

ANALIZA CZYNNIKÓW DETERMINUJĄCYCH WARTOŚĆ NAJWYŻSZEGO DOPUSZCZALNEGO STĘŻENIA BORU W ŚCIEKACH POCHODZĄCYCH Z ODSIARCZANIA SPALIN

Eugeniusz SZCZEPANEK, Marta CZEKAJ
EDF Polska CUW Sp. z o. o., ul. Nowy Świat 19, 00-029 Warszawa
eugeniusz.szczepanek@edf.pl, marta.czekaj@edf.pl

STRESZCZENIE

Zgodnie z obowiązującym Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, najwyższe dopuszczalne stężenie boru w ściekach pochodzących z instalacji mokrego odsiarczania spalin wyznaczane jest indywidualnie dla dużych jednostek energetycznego spalania przez organ właściwy do wydawania pozwoleń zintegrowanych. W niniejszej pracy zaproponowano w jaki sposób określić dwa podstawowe czynniki wpływające na tę wartość: maksymalną krótko- i długookresową zawartość boru w paliwie oraz współczynnik przejścia boru z paliwa do spalin. Na potrzeby obliczeń przyjęto paliwo o składzie: 75% węgiel kamienny i 25% biomasa. Dodatkowo przeprowadzono analizę zawartości boru w 4 rodzajach węgla i w 5 gatunkach biomasy.

1. Wprowadzenie

Bor (B) jest jednym z pierwiastków śladowych wchodzących w skład węgla i biomasy. Podczas spalania węgla pierwiastek ten jest uwalniany do spalin. Skuteczność jego usuwania wraz z procesem odpylania i odsiarczania spalin jest wysoka, a emisja do powietrza atmosferycznego niska. B przechodzi do ubocznych produktów spalania (UPS) oraz produktów i ścieków przemysłowych z instalacji mokrego odsiarczania spalin (IMOS).

Zgodnie z obowiązującym Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego [1] najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) boru (B) nie zostało ustalone dla ścieków pochodzących z instalacji oczyszczania spalin metodą mokrą wapienną (IMOS). NDS dla B wyznaczany jest indywidualnie dla dużych jednostek energetycznego spalania przez organ właściwy do wydawania pozwoleń zintegrowanych.

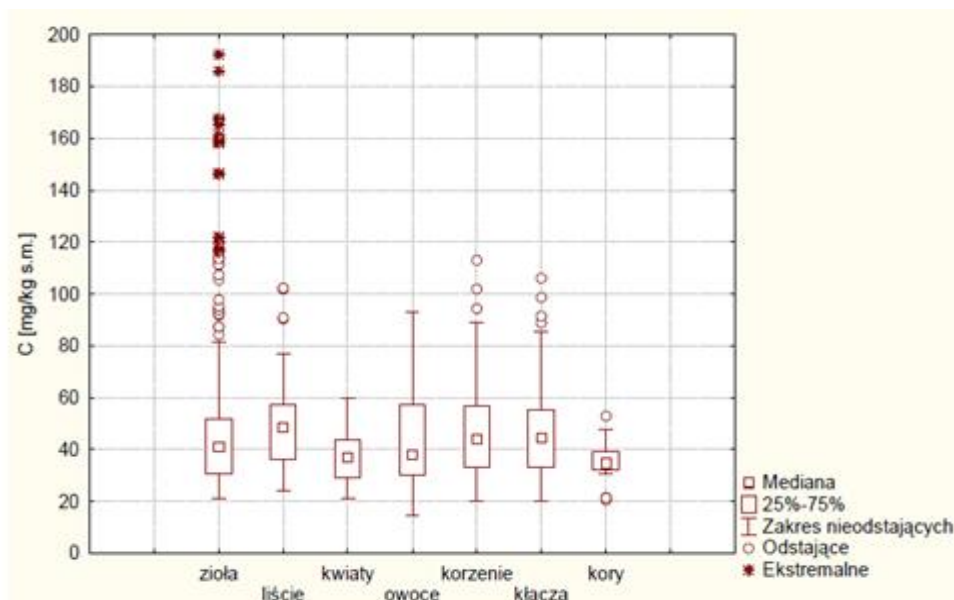
Stężenie B w ściekach z IMOS zależy przede wszystkim od zawartości B w paliwach. Z doniesień literaturowych [2] wynika, że ogólna zawartość B w węglu kamiennym pochodzącym z różnych stron świata waha się w granicach 2-200 mg/kg. W Polsce, jak do tej pory, przeprowadzono dwie przekrojowe prace na temat zawartości B w węglu krajowym [3, 4]. Zgodnie z tymi opracowaniami zawartość B w polskich węglach energetycznych jest niższa i może się wahać się w granicach 8-50 mg/kg, a w wyjątkowych sytuacjach nawet 65 mg/kg. W suchej masie węgla bor występuje w trzech postaciach [5]:

