powietrza,
5. mniejsze zużycie koksiku

Właściwości fizykochemiczne biomasy powodują, że jest ona paliwem trudnym technologicznie, znacznie różniącym się od węgla. Podstawowe różnice między tymi paliwami to [6]:

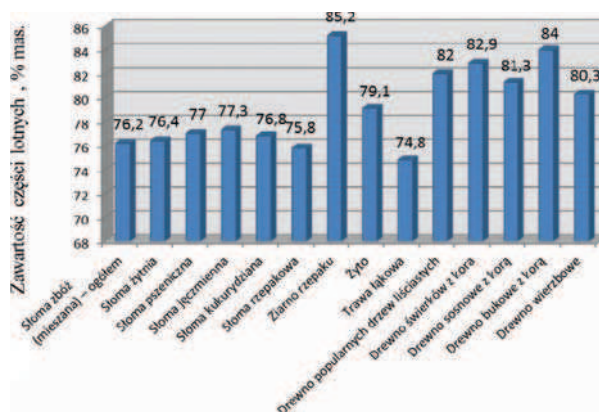
- wyższa zawartość wilgoci w surowej biomase, która wpływa negatywnie na efektywność procesu spalania,
- wyższa zawartość części lotnych zmieniająca warunki zapłonu i spalania,
- niższa wartość opałowa surowej biomasy,
- jakościowo zbliżony skład chemiczny, lecz występujące różnice w ilości poszczególnych składników.

3.2. REDUKTOR W PROCESACH METALURGICZNYCH

W badaniach przedstawionych w pracy [9] zastosowano aktywowaną masę organiczną w charakterze reduktora. W serii eksperymentów zastosowano węgiel drzewny (~93% mas. C) i pozostałość po pirolizie aktywowanej masy organicznej (~40% mas. C) jako stałe reduktory. Badania pokazały, że najbardziej aktywnym reduktorem jest węgiel drzewny, pośrednie miejsce zajmuje aktywowana masa organiczna (Tabela 4).

Stopień redukcji koncentratu (ω) węglem drzewnym po czasie 60 min i w temperaturze 1173 K wynosił 21%, aktywowaną masę organiczną 12%. Badania przedstawione w pracy [9] pokazały wysoką reakcyjność aktywowanej masy organicznej, jako reduktora w procesach metalizacji tworzyw żelazonośnych.

Duże znaczenie dla procesów metalizacji wybranych mieszanek odpadowych ma reakcyjność węgla, zawartość części lotnych w węglu i zmiana jego składu ziarnowego w trakcie obróbki cieplnej. Własności reakcyjne różnych węgli zmieniają się w szerokich przedziałach w zależności od stopnia metamorfizmu. Im wyższy stopień metamorfizmu, tym mniejsza zdolność do redukcji tlenków żelaza. Zastosowanie reduktorów o wysokiej reakcyjności obniża temperaturę procesu przyczyniając się do jego intensyfikacji, ogranicza tworzenie się narostów przy jednoczesnym obniżeniu strat ciepła z gazami i przez wyłożenie ogniotrwałego agregatu metalurgicznego. Reakcyjność węgla może być do pewnego stopnia związana z zawartością, składem i zachowaniem się części lotnych. Im wyższa zawartość części lotnych, tym lepsze własności reakcyjne węgla. Wyniki badań składu chemicznego części lotnych świadczą o znacznej ilości w nich reduktorów tj: CO, H oraz CH₄. Mogą więc one przyspieszać proces redukcji [9]. Bio-



Rys. 11. Zawartość części lotnych w biomase

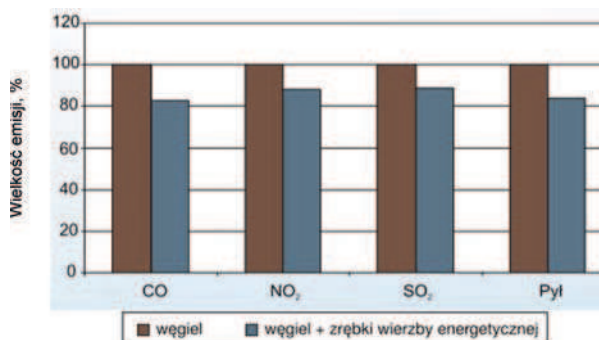
Fig. 11. Content of volatiles in biomass

masa zawiera znaczne ilości części lotnych (Rys. 11), co może przyspieszać proces redukcji.

Uzasadnione więc wydaje się wykorzystanie biomasy jako reduktora w procesach metalurgicznych.

4. WPŁYW SPALANIA BIOMASY NA ŚRODOWISKO

W przypadkach współspalania biomasy zaobserwowano pozytywny efekt współspalania polegający na zmniejszeniu emisji substancji szkodliwych do atmosfery. Odnotowano zmniejszenie emisji tlenków siarki, azotu oraz spadek zawartości pyłu w spalinach. Na rys. 12 przedstawiono emisję zanieczyszczeń do powietrza przy współspalaniu węgla oraz zrębków wierzby energetycznej.



