

MIGRACJA ZWIĄZKÓW CHLORU Z BIOMASY W PROCESIE SPALANIA ORAZ ICH WPŁYWU NA PROCESY KOROZYJNE I EKSPLOATACYJNE KOTŁÓW

Wojciech MOKROSZ,
MOKROSZ Sp. z o.o.,
Politechnika Śląska

Streszczenie:

W referacie przeanalizowano zjawisko migracji związków chloru z biomasy oraz ich wpływu procesy korozyjne zachodzące w kotłach w wyniku spalania biomasy o dużej zawartości chloru. Wskazano możliwości stosowania addytywów zmniejszających negatywny wpływ związków potasu, sodu i chloru na proces, tworzenia się spieków, aglomeratów w kotłach oraz ograniczających zjawisko korozji chlorowej. Dodatkowo wskazano możliwości zastosowania specjalnego addytywu na bazie kamienia wapiennego i glinokrzemianów z dodatkiem wapna palonego stanowiących produkt uboczny przetwarzania kamienia wapiennego.

WPROWADZENIE

Zainteresowanie energetyki biomasą stale wzrasta. Aktualnie prawie wszystkie rodzaje biomasy uważane są za paliwo.

W porównaniu z paliwami konwencjonalnymi takimi jak węgiel i torf, biomasa generuje szereg trudności w procesie spalania. Charakteryzuje ją różna jakość w zależności od sezonu i regionu, wysoka wilgotność, bardziej skomplikowana logistyka dostaw, trudności związane z podawaniem paliwa.

Powszechnymi technologiami przemysłowego przetwarzania (spalania) biomasy są: spalanie w kotłach rusztowych, spalanie w kotłach fluidalnym ze złożem stacjonarnym pęcherzykowym (BFB), fluidalnych ze złożem cyrkulacyjnym (CFB), oraz współspalanie w kotłach na paliwa kopalne.

W kotłach, przetwarzających biomasę często występują niekorzystne zjawiska: formowania się osadów, powstawania spieków na powierzchniach wymiany ciepła, tworzenie żużla, destabilizacja złoża oraz korozja przegrzewacza.

Głównymi czynnikami powodującymi utrudnienia są zawartość części mineralnych w biomacie (skład popiołu) w szczególności zawartość siarki i chloru.

Na podstawie zawartości części mineralnych (składu popiołu), biomasę podzielono na trzy grupy (kategorie) CEN/TS 14961 [1] wykazujące znaczne różnice w procesie jej spalania: biomasa z drewna (grupa I), biomasa z roślin (grupa II), biomasa z owoców (grupa III).

WPŁYWU SKŁADU POPIOŁU NA PROCES INKRUSTACJI POWIERZCHNI WYMIANY CIEPŁA I DESTABILIZACJI ZŁOŻA W KOTŁACH FLUIDALNYCH

Z punktu widzenia procesu spalania, biomasa może być dodatkowo podzielona na trzy grupy ze względu na skład popiołu:

1. Biomasa zawierająca popiół bogaty w K i Ca, ubogi w Si.
2. Biomasa zawierająca popiół bogaty w Si, ubogi w Ca i K.

3. Biomasa zawierająca popiół bogaty w Ca, K i P.

Większość paliw drewnianych należy do grupy pierwszej.

Łupiny ryżu, bagassa (wytłoki trzciny cukrowej) albo zbierana wiosną mozga trzcinowata są przykładami biomasy należącej do drugiej grupy.

Nasiona słonecznika i makuch rzepakowy są paliwami należącymi do trzeciej grupy.

Biomasa zawierająca popiół o bogatej zawartości wapnia i potasu, ubogi w krzemionkę

Biomasa z drewna posiada niską zawartość azotu 0,3÷0,7% (w stanie suchym), zawartość siarki kształtuje się na poziomie 0,03÷0,05% (w stanie suchym) a zawartość popiołu w zakresie 0,1÷6,0% (w stanie suchym), wartości te są porównywalne do wielu paliw kopalnych. Wilgotność tych paliw jest często wysoka, sięgająca do 50÷80%, zmniejszając tym samym ich wartość opałową paliwa.

Popiół z biomasy z drewna jest zwykle bogaty w wapń i potas. Zawartość CaO w popiele z drewna i kory zawiera się w zakresie 30÷50%. Koncentracja K₂O wynosi do 15% w popiele, przy czym maksymalna wartość może być jeszcze wyższa. Podobnie MgO jest jednym z głównych składników zawierającym się w zakresie: 4÷10% w popiele. Zawartość sodu jest przeważnie niska, Na₂O jest najczęściej poniżej 3%.

Skład popiołu biomasy jest zależny od gatunku i części rośliny np.: pień, kora, gałęzie, wierzchołki i igły mają inny skład popiołu. Przystawanie składników pokarmowych, jakość gleby, nawozy i warunki pogodowe posiadają także istotny wpływ na skład popiołu.

