Biblid: 0350-2953 (2016) 42(4): 217-224
UDK: 66.04; 66.08; 697

Originalni naučni rad
Original scientific paper

ANALIZA SADRŽAJA KALIJUMA U INERTNOM MATERIJALU FLUIDIZOVANOG SLOJA PRI SAGOREVANJU BIOMASE

ANALYSIS OF POTASSIUM CONTENT IN INERT MATERIAL OF FLUIDIZED BED DURING BIOMASS COMBUSTION

Ana Marinković¹, Branislav Repić¹, Milica Mladenović¹, Dragoljub Đakić²

¹ Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke "Vinča",
Laboratorija za termotehniku i energetiku, 11351 Beograd, Mihaila Petrovića Alasa 12-14

² Univerzitet u Beogradu, Inovacioni centar Mašinskog fakulteta
11000 Beograd, Kraljice Marije 16

E-mail: aradojevic@vinca.rs

SAŽETAK

Danas se biomasa posmatra kao izvor energije sa najvećom perspektivom u pogledu smanjenja emisije gasova staklene bašte. U Srbiji biomasa ima ogroman potencijal, dostupna je u mnogim oblicima i može se dobiti iz različitih izvora. Sa druge strane, upravo ova raznolikost je čini teškim i kompleksnim gorivom. Visok procenat kalijuma i hlora, zajedno sa visokim procentom pepela kod nekih vrsta biogoriva se pokazala kao glavni izvor problema. Tehnologija sagorevanja u fluidizovanom sloju (FS) je jedna od najefikasnijih zahvaljujući njenoj fleksibilnosti i efikasnosti. Pri sagorevanju nekih agro biomasa u FS može doći do problema sa radom postrojenja zbog slepljivanja čestica peska. Rešavanje ovih problema sa slepljivanjem čestica peska predstavlja važan preduslov za uspešno korišćenje biomase kao goriva. Cilj ovog rada je da se analizira sadržaj kalijuma u inertnom materijalu FS i praćenje eventualnog njegovog povećanja tokom rada postrojenja.

Ključne reči: biomasa, fluidizovani sloj, slepljivanje peska, sadržaj kalijuma.

1. UVOD

Biomasa predstavlja vrlo kvalitetno gorivo, ali sa specifičnim karakteristikama koje je čine drugačijim od fosilnih goriva i uslovljavaju različite načine njenog korišćenja. Najvažnija prednost ovih goriva u poređenju sa fosilnim jeste da se njihovim termalnim korišćenjem postiže neutralnost CO₂. Uz to emisija CO, NO_x i ukupnog organskog ugljenika (TOC) je znatno niža u poređenju s emisijom ovih jedinjenja koja nastaju sagorevanjem fosilnih goriva. Biomasa se može podeliti na dve osnovne grupe i to: šumsku i poljoprivrednu biomasu. Potencijal šumske biomase u Srbiji je 40 %, a agro 60 %. Međutim iskoristivost agro biomase kao goriva je zanemarljiva, a razlog su tehnički problemi koji su u vezi sa slepljivanjem pepela i formiranjem naslaga na zidovima postrojenja u toku procesa sagorevanja čime se ograničava njena primena (Biedermann et

Obernberger, 2005, Zabanitou et al., 2007). Slegljivanje pepela, stvaranje naslaga kao i korozija u ložištu kotla prilikom sagorevanja poljoprivredne biomase nastaje zbog visokog sadržaja kalijuma, silicijuma, hlora i sumpora (Baxter et al, 1998, Marinković i dr., 2011, Radojević i dr., 2010). Reakcijom između kalijuma i silicijuma u prisustvu hlora kao katalizatora, dolazi do brzog slegljivanja čestica pepela i formiranja staklastih naslaga na zidovima ložišta već na radnim temperaturama postrojenja za sagorevanja od 800 – 900°C. Povećana koncentracija ovih elemenata kod poljoprivredne biomase u odnosu na šumsku je posledica dodavanja veštačkog đubriva tokom rasta biljke, jer su kalijum i hlor neophodni nutritivni elementi.

Ovakvo specifične karakteristike poljoprivredne biomase uslovljavaju i drugaciji izbor tehnologije za njeno sagorevanje. Tehnologija sagorevanja u fluidizovanom sloju je jedna od najpogodniji za konverziju biomase u toplotnu i električnu energiju. Sagorevanje u FS je tehnologija kod koje se sagorevanje odvija u FS inertnog materijala (obično peska), koji ne učestvuje u sagorevanju, ali stvara povoljne uslove za sagorevanje. Fluidizovani sloj usijanog peska, svojim intezivnim kretanjem, mešanjem i turbulencijom i svojim velikim toplotnim kapacitetom stvara povoljne uslove za sagorevanje. Ovaj način sagorevanja je i razvijen u težnji da se omogući sagorevanje loših ugljeva, otpadne biomase i otpadaka raznog porekla na efikasan, ekonomičan i ekološki prihvatljiv način. Međutim tokom sagorevanja biomasa bogatih alkalnim metalima u FS peska, može doći do slegljivanja čestica peska, sinterovanja FS i blokiranja rada ložišta (Vamvuka et al, 2008).