- frakcji organicznej, uznawanej za podstawowe źródło B w węglu. Zawartość B we frakcji organicznej w węglu waha się od kilku mg/kg do kilkuset mg/kg;

- minerałów ilastych, głównie w illicie (uwodniony glinokrzemian potasu i glinu), który ma właściwości pochłaniania B z wody. Węgiel o średniej zawartości popiołu zawiera średnio ok. 1% illitu, jednak w skrajnym przypadku B może być znaczącym składnikiem illitu, nawet rzędu kilkuset mg/kg. To może się przekładać na składową zawartość B w węglu rzędu kilku mg/kg węgla;
- turmalinów (borokrzemianów), w których B stanowi podstawowy pierwiastek. Zwykle jednak występują one w ilościach znikomych, samodzielnie lub jako wrostki w kwarcu. Udowodnione zostało jednak, że B z turmalinów praktycznie nie przechodzi do spalin i pozostaje w popiele.

Z przeglądu literatury wynika, iż informacje na temat zawartości B w biomasie są bardzo ubogie i nie są analizowane pod kątem współspalania i spalania biomasy w sektorze energetycznym, tylko np. w ziołolecznictwie [6]. Wszystkie jednak podkreślają dużą zmienność zawartości B w biomasie (rys. 1). Następujące czynniki warunkują zawartość B w biomasie:

- Gatunek biomasy – najwyższą zawartość boru wykazują rośliny z rodziny kapustnych (krzyżowe), w tym rzepak, potem pozostałe rośliny dwuliścienne, natomiast najniższą – rośliny jednoliścienne, np. zboża, które zwykle zawierają do 10 mg/kg s.m.
- Wiek i części rośliny – 2/3 zawartości B gromadzone jest w liściach. W korzeniach i kłęczach zwykle znajduje się do 10% zawartości B całej rośliny. Ogólnie, w częściach wegetatywnych stężenie B jest zbliżone do stężenia B w węglu i wynosi 6-50 mg/kg s.m.
- Sposób nawożenia – niektóre rośliny wykazują wysoką tolerancję, np. rośliny z rodziny kapustnych, niektóre bobowe, i trawy, i mogą osiągnąć stężenie B nawet do 1000 mg/kg s.m. [7].
- Warunki glebowo-klimatyczne, itp.



Rys. 1. Wahania zawartości B w biomasie [6]