Popiół ze spalania biomasy w stosunku do popiołu ze spalania paliw kopalnych jest bardzo drobny, stanowią go w większości cząsteczki o wielkości kilku µm. Zawarte w popiele związki wapnia i potasu łatwo osadzają się na powierzchniach wymiany ciepła, tworząc osady. Przykładowo na powierzchniach przegrzewaczy, tworzy się osad który w głównej mierze składa się z: CaO, CaSO₄ i K₂SO₄. Osad ten utwardza się pod wpływem temperatury powyżej 500°C zwiększając opory przenikania ciepła.

W sekcji ekonomizera temperatura spalin jest zwykle niższa, poniżej 500°C i osady pozostają na ogół sypkie i łatwe do usunięcia przez zdmuchiwalne sadzy.

Siarczan magnezowy (MgSO₄) jest nietrwały w strefie spalania i nie bierze aktywnego udziału w tworzeniu się osadów.

Związki chloru zawarte w biomacie dodatkowo zwiększają zanieczyszczenie powierzchni wymiany ciepła i znacznie zwiększają ryzyko wysokotemperaturowej korozji w przegrzewaczu. Zawartość chloru w pniach drzew jest niska, 0,01÷0,02% w suchym drzewie. W korze zawartość chloru jest trochę wyższa, 0,02÷0,03. W pozostałościach leśnych (gałęzie, wierzchołki drzew) i pędach z lasu odroślowego jak wierzba, zawartość chloru wynosi 0,02÷0,03% i jest na tym samym poziomie jak dla kory.

Podczas spalania w złożu fluidalnym potas i wapń zawarty w popiele z

biomasy może reagować z dwutlenkiem krzemu (SiO_2) ze złoża piaskowego już w temperaturze pracy kotła $700\div 900^\circ\text{C}$ z wytworzeniem warstwy krzemianów potasu i wapnia na cząstkach złoża. Z czasem warstwa ta staje się coraz grubsza a rozmiar cząstek wzrasta. Lepkość związana z obecnością na powierzchni warstwy krzemianów, powoduje iż cząsteczki złoża mogą podlegać aglomeracji tworząc jeszcze większe rozmiary cząstek. Podczas nieustalanej pracy kotła lub też przypadkowych skokach mocy (wysokie temperatury), całe złożo może ulegać spiekaniu. Aglomeracja złoża może być jednak kontrolowana przez utrzymywanie odpowiedniej zasadowości złoża, poprzez regularne wygarnianie popiołu i dostarczanie świeżego piasku do złoża.

Chemiczne oddziaływanie pomiędzy popiołem z paliwa a złożem piaskowym jest dosyć skomplikowane dlatego przeważnie użyteczne jest zminimalizowanie zawartości kwarcu w uzupełnianym piasku.

Temperatura topnienia dla popiołów w zależności od rodzaju paliwa drzewnego różni się w szerokim zakresie który koreluje ze zmianami w składzie popiołu. Ogólnie rzecz biorąc, im wyższa zasadowość i zawartość chloru w paliwie, tym niższa temperatura początkowa spiekania i deformacji.

Popiół drzewny zaczyna formować aglomeraty oraz spieki w warunkach spalania pomiędzy $900\div 1000^\circ\text{C}$. Popioły z węgla i torfu w tych temperaturach nie stwarzają podobnych problemów, nawet jeśli temperatura topnienia jest na tym samym poziomie co biomasy. Węgiel lub torf jest obecnie często współspalany z biomasą w kotłach wielopaliwowych.

Popiół drzewny jest na ogół znacznie bardziej reaktywny niż popiół z paliw kopalnych. Niższa reaktywność popiołów z węgla i torfu wynika z ich składu morfologicznego, głównie zawartości kwarcu, i różnych minerałów na bazie krzemu, jak glinokrzemiany, krzemiany wapnia i metali alkalicznych oraz tlenki żelaza. W popiołach z paliw kopalnych wapń i metale alkaliczne występują w postaci niereaktywnych związków i są one dość obojętne na warunki spalania fluidalnego.

Spalanie biomasy z drewna jako paliwa jest trudniejsze w porównaniu z węglem i torfem, technologia spalania drewna jest obecnie powszechnie stosowana ze względu na ciągły rozwój nowych kotłów i materiałów oraz sprzyjające temu procesowi regulacje prawne.

W przypadku gdy biomasa z drewna spalana jest w wysoko sprawnych kotłach w wysokiej temperaturze i przy wysokich parametrach pary, negatywne właściwości biomasy są łatwo zauważalne. Obserwowana są zarastanie kotła, tworzenie się osadów i wzmożona korozja wysokotemperaturowa.

Podczas spalania biomasy drzewnej ważne jest aby oprócz składu popiołu znać także jego reaktywność. Biomasa jest często współspalana z innymi paliwami. Ważne jest również by zrozumieć wzajemne oddziaływania popiołów i reakcje pomiędzy składnikami zawartymi w popiele i spalinach.