Kvašenje, odnosno pranje biogoriva se predlaže kao efikasan, brz i relativno jeftin način za smanjenje sadržaja pepela biogoriva eliminišući, pre svega, količine prisutnih alkalnih metala (K, Na), hlora i sumpora u njemu. Na taj način se dobija biogorivo čijim sagorevanjem nastaje pepeo sa boljim termalnim karakteristikama (Arvelakis et al, 2001).

Da bi se sprečilo slegljivanje čestica peska u fluidizovanom sloju i na taj način blokirao rad postrojenja može da se određuje sadržaj kalijum oksida u pesku fluidizovanog sloja. Tako se prati povećanje sadržaja kalijum oksida i određuje kritična granica kalijuma koja može da dovede do problema u postrojenju. Pesak koji je korišćen u kotlu i koji je vezao neku količinu kalijuma iz biogoriva, je tretiran vodom i ispitivano je da li efekti kvašenja i pranja peska mogu da smanje sadržaj kalijuma kao što se pokazalo efikasno u slučaju biogoriva (Marinković i dr., 2013).

2. MATERIJAL I METOD

Laboratorija za termotehniku i energetiku Instituta "Vinča" više od trideset godina se bavi proučavanjem fenomena sagorevanja u fluidizovanom sloju i razvojem ložišta i kotlova sa ovim načinom sagorevanja. Za to vreme napravljeno je više eksperimentalnih aparatura i demonstracionih postrojenja za ispitivanje sagorevanja različitih goriva (ugljeva, tečnih goriva, biomase) u fluidizovanom sloju. Kotao, na kome su izvedena ispitivanja biomase – ljske lešnika je vertikalne konstrukcije (Sl. 1.), snage 300 kW sa predviđenim radnim režimom vode 90/65°C. Kotao je lociran u krugu Instituta Vinča.

Prečnik ložišta kružnog poprečnog preseka je moguće podešavati u zavisnosti od toga da li se proces sagorevanja izvodi sa ili bez hlađenja fluidizovanog sloja, zavisno od toplotne moći ispitivanog goriva. Dimni gasovi nakon dogorevanja u vertikalnom cilindričnom prostoru iznad fluidizovanog sloja, ulaze u vertikalne cevi prve i druge „promaje“ uronjene u vodeni omotač kotla (hladnjak dimnih gasova). Pri prelasku iz prve (poz. 4) u drugu promaju (poz. 5), usled inercije deo čestica letećeg pepela/inertnog materijala sloja se odvaja iz struje dimnih gasova, a na izlazu iz cevi druge promaje dalje se odvajaju u separatoru čestica-ciklonu (poz. 9). U slučaju sagorevanja materija veće toplotne moći sagorevanje se vrši uz hlađenje fluidizovanog sloja da bi se sprečile visoke temperature sloja nepovoljne sa stanovišta redukcije NO_x-a u dimnim gasovima i za odsumporavanje u samom sloju. Iz iskustava ranijih eksperimentalnih ispitivanja najpogodnije radne temperature fluidizovanog sloja su one bliske temperaturi od 850°C.

Kotao je opremljen, uz sistem za startovanje gasovitim gorivom i sa više sistema za doziranje goriva, koji omogućavaju eksperimente sa doziranjem u (poz. 6 i 9) i na sloj (poz. 7), kako tečnog tako i čvrstog goriva. Na sloj se materijal gravitaciono uvodi i dozira mehaničkim pužnim dozatorom. Doziranje u sloj se vrši pneumatskim transportom. Pre eksperimentalnog ispitivanja izvršena je tehnička i elementarna analiza goriva radi izračunavanja adijabatske temperature sagorevanja, koja predstavlja polaznu veličinu za podešavanje rada aparature (definisanje protoka goriva i vazduha radi uspostavljanja stacionarnog stanja na željenoj temperaturi sagorevanja).