2. Cel i zakres badań

Elektrownie i elektrociepłownie w Polsce przygotowują się do implementacji dyrektywy IED w zakresie ograniczania emisji SO₂ w 2016 roku i rozważają zainstalowanie IMOS. Tak niepewne doniesienia na temat zawartości B w biomase powodują, że trudno jest ustalić NDS dla B w ściekach pochodzących z IMOS. Niniejsza praca ma na celu analizę czynników, które należy brać pod uwagę przy wyznaczaniu teoretycznej wartości NDS dla B przy założeniu współspalania 25% biomasy energetycznie. W związku ze skąpymi doniesieniami literaturowymi, przeprowadzono analizę laboratoryjną biomasy pod kątem zawartości B w odniesieniu do wartości opałowej. Dla porównania przeprowadzono również tę samą analizę dla węgla. Na podstawie wyników i analizy danych literaturowych określono wielkość maksymalnej krótko- i długookresowej zawartości B dla paliwa (75% węgla + 25% biomasy) oraz wielkość czynnika przechodzenia B do spalin, które powinno się brać pod uwagę przy wyznaczaniu teoretycznej wartości NDS dla B w ściekach z IMOS.

3. Analiza zawartości B w paliwach

Analizie zawartości B w paliwie poddano 4 próbki węgla kamiennego oraz 5 typowych gatunków biomasy (pelet ze słonecznika, pelet z otrębów pszennych, śruta rzepakowa, pelet ze słomy oraz śruta z oliwek) zgodnie z normą PN-EN 15411:2011 Stałe paliwa wtórne – Metody oznaczania elementów śladowych (As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V i Zn) [8]. Próbki paliw w stanie analitycznym roztwarzano mikrofalowo w kwasie, a następnie poddano je analizie analizatorem ICP-AES (atomowa spektrometria emisyjna z wzbudzeniem plazmowym). Wyniki przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zawartość B w węglu i biomacie

Lp.	Rodzaj i forma paliwa	Zawartość B [mg/kg]
1	Węgiel 1	18,10
2	Węgiel 2	34,00
3	Węgiel 3	15,30
4	Węgiel 4	30,00
5	Pelet ze słonecznika	15,10
6	Pelet z otręb pszennych	6,77
7	Pelet ze słomy	0,91
8	Śruta rzepakowa	17,60
9	Śruta z oliwek	39,60
10	Średnia dla węgla	24,35
11	Średnia dla biomasy	16,00

Okazało się, że średnia zawartość B w węglu jest wyższa, niż w biomacie. Jednak najwyższą zawartość boru wykazano w biomacie (śruta z oliwek), a nie w węglu. Zarówno w przypadku węgla, jak i biomasy należy się spodziewać dużych wahań zawartości B, co

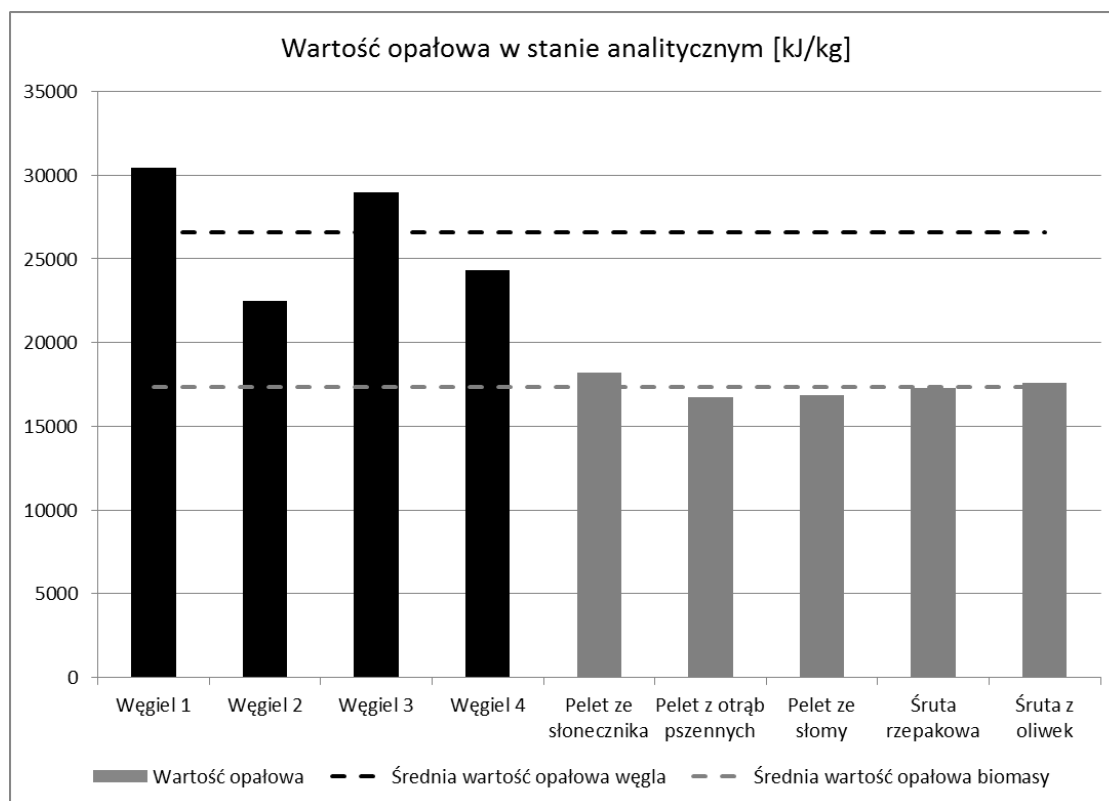
potwierdzone zostało w niniejszej analizie. Wartości dla węgla wahały się w przedziale 15,30-34,00 mg/kg, a w biomasie 0,91-39,60 mg/kg. Na tej podstawie można wnioskować, że zawartość B w węglu jest łatwiejsza do przewidzenia, niż w biomasie.