Świeża biomasa drzewna jest powszechnie współspalana w kotłach o tradycyjnej konstrukcji, tj. podobnej do kotłów przeznaczonych dla paliw kopalnych.

Biomasa z popiołem bogatym w krzemionkę, ubogim w wapń i potas

Paliwa z grupy 2 są bardzo zróżnicowane pod względem składu chemicznego i właściwości spalania. Większość paliw w tej grupie należy do roślin jednorocznych lub rolnych biopaliw (tzw. biomasa agro). Niektóre z nich, jak żdźbła zbóż mają również stosunkowo dużą zawartość potasu (K) i chloru (Cl). Łupiny ryżu i bagassa mają bardzo dużą zawartość SiO₂ w popiele

Skład popiołu z biomasy jest silnie uzależniony od gatunku i części roślin. Dostępność składników odżywczych, jakość gleby, nawozy i warunki pogodowe mają znaczący wpływ na zawartość potasu, sodu, chloru i fosforu w popiele z agro-biomasy.

W słomie zawartość potasu, jak również zdolność do ługowania sodu (i potasu) koreluje z zawartością chloru i możliwością jego ługowania. Ta właściwość może być wykorzystana w celu zmniejszenia alkaliczności i zawartości chloru agro-biomasy podczas zbiorów i przechowywania. W deszczowe lata zawartość chloru w agro-biomasy np. słomie jest niższa niż w latach suchych ponieważ rozpuszczalne w wodzie chlorki są częściowo wymyte przez deszcz.

Czas zbioru jest ważny dla roślin wieloletnich; np. zbiory suchej masy trzcinowatej wiosną w krajach północnych decydują o niskiej zawartości chloru i potasu w stosunku do zbiorów jesienią. Z punktu widzenia spalania, właściwości popiołu ulegają znacznej poprawie.

Słoma zbóż ma około 5-10% popiołu. Głównym składnikiem popiołu jest SiO₂ jednakże jego zawartość jest silnie zmienna. Pozostałe składniki popiołu to: K₂O 5÷30%, CaO 4÷14%. Sporadycznie, także zawartości Na₂O i P₂O₅ są dość wysokie, odpowiednio do 8÷10%.

Zawartość chloru w słomach jest wysoka w porównaniu do zawartości chloru w drewnie i wynosi do 2% (np. w suchej słomie z pszenicy). Zawartość chloru w łupinach ryżu jest relatywnie niska, często poniżej 0,1%, jednak w słomie ryżowej może już być wysoka nawet do 0,7%.

Wyzwanie stanowią skłonności obniżania temperatury topnienia popiołu ze słomy zbóż. Temperatura spiekania mieści się w zakresie 700÷900°C, a temperatura mięknięcia popiołu wynosi poniżej 1000°C. Pełne topnienie zachodzi często poniżej 1200°C.

Z doświadczenia, słoma znana jest jako reaktywne i trudne paliwo charakteryzujące się skłonnościami do zanieczyszczania powierzchni wymiany ciepła, wzmożonymi właściwościami korozyjnymi oraz skłonnościami do tworzenia żużli.

Spalanie słomy w dużych kotłach przemysłowych jest trudne, jednakże możliwe jeżeli słoma jest współpalana w małych udziałach z paliwami takimi jak węgiel.

Biomasa z popiołem bogatym w Ca, K i P

Popiół z łądyg słonecznika lub makuchu rzepakowego z procesów produkcji olejów jadalnych i biopaliw jest przykładem trzeciego rodzaju popiołu z agro biomasy,

zawierającego jako główne składniki K_2O 20÷30%, CaO 5÷15 i P_2O_5 15÷45%

Dostępność składników odżywczych, jakość gleby i nawozów mają znaczący wpływ na zawartość potasu, sodu i fosforu również w popiele biomasy tej grupy.

Także ta agro-biomasa zawiera chlor zwiększający ryzyko powstawania chlorowej korozji przegrzewaczy wywołanej wysoką temperaturą.

Temperatura topnienia popiołu jest w takim samym zakresie jak słomy. Spiekanie może rozpocząć się w około 700 °C, a popiół jest całkowicie stopiony poniżej 1200 °C.

Pozostałości słonecznika jak i makucha rzepakowego są głównie stosowane jako pożywienie dla bydła i nie są w dużych ilościach wykorzystywane jako paliwo. Jednakże, jeżeli zwiększona zostanie produkcja biopaliw z tych roślin, wzrosnąć może także wykorzystanie pozostałości z ich produkcji.

Według jak dotąd dość ograniczonych doświadczeń ze spalaniem tego rodzaju paliw, wynika iż powodują one duże osady [2], ale mogą być współspalane z węglem w umiarkowanych ilościach w zwykłych wysokosprawnych kotłach CFB [3].