1. Sabirnik sa vodenim hlađenjem za odvođenje pepela i inertnog materijala sloja
2. Distributor vazduha za fluidizaciju
3. Pečurke distributora vazduha
4. Cevi prve promaje dimnih gasova
5. Cevi druge promaje dimnih gasova
6. Uvodnici za pneumatsko doziranje u sloj
7. Uvodnik za doziranje na sloj
8. Keramičke cevi za smeštaj termoparova za merenje temperature u i iznad sloja
9. Uvodnik za doziranje čvrstog goriva u sloj
10. Prelivna cev za odvođenje pepela iz sloja
11. Sabirni dimni kanal
12. Izlaz vode iz kotla

Sl. 1. Industrijski demo-kotao sa fluidizovanim slojem

Fig. 1. Industrial demo-boiler with fluidized bed

Pre ubacivanja peska u kotao uzet je uzorak peska (0 uzorak peska). Radi određivanja sadržaja K₂O u pesku [7] on se razara fluorovodoničnom, sumpornom i azotnom kiselinom. Posle otparavanja silicijuma, ostatak se rastvara u vodi i određuje sadržaj kalijum oksida u rastvoru. U kotao je nasuto 244 kg peska i to neaktivni sloj 133

kg, ostatak je aktivni sloj peska. Eksperiment u kotlu sa fluidizovanim slojem je rađen sa ljuskom lešnika. Pored kompletne analize biogoriva (vlaga 12,84%, pepeo 1,89%, sumpor sagorivi 0,11%, isparljive materije 66,65%, sagorljive materije 85,27%, donja toplotna moć goriva 16135 kJ/kg) određen je i sadržaj kalijum i natrijum oksida u pepelu nastalom sagorevanjem ljuske lešnika ($K_2O = 11,35\%$, $Na_2O = 0,65\%$). Pepeo iz biogoriva se razara i prevodi u rastvor za određivanje kalijuma na isti način kao i uzorci peska. Posle završenog ispitivanja sagorevanja ljuske lešnika u kotlu, ispuštan je pesak i uzeto je više uzoraka peska iz kotla. Iz kotla je ispušteno 189 kg peska i na svakih 45 kg uzet je uzorak peska za određivanje sadržaja kalijuma. Uzorci su označeni kao pesak I, II, III i IV. Pored ovih uzoraka peska, uzet je i uzorak peska između dve promaje. Na isti način na koji je razoren i pripremljen uzorak peska 0, pripremljeni su i uzorci peska uzeti iz kotla nakon ispitivanja. Sadržaja K_2O u rastvorima dobijenim razaranjem peska i pepela je određen plamenofotometrijskom metodom na plamenom fotometru model 360, Serwood Scientific Ltd. Dobijeni rezultati su prikazani u Tabeli 1.

Tab 1. Sadržaj K_2O u uzorcima peska i uzorku ljuske lešnika

Tab 1. The content of K_2O in samples of sand and sample shell hazelnuts

	% K_2O
Pesak 0 / Sand 0	0,23
Pesak I / Sand I	1,02
Pesak II / Sand II	0,99
Pesak III / Sand III	0,98
Pesak IV / Sand IV	0,29
Pesak između dve promaje / Sand between two draft	0,82
Ljuska lešnika / Shell hazelnuts	11,35

Uzorci peska I, II i III kod kojih je određen najviši sadržaj kalijum oksida su spojeni u jedan uzorak i na tom uzorku su rađeni dodatni eksperimenti. Uzorci peska su tretirani vodom i ispitivan je uticaj kvašenja i pranja peska na sadržaj kalijum oksida. Odmerene su frakcije od po 30 g peska i dodavano je po 300 ml vode koja je zagrevana na različitim temperaturama 50°C, 70°C i ključala voda. Pored uticaja temperature vode, praćen je i uticaj dužine pranja peska vodom. Pesak koji je samo propran, zatim je držan u vodi 5 min, 10 min i 30 min. Posle dekantovanja vode, pesak je ostavljen da se osuši na vazduhu. Iz svake frakcije je uzet uzorak peska koji je razoren i preveden u rastvor u kome je određen sadržaj K_2O . Rezultati su prikazani u Tabeli 2.

Tab 2. Sadržaj K_2O u uzorcima peska

Tab 2. The content of K_2O in samples of sand

	Propran / Washed	5 min	10 min	20 min
50°C	0,79 %	0,80%	0,79%	0,91%
70°C	0,56%	1,07%	0,90 %	0,72%
Ključala voda / Boiling water	0,85%	0,94%	0,79%	0,77%

3. REZULTATI I DISKUSIJA

U Tabeli 1 su dati rezultati sadržaja kalijum oksida u uzorcima peska pre ubacivanja u kotao (pesak 0) i uzorcima uzetim nakon urađenog eksperimenata (pesak I, II, III, IV i između dve promaje). Sadržaj kalijum oksida u uzorku pesak IV je malo veći nego u uzorku pesak 0, tako da se pretpostavlja da je u toj frakciji pesak iz neaktivnog sloja. Uzorci peska I, II i III, koji imaju približno isti sadržaj kalijum oksida su iz aktivnog sloja peska, koji učestvuje u procesu prilikom sagorevanja biogoriva, u ovom slučaju ljske lešnika. Rezultati pokazuju povećanje sadržaja kalijum oksida u pesku skoro 4 puta posle višestrasnog rada kotla. Na samom pesku nisu primećeni tragovi slepljivanja, ali povećanje sadržaja kalijuma nije zanemarljivo. Prilikom eksperimenta sa ugljem povećanje sadržaja kalijum oksida u pesku se pokazalo manje, sa početnih 0,39 % do 0,51%. Sadržaj kalijuma u gorivu direktno utiče i na povećanje sadržaja kalijum oksida u pesku.