W celu określenia wartości opałowej analizowanych węgli i biomasy wyznaczono ciepło spalania próbek surowych i podprocesowych z pomocą kalorymetru IKA C2000, a następnie obliczono wartość opałową wg równania (1). Analizy wykonano zgodnie z polskimi normami [9-11].

$$Q_i = Q - 24,42 \times (W + 8,9 \times H) \quad (1)$$

gdzie: Q_i – Wartość opałowa, kJ/kg,
 Q – Ciepło spalania, kJ/kg,
 W – zawartość wilgoci, %,
 H – zawartość wodoru elementarnego, %.

Zawartość wilgoci i wodoru została wyznaczona zgodnie z polskimi normami [12, 13]. Wyniki pomiaru wartości opałowej w stanie analitycznym zostały przedstawione na rys. 2. Jak należało się spodziewać, zarówno pojedyncze wyniki, jak i średnie wartości opałowe dla węgla są wyższe, niż w przypadku biomasy.



Rys. 2. Wartość opałowa analizowanych paliw

Wszystkie analizy laboratoryjne wykonano w Zakładzie Inżynierii i Technologii Energetycznych Instytutu Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów na Politechnice Wrocławskiej.

4. Wyznaczenie wartości czynników determinujących NDS dla B w ściekach z IMOS

Mechanizm przechodzenia B w trakcie poszczególnych etapów (paliwo – spaliny – UPS – IMOS) jest od dawna przedmiotem badań dla węgla kamiennego i wg różnych źródeł zawartość B w spalinach wynosi od 30-80%, a w popiele 15-70% [7, 14, 15] w odniesieniu do zawartości w paliwie. W literaturze brakuje jednak informacji dotyczących współczynników transferu B ze spalania biomasy do ścieków z IMOS. Bor w roślinach jest głównie wbudowany w związki z polialkoholami (w tym z cukrami) [6] i dlatego należy założyć, że prawie w całości przejdzie do spalin, a następnie do ścieków z IMOS.