PROCESY KOROZYJNE W KOTŁACH W PRZYPADKU SPALANIA BIOMASY O DUŻEJ ZAWARTOŚCI CHLORU

Korozyjne działanie składników spalin

Związki siarki

Związki siarki w paliwach ulegają podczas spalania utlenieniu głównie do SO_2 , SO_3 występuje tylko w niewielkim stężeniu (na poziomie około 35 ppm). Dodatkowo w warunkach niedoboru tlenu może pojawić się także siarkowodór H_2S (w ilości 0,1÷0,15%). Dodatkowo na stal działają korozyjnie: siarka (S), piryt (FeS_2) oraz siarczek żelaza (FeS). Najważniejsza jest jednak korozja siarczanowa, będąca rezultatem obecności w osadach siarczanów potasu i sodu [4].

Związki chloru

Chlor (Cl_2) jest szczególnie korozyjny względem stali w wysokiej temperaturze. Powoduje tzw. aktywne utlenianie metalu niszczące ochronną warstwę tlenków. Źródłem chloru molekularnego (Cl_2) przy powierzchni metalu może być obecny w spalinach chlorowodór (HCl) oraz występujące w osadach chlorki metali alkalicznych (K i Na).

Związki metali alkalicznych (K, Na)

Obecne w substancji mineralnej paliwa (głównie w węglach kamiennych, w mniejszym stopniu w węglach brunatnych) i w wielu gatunkach biomasy metale alkaliczne, potas (K) i sód (Na), pełnią ważną rolę w mechanizmach korozji wysokotemperaturowej. Ich działanie zależy jednak nie tylko od ich udziału w paliwie, ale także od tego, jak łatwo są uwalniane ze związków w których występują, podczas spalania.

Wpływ warunków spalania

W atmosferze utleniającej występuje ochronne działanie tlenków metali, natomiast w atmosferze redukcyjnej następuje intensyfikacja procesu korozji.

We współczesnych kotłach w dużej części paleniska panuje atmosfera

redukcyjna, wytwarzana w celu ograniczenia emisji NO_x . Objawia się ona zmniejszonym udziałem tlenu ($\text{O}_2 < 1\%$) i dużym udziałem tlenku węgla ($\text{CO} > 2\%$) w spalinach. Czynniki sprzyjającymi korozji są także: duże obciążenie cieplne ścian paleniska oraz zużłowanie. Groźne jest bezpośrednie oddziaływanie płomienia na rury parownika, powoduje ono:

- lokalne obniżenie koncentracji tlenu i zwiększenie koncentracji CO , H_2S i SO_3 ,
- bezpośrednio oddziaływanie pirytu na rury parownika,
- lokalne, gwałtowne zmiany temperatury.

Materiały konstrukcyjne

Tempo korozji wysokotemperaturowej zasadniczo zależy od zastosowanego materiału konstrukcyjnego. Dodatki stopowe, jak: chrom, nikiel, glin i krzem poprawiają odporność na korozję. Zwłaszcza chrom, ponieważ umożliwia wytworzenie warstwy ochronnej tlenku Cr_2O_3 . Stosowane powszechnie niskostopowe stale ferrytyczne o niewielkiej zawartości chromu (Cr poniżej 2%) są mało odporne na korozję. Lepszą odporność mają wysokostopowe stale martenzytyczne ($\text{Cr} > 9,12\%$), a zwłaszcza stale austenityczne ($\text{Cr} > 15,27\%$, $\text{Ni} > 25\%$) są one odporne na działanie korozji siarkowej i chlorowej.

Dodatkowo odporność stali na działanie korozji wysokotemperaturowej można znacznie poprawić przez zastosowanie powłok ochronnych, wykonanych przede wszystkim ze stopów chromu i niklu.

Mechanizmy korozji wysokotemperaturowej

- siarczanowo-siarkowy,
- chlorkowy.

Korozja siarczanowo-siarkowa

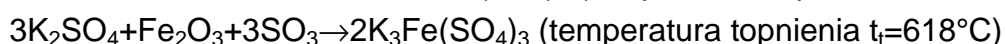
Podczas normalnej pracy kotła powierzchnię metalu szczelnie pokrywa ochronna warstwa tlenków Fe_3O_4 (magnetytu) i Fe_2O_3 (hematytu). Dodatkowo zwykle warstwę tlenków pokrywa warstwa osadów popiołowych.

W kotłach spalających paliwa stałe korozja wysokotemperaturowa związana jest z osadami na powierzchniach rur, a kryterium wysokiego tempa korozji jest związane z upłynnianiem osadu. Stopiona faza tworzy agresywny chemicznie elektrolit.