Rys. 12. Względna efektywność emisyjna współspalania węgla i zrębków wierzby energetycznej w kotle OP-230 (badania własne IChPW), [6]

Fig. 12. Relative emission efficiency of co-combustion of coal and energy willow chips in OP-230 boiler (the own research of IChPW), [6]

Tabela 4. Wpływ rodzaju węglonośnego reduktora na kinetykę kompleksowej redukcji przy temperaturze 1273 K, [9]

Table 4. Effect of the type of carbon-bearing reducer on kinetics of complex reduction at 1273 K, [9]

Rodzaj reduktora	Hematyt			Koncentrat magnetytowy		
	Czas całkowitego zredukowania min	ω_{H_2} , %	ω_C , %	Czas całkowitego zredukowania min	ω_{H_2} , %	ω_C , %
węgiel drzewny	17	55,6	44,4	25	66,9	33,1
grafit	21	48,5	51,5	32	60,5	39,5
aktywowana masa organiczna	16	52,8	47,2	27	63,1	36,9

Zastosowanie biomasy niesie ze sobą szereg korzyści:

1. „zerowy” bilans emisji CO₂ – w procesie spalania biomasy do atmosfery emitowana jest taka ilość CO₂, jaką roślina przetworzyła w trakcie procesu fotosyntezy,
2. zmniejszenie emisji SO₂ – spowodowane mniejszą zawartością siarki oraz możliwością jej wiązania przez popioły ze spalania biomasy,
3. ograniczenia spalania paliw kopalnych.

Pomimo zalet wykorzystania biomasy, jest ona również przyczyną powstawania zanieczyszczeń. Produktami spalania biomasy mogą być lotne związki organiczne (LZO), jak również wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Głównymi zanieczyszczeniami powstającymi w procesie energetycznego wykorzystania biomasy są: NO_x oraz pył i jego subfrakcje PM₁₀ i PM_{2,5}. Emisja zanieczyszczeń uzależniona jest od:

- parametrów procesu spalania,
- konstrukcji agregatu metalurgicznego (pieca, kotła),
- stosunku powietrza pierwotnego i wtórnego w kotle.

W celu minimalizacji emisji zanieczyszczeń należy wykorzystywać paliwa o odpowiednich właściwościach fizykochemicznych i stabilnej jakości dostosowanych

do typu i rodzaju kotła oraz zapewnić prawidłową eksploatację instalacji spalania.

5. WNIOSKI

Energetyka konwencjonalna znacząco obciąża środowisko naturalne, a zasoby paliw kopalnych szybko maleją. W tej sytuacji rośnie zainteresowanie biomasą jako paliwem odnawialnym. Wykorzystanie biomasy jako paliwa w systemach energetycznych bez wątpienia przynosi korzyści środowiskowe: zerowy bilans emisji CO₂, zmniejszenie emisji SO₂.

W chwili obecnej współspalanie biomasy jest realizowane na skalę przemysłową w kilkunastu krajowych elektrowniach i elektrociepłowniach. Spalanym paliwem jest głównie biomasa drzewna (w postaci trocin, zrębków, pyłu) i biogaz, ale również klasyfikowane jako biomasa odpady z produkcji zwierzęcej i roślinnej (takie jak wytloki z rzepaku, wytloki z produkcji kawy zbożowej i mączka zwierzęca).

Biomasa może również znaleźć zastosowanie w procesach metalurgicznych, wymaga to jednak jeszcze szczegółowych badań w tym zakresie.

LITERATURA

1. Stecko J.: Opracowanie metody granulacji koksiku do procesu spiekania rud żelaza celem zwiększenia jego wydajności oraz obniżenia emisji gazowych, raport roczny z projektu rozwojowego R07 039 02
2. Polityka energetyczna Polski do 2030 r., Warszawa, Ministerstwo Gospodarki, 2010.
3. <http://biomasapartner.pl/oferta.html>
4. Energia ze źródeł odnawialnych w 2011 roku, Warszawa, Główny Urząd Statystyczny, 2012
5. Głodek E.: Spalanie i współspalanie biomasy, Przewodnik, Instytut Ceramiki i Materiałów budowlanych, Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska, Opole, 2010
6. 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, marzec 2006, s. 207-221
7. Babich A, Senk D. : Biomass use in the steel industry: back to the future?, Stahl und Eisen, 2013, nr 5, p. 57-67
8. Szecówka L.: Ekologiczny efekt wykorzystania biomasy w procesie współspalania, Hutnik-Wiadomości Hutnicze, 2006, nr 6, s. 294-298
9. Proydak J.S., Kamkina L.W., Kamkin W.P., Własenko W.N.: Zastosowanie odpadów technologicznych w zakładach hutnictwa żelaza w celu wytwarzania zbrylonego metalizowanego wsadu, Hutnik – Wiadomości Hutnicze, 2006, nr 7, s. 370-374