Na podstawie wyników analizy zawartości B w biomase należy założyć, że zawartość masowa B nie jest niższa, niż w węglu, zwłaszcza w przypadku niektórych gatunków biomasy. Ze względu na możliwe duże zróżnicowanie zawartości B również w obrębie tego samego gatunku (rys. 1), nie jest możliwe przewidzenie ostatecznego wpływu danej partii biomasy na zawartość B w ściekach z IOS. Uwzględniając niższą wartość opałową biomasy (rys. 2) oraz założenie, że większość B przechodzi do spalin, należy przyjąć, że biomasa będzie podnosić stężenie B w spalinach. Biorąc pod uwagę powyższe stwierdzenia założono współczynnik przejścia B ze spalin do ścieków z IMOS na poziomie 80%.

Biorąc pod uwagę wyniki przekrojowych prac na temat zawartości B w polskich węglach [3, 4] przyjęto do dalszych obliczeń zawartość B w węglu dla wielkości długookresowych 50 mg/kg, a dla wielkości krótkookresowych 65 mg/kg węgla. Zawartość B w analizowanych węglach mieści się w tych zakresach (tabela 1).

Podsumowując doniesienia literaturowe dotyczące zmienności zawartości B w biomase założono, że maksymalna średnia zawartość długookresowa wynosi 45 mg/kg s.m. Współspalanie biomasy na poziomie 25% energetycznie i uwzględniając jej niższą wartość opałową oznacza wzrost stężenia B w stosunku do spalania samego węgla rzędu 1 mg/kg paliwa, a więc pomijalny. Oczywiście należy mieć na uwadze, że dla długotrwałego spalania niektórych biomas, np. śruty z oliwek lub pozostałości rzepaku intensywnie nawożonego borem zerowa poprawka może być nieadekwatna [5]. Natomiast przy założeniu stężenia maksymalnego krótkookresowego w biomase na poziomie 115 mg/kg s.m. [6], otrzymuje się wzrost stężenia B w stosunku do spalania samego węgla (65 mg/kg s. m.) co najmniej o około 20 mg/kg paliwa.

Biorąc pod uwagę powyższe rozważania dla potrzeb wyliczenia stężenia B w ściekach z IMOS zaproponowano, by przyjąć zawartość B w paliwie (75% węgla + 25% biomasy) długookresową na poziomie 50 mg/kg, a krótkookresową – 85 mg/kg. Wyniki powyższych rozważań przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wyznaczone wielkości czynników determinujących wielkość teoretycznej wartości NDS dla B w ściekach z IMOS, obsługującej odsiarczanie spalin ze spalania paliwa zawierającego 75% węgla i 25% biomasy

Czynnik wpływający na obliczanie NDS	Wartość
Zawartość maks. długookresowa B w paliwie, mg/kg	50
Zawartość maks. krótkookresowa B w paliwie, mg/kg	85
Współczynnik przejścia B do spalin, %	80

5. Dyskusja

W literaturze światowej i polskiej istnieje dużo doniesień na temat zawartości B w węglu [2-4]. Szerokie prace przekrojowe na temat węgla (zwłaszcza polskiego) w tym kontekście prowadzone jednak były w czasach, kiedy biomasa nie była jeszcze współspalana i spalana na tak dużą skalę. Biomasa, jako paliwo, nabiera coraz większego znaczenia zwłaszcza w polskim sektorze energetycznym. Analizowana jest pod kątem kaloryczności oraz skutków ubocznych takich, jak szlakowanie, korozja itp. Często zdarza się jednak, że brakuje informacji na temat podstawowych właściwości fizyko-chemicznych. Przykładem takich analiz jest zawartość B w biomasie. Natomiast ich wyniki są kluczowe dla wyznaczania tak istotnych rzeczy, jakimi są NDS z punktu widzenia zrównoważonego rozwoju. Dlatego sugeruje się, aby zwrócić uwagę na wszechstronną analizę biomasy energetycznej w takim samym stopniu, w jakim kiedyś poddawany był węgiel.