Korozja siarczanowa ma związek z występowaniem w substancji mineralnej metali alkalicznych potasu i sodu, które z siarką tworzą w palenisku siarczany Na_2SO_4 i K_2SO_4 kondensujące na powierzchni rur. Nie są one bezpośrednio korozyjne ze względu na wysoką temperaturę topnienia (Na_2SO_4 - $t_f=884^\circ\text{C}$ i K_2SO_4 - $t_f=1069^\circ\text{C}$), niemniej jednak w obecności SO_3 w pobliżu powierzchni rur powstają pirosiarczany:



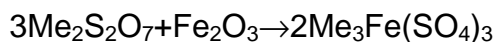
oraz trójsiarczany: sodowo- i potasowo-żelazowy o niższej temperaturze topnienia:



Tlenek żelaza Fe_2O_3 w powyższych reakcjach pochodzi z popiołu, ale może

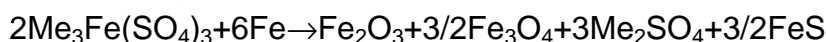
także pochodzić z warstwy ochronnej stali.

Istota korozyjnego oddziaływania pirosiarczanów i trójsiarczanów polega na tym, że ze względu na niską temperaturę topnienia mogą one występować na powierzchni w stanie ciekłym. Pirosiarczany są agresywne w stosunku do metalu, ale ich korozyjne działanie polega także na niszczeniu ochronnej warstwy tlenków rur parownika wg ogólnej reakcji:



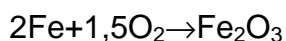
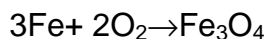
gdzie: (Me = K, Na)

Trójsiarczany, których obecność stwierdzono w osadach, mogą bezpośrednio atakować metal wg reakcji:



gdzie: (Me = K, Na)

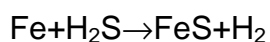
lub, mając zdolność rozpuszczania tlenków żelaza, udostępniać (odsłaniać) powierzchnię metalu na której mogą przebiegać procesy jego utleniania wg reakcji:



Ze względu na niższy zakres temperatur topnienia pirosiarczany są przyczyną korozji parownika, a trójsiarczany występują zwykle na powierzchniach przegrzewacza w postaci osadu.

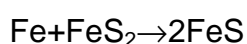
Kluczowym parametrem w tym mechanizmie jest stężenie SO_3 w spalinach, (zwykle ~35 ppm), niemniej jednak na powierzchni rur jego stężenie może być o kilka rzędów większe. Prawdopodobnymi przyczynami obecności SO_3 przy powierzchni mogą być: topnienie zewnętrznej warstwy osadu z wydzielaniem SO_3 oraz katalityczne utlenianie SO_2 do SO_3 z udziałem Fe_2O_3 jako katalizatora.

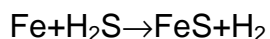
Dodatkowo znanych jest wiele przykładów przyspieszenia korozji wysokotemperaturowej w wyniku stopniowania powietrza w kotle pyłowym celem ograniczenia emisji NO_x . Mechanizm tego przyspieszenia nie jest jednak całkiem znany. Przypuszcza się, że w atmosferze redukcyjnej po zniszczeniu warstwy tlenków na powierzchni rury w wyniku działania korozji siarczanowej, metal zamiast reagować z tlenem, reaguje intensywniej z H_2S , którego stężenie wzrasta w warunkach redukujących:



Podobnie w warunkach spalania niskoemisyjnego stwierdzono także intensyfikację korozji przegrzewaczy, która normalnie jest łączona z trójsiarczanami. Przypuszcza się, że może ona być wywołana powierzchniowym nawęgleniem metalu rur częściami palnymi w popiele, których zwiększenie udziału jest wynikiem spalania z niedomiarem powietrza.

Kontakt płomienia z ścianami kotła powoduje zużłowanie i osadzanie się niespalonych cząstek węgla na powierzchni ekranów. Największym zagrożeniem jest, będący przyczyną korozji siarkowej, piryt FeS_2 oraz uwalniany w atmosferze redukcyjnej siarkowodor H_2S , które mogą bezpośrednio reagować z żelazem wg reakcji:





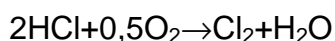
Warstwa siarczku żelazowego FeS na powierzchni metalu nie ma charakteru ochronnego, ponieważ tworzy zgorzelinę umożliwiającą dyfuzję jonów metali. Efektem jest siarkowa korozja międzykrystaliczna i wżerowa [5].

Zasadnicze znaczenie dla korozji siarkowej ma obecność tlenu: w atmosferze redukcyjnej jej szybkość jest kilkukrotnie większa niż w atmosferze utleniającej. Odporność rur na korozję siarkową znacznie poprawia stosowanie stali z dodatkami chromu i niklu.

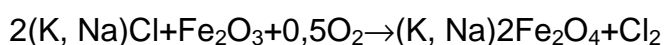
Korozja chlorkowa

W obecności HCl w spalinach lub chlorków w osadach utlenianie żelaza i stali ulega silnemu przyspieszeniu za przyczyną mechanizmu aktywnego utleniania (w atmosferze utleniającej).

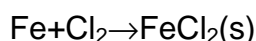
Mechanizm aktywnego utleniania związany jest z występowaniem molekularnego chloru (Cl₂), który może być wynikiem utleniania HCl (reakcja Deacona),



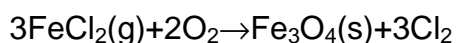
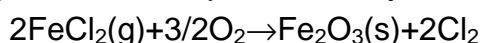
W wysokiej temperaturze równowaga tej reakcji przesunięta jest na lewą stronę (dużo HCl i mało Cl₂), ale na skutek katalitycznego działania tlenków zawartych w osadzie (proces Weltona) równowaga przesuwa się ku stronie prawej. Źródłem Cl₂ mogą być dodatkowo reakcje kondensujących na rurach chlorków K i Na z tlenkami żelaza w osadzie:



W obu reakcjach niezbędny jest tlen. Chlor dyfunduje przez osady do metalu i reaguje z nim wg reakcji:



Powstające na powierzchni metalu chlorki mają duże ciśnienie par w temperaturze 500°C, co powoduje, że przechodzą do fazy gazowej oraz dyfundując przez ochronną warstwę magnetytu uszkadzają ją. Na drodze napotykać obszar bogaty w tlen, w którym chlorki są utleniane wg reakcji:



odtworząc warstwę tlenku żelaza przy powierzchni rur, która jednak nie ma już właściwości ochronnych, z uwagi na jej porowatość. Uwolniony w tej reakcji cząsteczkowy chlor dyfunduje z powrotem przez warstwę tlenków do metalu.

Korozja chlorkowa ulega intensyfikacji, gdy na powierzchni metalu znajdują się osady zawierające chlorki potasu i sodu, jest ona szczególnie intensywna jeżeli występują one w fazie ciekłej. Co prawda temperatura topnienia chlorków K i Na jest wysoka, ale ich eutektyki z chlorkami innych metali mają znacznie niższą temperaturę topnienia. W związku z czym w kotłach, w których spala się odpady zawierające chlor, alkalia i metale ciężkie, zagrożenie korozją występuje już w temperaturze 250 °C. Trzeba jednak zaznaczyć, że chlorki K i Na intensyfikują korozję także, kiedy występują na powierzchni metalu w stanie stałym.

Wpływ obecności siarki na obniżenie procesu korozji chlorkowej

W obecności związków siarki, chlorki ulegają także konwersji do siarczanów (K_2SO_4 i Na_2SO_4) wg reakcji:



W temperaturze ok. 500°C siarczany są jeszcze stabilne, więc mniej korozyjne od chlorków, natomiast wyzwalany w reakcji jw. chlor Cl_2 powstaje na powierzchni osadu i dyfunduje do spalin, a tylko niewielka jego część wnika do osadu [6]. Wymiana jonu chlorkowego zachodzi o rząd szybciej z udziałem SO_3 , niż z udziałem SO_2 , dlatego kluczowa jest katalizowana przez żelazo reakcja utleniania SO_2 do SO_3 .

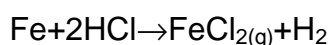
Reasumując ograniczające korozję chlorkową działanie siarki polega na zastąpieniu w osadach chlorków KCl i $NaCl$ bardziej stabilnymi siarczanami.

Przyjmuje się, że przy stosunku molowym $S/Cl > 2,2$ korozja chlorowa przestaje być groźna [7], jednak nie we wszystkich układach spalania mechanizm ten się sprawdza [8].

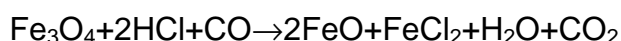
Wpływ atmosfery na proces korozji chlorkowej

Ostatnie doświadczenia ze współspalaniem węgla z odpadami i biomasą pokazały jednak, że korozja chlorowa jest szczególnie groźna w warunkach redukujących, szczególnie jeżeli występują cyklicznie warunki utleniająco-redukcyjne.

W warunkach utleniających chlor występuje w spalinach głównie w postaci chlorowodoru (HCl), którego bezpośrednie działanie korozyjne opisuje poniższa reakcja:



Bardziej agresywne jest działanie chloru molekularnego Cl_2 . W warunkach redukcyjnych, chlorowódz rozkłada się, a uwolniony Cl_2 atakuje metal zgodnie z przedstawionym mechanizmem aktywnego utleniania. Zauważono, że intensywnej korozji chlorkowej towarzyszy CO . Reakcje sumaryczne rozkładu HCl z udziałem CO i ataku na warstwę ochronną tlenków można zapisać następująco:



Korozja towarzysząca spalaniu biomasy

Stwarzającym zagrożenie korozyjne składnikiem biomasy jest potas i sól. Jeżeli w biomacie (trawa, słoma) jest także chlor, to uwalniany podczas spalania potas występuje w spalinach w postaci par chlorku. Kondensujący na rurach KCl stanowi groźny prekursor korozji chlorkowej.