Analiza zawartości B w biomasie, współspalanej i spalanej w polskim sektorze energetycznym, potwierdziła duże zróżnicowanie, co jest zgodne doniesieniami literaturowymi z innego zakresu, np. z ziololectnictwa [5, 6]. Zarówno najniższa, jak i najwyższa zawartość B wśród analizowanych paliw należała do biomas, odpowiednio do peletu ze słomy ($B = 0,91$ mg/kg s.m.) i śruty z oliwek ($B = 39,60$ mg/kg s.m.). W tym samym czasie zakres wahań zawartości B w węglu wynosi 15,30-34,00 mg/kg s.m. To dowodzi o ile bardziej wpływ biomasy, w kontekście zawartości B w ściekach z IMOS, jest trudniejszy do oceny od wpływu węgla. Jednocześnie w przyszłości należałoby powtórzyć analizy zawartości B w biomasie, a nawet rozszerzyć je o dodatkowe rodzaje biomas, ponieważ w niniejszych analizach zabrakło tak kluczowych rodzajów biomas, jak biomasa typu leśnego.

Najwyższy współczynnik przejścia, który zaproponowano, może być w przyszłości obniżony, pod warunkiem przeprowadzenia bardziej wnikliwych analiz zawartości B w biomasie oraz bardziej dokładnej analizy mechanizmu przejścia B do spalin i UPS. W literaturze bowiem opisane są tylko mechanizmy przechodzenia B ze spalania węgla [7, 14, 15]. W tej chwili przyjęto wariant najbardziej bezpieczny, w związku brakiem wystarczających wiadomości.

Krótko- i długoterminowe maksymalne zawartości B wyznaczono również na podstawie stosunkowo wysokich wartości dla węgla (najwyższe dla polskich węgli) [3, 4] i biomasy [6]. Na razie większość elektrowni i elektrociepłowni spala polski węgiel. Jednak w przyszłości coraz więcej będzie się spalać węglu importowanego, który może zawierać znacznie wyższe zawartości B [2]. W przypadku biomasy sytuacja jest bardziej skomplikowana. Zawartość B w biomasie jest zależna od wielu czynników, a doniesienia literaturowe mówią, że zawartość B może sięgać nawet 500 mg/kg s. m [5]. Zróżnicowanie występuje nie tylko pomiędzy różnymi gatunkami biomasy, ale również w obrębie jednego gatunku, czy jednej rośliny [6]. Stąd przyjęto wysokie zawartości B w biomasie, mimo że wyniki analizy wskazały znacznie niższe wartości. Dopóki jednak nie zostaną wykonane szersze analizy zawartości B w biomasie energetycznej należy przyjmować wariant bezpieczny.

Oczywiście, przy wszystkich powyższych rozważaniach należy mieć świadomość, że stężenie boru w ściekach jest zdeterminowane z jednej strony zawartością B w spalinach, a z drugiej strumieniem objętościowym ścieków wytwarzanych przez IMOS. Strumień ten zazwyczaj jest tak dobierany, aby uzyskiwać prawie stałe stężenie chlorków w czynnej zawieszynie absorpcyjnej w absorberze IMOS. Stężenie chlorków w ściekach surowych jest identyczne, jak w zawieszynie absorpcyjnej, gdyż ścieki te stanowią upuszczaną z absorbera część zawiesziny pozbawioną większości frakcji stałej. Podczas obróbki w tradycyjnej instalacji

chemicznego oczyszczania strumień ścieków zostaje powiększony w sposób nieznaczący. Reasumując, ostatecznie o stężeniu B w ściekach z IMOS, dla przyjętych rozwiązań technologicznych, decyduje relacja zawartości B do Cl w spalinach. Dane na temat zawartości Cl w spalinach są więc skądinąd równie istotne, jak dane na temat zawartości B.