Sposoby ograniczania korozji wysokotemperaturowej

Korozję wysokotemperaturową w kotłach można ograniczyć poprzez:

- zapewnienie utleniającej atmosfery przy powierzchniach ogrzewalnych przez zwiększenie współczynnika nadmiaru powietrza,
- zmianę rozpyłu powietrza w palenisku,
- ograniczenie temperatury pary do około 537°C
- stosowanie powłok ochronnych na rurach
- wprowadzenie do spalin dodatków (np. siarczanu amonu w przypadku korozji chlorkowej).

ANALIZA MOŻLIWOŚCI STOSOWANIA ADDYTYWÓW ZMNIEJSZAJĄCYCH NEGATYWE SKUTKI SPALANIA BIOMASY

Kamień wapienny

Podstawowym addytywem stosowanym w procesie spalania jest kamień wapienny. Rolę kamienia wapiennego można podsumować następująco:

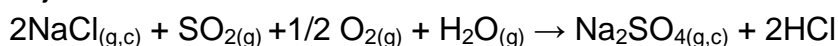
W kotle następuje jego dekarbonizacja z wytworzeniem tlenku wapnia o odpowiednio rozwiniętej powierzchni właściwej. Tlenek wapnia reaguje z kwaśnymi produktami spalania głównie z chlorowodorem oraz dwutlenkiem siarki. W reakcji ze związkami fosforu tlenek wapnia reaguje z wytworzeniem fosforanu wapnia o wysokiej temperaturze topnienia zamiast topliwego w niskich temperaturach fosforanu potasu. Dodatkowo pokrycie cząstek aktywnych krzemianów, zapobiega reakcji pomiędzy fosforanem potasu (wapnia) a krzemionką pochodzącą z piasku fluidyzacyjnego, które w połączeniu ze sobą mogą tworzyć krzemian potasu (wapnia) o niskiej temperaturze topnienia, co jest szczególnie istotne dla warunków spalania w złożu fluidalnym.

Kamień wapienny jest addytywem bezwzględnie stosowanym w procesie spalania biomasy utrzymanie alkalicznego charakteru złoża jest nadrzędnym kryterium jego stosowania. Stosowany jest w ilości zapewniającej redukcję całego strumienia chlorowodoru, który może migrować z biomasy do spalin, ewentualną redukcję dwutlenku siarki, wymianę jonów potasu i sodu w reakcji z fosforanami oraz zapewnić tzw pudrowanie lepkich części złoża wchodzących w reakcje z dwutlenkiem krzemu z wytworzeniem krzemianów.

Siarczan amonu

Uzupełniającym addytywem stosowanym w procesie spalania biomasy może być siarczan amonowy $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

1. W kotle następuje jego rozkład na gazowy amoniak i trójtlenek siarki i wodę.
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4(\text{aq})} \rightarrow 2\text{NH}_{3(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} + \text{SO}_{3(\text{g})}$
2. Trójtlenek siarki reaguje z chlorkami do siarczanów z wydzieleniem chlorowodoru usuwanego później w wyniku reakcji z tlenkiem wapnia.
 $2\text{KCl}_{(\text{g})} + \text{SO}_{3(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$
3. Amoniak może reagować z tlenkami azotu (technologia SNCR) do azotu i wody.
 $4\text{NH}_{3(\text{g})} + 4\text{NO}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
4. Proces wymiany jonu chlorkowego na siarczanowy może również przebiegać wg reakcji:



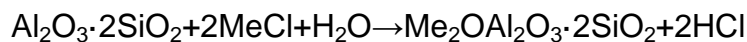
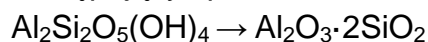
W fazie gazowej, Reakcje (2) i (4) przebiegają w szybszym tempie niż w fazie skondensowanej.

Kaoliny

Minerały na bazie glinokrzemianów stanowią grupę addytywów eliminujących pierwiastki alkaliczne potas i sód. Są one szczególnie wskazana w procesie spalania biomasy o dużej zawartości chloru i krzemionki. Mineralny kaolin jest jednym z najbardziej efektywnych spośród addytywów, ponieważ tworzy związki z alkaliarni

których temperatura topnienia wynosi około 1600°C i jest znacznie wyższa niż temperatury spalania w kotłach fluidalnych.

Reakcje w fazie gazowej z chlorkami metali alkalicznych MeCl przebiegają w następujący sposób:



gdzie: Me to odpowiednio sód lub potas.

Addytyw stanowiący naturalną mieszaninę kamienia wapiennego i glin

Addytyw ten składa się w około 70% z rozdrobnionego CaCO₃ - pozostała część to materiały ilaste oraz krzemowe, które mogły by zastąpić kaolin w przypadku biomas z tendencjami do tworzenia osadów. Aktualnie wilgotność tego materiału to średnio około 20%.