6. Wnioski

- Zawartość B w biomase waha się w większym zakresie, niż w przypadku węgla, choć średnia zawartość B w biomase jest niższa, niż w węglu. W biomase najwyższą wartość B zanotowano w śrucie z oliwek. Potwierdzono doniesienia literaturowe, że pelet ze słomy zawiera bardzo niską zawartość B, w porównaniu z innymi paliwami (łącznie z węglem) – nieistotną.
- Zaproponowano wysoki współczynnik przejścia B do spalin, na poziomie 80%, ze względu na brak wystarczających informacji na temat mechanizmu przechodzenia, jeśli chodzi o spalanie biomasy. W przyszłości rozważa się zmianę tego współczynnika, pod warunkiem przeprowadzenia bardziej wnikliwych badań współczynnika przejścia B z biomasy.
- Krótko- i długoterminowe maksymalne zawartości B w paliwie (75% węgla + 25% biomasy) wyznaczono w wysokości odpowiednio 85 i 50 mg/kg s. m. Na tak wysokie wartości składają się dwa powody. Pierwszy, to możliwość spalania w przyszłości węgla importowanych, które charakteryzują się znacznie wyższymi zawartościami B, niż węgle polskie. Natomiast w przypadku biomasy decydujące znaczenie ma duże zróżnicowanie zawartości B, wynikające zarówno z przeprowadzonej analizy, jak i z doniesień literaturowych.

Literatura

1. Dz. U. 2006.137.984: Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.
2. Abe, S.: Development and Demonstration of Online Boron Monitor. CRIEPI Report 023/2007, Ohyama, Dostępne na stronie: <http://criepi.denken.or.jp/en/publications/annual/2007/023.pdf>
3. Koniecznyński J.: Badania nad występowaniem boru w węglach kamiennych. Prace GIG, Komunikat nr 482, Wyd. „Śląsk”, Katowice, 1970.
4. Roga B., Ihnatowicz A., Węclewska M., Ihnatowicz M.: Badania nad zawartością boru w polskich węglach, Prace GIG, Seria B, Komunikat nr 212, Wyd. Górn.-Hutnicze, Katowice, 1958.
5. Boyd R. J.: The partitioning behaviour of boron from tourmaline during ashing of coal. Solid Energy International, James Cook University, Australia, New Zealand, 2002.

6. Arceusz A.: Bor – zawartość, rozmieszczenie i wzajemne relacje z innymi biopierwiastkami w surowcach roślinnych stosowanych w lecznictwie (rozprawa doktorska). Akademia Medyczna w Gdańsku, Gdańsk, 2007.
7. Cheng Ch.-M., Hack P., Chu P., Chang Y.-N., Lin T.-Y., Ko Ch.-Sh., Chiang P.-H., He Ch.-Ch., Lai Y.-M., Pan W.-P.: Partitioning of mercury, arsenic, selenium, boron, and chloride in a full-scale coal combustion process equipped with selective catalytic reduction, electrostatic precipitation, and flue gas desulfurization systems. *Energy & Fuels* 2008, 23 (5), 4805-4816.
8. PN-EN 15411:2011 Stałe paliwa wtórne – Metody oznaczania elementów śladowych (As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V i Zn).
9. PN-G-04513:1981 - Paliwa stałe – Oznaczanie ciepła spalania i obliczanie wartości opałowej.
10. PN-ISO 1928:2002 - Paliwa stałe – Oznaczanie ciepła spalania metodą spalania w bombie kalorymetrycznej i obliczanie wartości opałowej.
11. PN-G-04513:1981 - Paliwa stałe – Oznaczanie ciepła spalania i obliczanie wartości opałowej.
12. PN-G-04511:1980 - Paliwa stałe – Oznaczanie zawartości wilgoci.
13. PN-G-04571 Oznaczanie węgla, azotu i wodoru automatycznymi analizatorami. Metoda makro.
14. Noda N., Ito Sh.: The release and behavior of mercury, selenium, and boron in coal combustion. *Powder Technology* 2008, 180, 227-231.
15. KEMA, Energy consulting, testing and certification leading authority – DNV KEMA. Dostęp na stronie: <http://www.kema.com/Default.aspx>