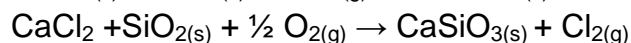
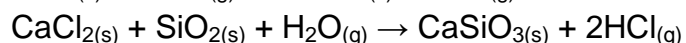
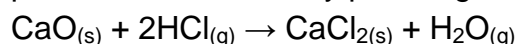
Materiał ten należałoby zmieszać z wapnem palonym i zgranulować do odpowiedniej granulacji.

Stosowny byłby zamiast kamienia wapiennego spełniając jednocześnie funkcję kamienia i addytywu glinokrzemianowego.

Inne addytywy

Opisane wyżej addytywy nie wyczerpują długiej listy możliwych do zastosowania minerałów na bazie glinokrzemianów, związków siarki oraz amonu, które będą uczestniczyły w wymianie jonu chlorkowego związanego z metalami alkalicznymi sodem i potasem.

Należy z całą mocą podkreślić że stosowanie addytywów i skuteczna wymiana jonu chlorkowego z wytworzeniem chlorowodoru może prowadzić do powstania dużej ilości chlorku wapniowego, który reagując z krzemionką do krzemianu wapnia o niskiej temperaturze topnienia może doprowadzić do destabilizacji złoża. Poniżej przedstawiono możliwy przebieg reakcji



Należy pamiętać, że stosowanie addytywów musi być połączone z racjonalnym doбором paliwa. Procesy usuwania związków chloru i krzemu powinny odbywać się przed podaniem paliwa do spalania nie zaś, w procesie spalania gdzie

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Podsumowanie

W opracowaniu przeanalizowano zjawiska migracji związków chloru z biomasy oraz ich wpływu na: procesy korozyjne zachodzące w kotłach w trakcie spalania biomasy o dużej zawartości chloru. Omówiono możliwości stosowania addytywów zmniejszających negatywny wpływ związków chloru na proces tworzenia się spieków, aglomeratów w kotłach oraz ograniczających zjawisko korozji chlorowej.

Dodatkowo przeanalizowano możliwość spreparowania addytywu na bazie kamienia wapiennego i glinokrzemianów stanowiący trudny do zagospodarowania produkt przetwarzania mączki kamienia wapiennego.

Wnioski

Podczas spalania w złożu fluidalnym potas i wapń zawarty w popiele z biomasy może reagować z kwarcem (SiO_2) ze złoża piaskowego w temperaturze 700-900 °C tworząc warstwę krzemianów odpowiednio potasowego i/lub wapniowego na cząstkach złoża. Z czasem warstwa ta staje się coraz grubsza a rozmiar cząstek wzrasta. Wzrastająca lepkość warstwy związana obecnością krzemianów powoduje iż cząsteczki złoża mogą podlegać aglomeracji tworząc jeszcze większe rozmiary cząstek. Podczas nieustalanej pracy kotła lub też okazjonalnych skokach mocy do wysokich temperatur, całe złożo może ulegać spiekaniu.

Działania zmierzające do przeciwdziałania negatywnym skutkom spalania biomasy w kotłach powinny być rozpatrywane w zależności od rodzaju spalanej biomasy. W przypadku biomasy agro godnym uwagi jest zaproponowany addytyw na wapniowo glinokrzemianowych bazie odpadu z produkcji mączek lub inne addytywy (np. siarczan amonu, gliny kaolinowe itp.).

Przeciwdziałanie omówionym w pracy niekorzystnym zjawiskom powinno obejmować działania związane z odpowiednim doбором spalanych gatunków biomasy oraz jej przygotowaniem w sposób umożliwiający ograniczenie niekorzystnych składników popiołu do procesu spalania w kotle

Literatura

- [1] CEN/TS 14961, Solid biofuels – Fuel specifications and classes.
- [2] Nevalainen H. et al; Deposits and emissions during the co-combustion of biodiesel residue with coal and biomass in a CFB pilot. Circulating Fluidized Bed Technology IX, May 13-16, 2008. Hamburg, Germany. Proceedings.p.863 – 868.
- [3] Derda, P. et al; Fate of alkali metals during cocombustion of biodiesel residues with coal in a semi-industrial CFB boiler. Circulating Fluidized Bed Technology IX, May 13-16, 2008. Hamburg, Germany. Proceedings. p 857–862.
- [4] Pronobis M., Modernizacja kotłów energetycznych, WNT, Warszawa 2002.
- [5] Mrowec S., Weber T., Korozja gazowa metali, Wyd. „Śląsk”, Katowice 1975.
- [6] Grabke H.J., Reese E., Spiegel M., The effect of chlorides, hydrogen chloride, and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits, Corrosion Science, Vol. 37, 1995.
- [7] Bryers R.W., Factors critically affecting fireside deposits in steam generators, Impact of Mineral Impurities in Solid Fuel Combustion (eds. R.P. Gupta, T.F. Wall, L. Baxter), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York 1999.
- [8] Aho M., Ferrer E., Importance of coal ash composition in protecting the boiler against chlorine deposition during combustion of chlorine-rich biomass, Fuel Vol. 84, 2005.