Rezultati ispitivanja pranja peska su prikazani u Tabeli 2. Prilikom svih eksperimenata izmereno je smanjene sadržaja kalijum oksida, ali efekat pranja je različit. Najefekasnije se pokazalo pranje kada se uzorak peska propira sa vodom zagrevanom na 70°C. Dužim zadržavanjem peska u vodi ne postižu se bolji rezultati. Kada se pogledaju rezultati prikazani u Tabeli 2 vidi se da su oni približno isti. Sa vodom zagrevanom na 50°C i 70°C, efikasnije se pokazalo propiranje nego držanje peska u vodi. Kada se primeni ključala voda, pokazalo se efikasnije držanje peska u vodi nego propiranje, ali približno isti sadržaj kalijum oksida je izmeren držanjem peska u vodi na 10 min i na 20 min.

Propiranje peska se pokazalo efikasnije nego držanje peska u vodi iz razloga što je u slučaju propiranja peska količina vode dodavana iz par frakcija (iz više puta), pesak se promeša, voda dekantuje i nova frakcija vode se doda i tako do 300 ml. Pesak je stalno u kontaktu sa svežom količinom vode, i na taj način se najefikasnije spira kalijum iz peska.

Osnovni rezultat sprovedenih ispitivanja, koji je potvrđen i od drugih autora, je da zahvaljujući visokoj reaktivnosti alkalnih metala iz biogoriva dolazi do reakcije na površini čestice peska i na taj način se formira lepljiv premaz na njihovoj površini i povećava se težnja čestica da se lepe i formiraju veće klastere. Sve to dovodi do aglomeracije čestica i defluidizacije sloja. Alkalni metali reaguju i sa silicijumom koji je ostao nesagoriv u pepelu i formiraju silikate koji imaju nisku tačku topljenja (<800°C), i koje se lepe na čestice sloja. To može u praksi biti jedan od uzročnih problema u radu postrojenja sa sagorevanjem goriva u fluidizovanom sloju.

U ovom konkretnom slučaju sagorevanja ljske lešnika u fluidizovanom sloju javlja se još jedan uzročnik problema, a to su dosta niske temperature topljenja pepela ovog goriva: temperatura sinterovanja 845°C, temperatura omekšavanja 990°C, temperatura polulopte 1250°C i temperatura topljenja pepela 1270°C.

4. ZAKLJUČAK

Potreba za smanjenjem emisije gasova tokom sagorevanja goriva, dovodi do sve veće eksploatacije poljoprivredne biomase za proizvodnju električne i toplotne energije.

Sagorevanje u fluidizovanom sloju se pokazalo kao uspešna tehnologija za sagorevanje biomase, naročito otpadaka biomase i zrnaste biomase. Međutim i primena ove tehnologije je samo delimično rešila probleme korišćenja biomase iz ratarske proizvodnje, jer i u ovom slučaju se javljaju problemi sa slepljivanjem čestica peska što dovodi do blokade rada kotla. Prikazani rezultati u ovom radu pokazuju da praćenjem sadržaja kalijum oksida u pesku bi moglo da posluži kao kontrola stanja peska i na taj način spreči slepljivanje njegovih čestica i blokiranje rada postrojenja. Kao mera smanjenja sadržaja kalijum u pesku može se uzeti njegovo propiranje sa vodom koja je zagrevana na temperaturu od 70°C.

5. LITERATURA

- [1] Arvelakis S, Vourliotis P, Kakaras E, Koukios E. (2001). Effect of leaching on the ash behavior wheat straw and olive residue during fluidized bed combustion. *Biomass and Bioenergy* 20(6): 459-470.
- [2] Biedermann F, Obernberger I. (2005). Ash-related problems during biomass combustion and possibilities for a sustainable ash utilisation. In *Proc. of the International Conference World Renewable Energy Congress (WREC)*, May, Aberdeen, Scotland, Elsevier Ltd., Oxford, UK
- [3] Baxter L. et al. (1998). The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratories experiences. *Fuel Processing Technology* 54(1-3): 47-78.
- [4] Marinković A. i dr. (2011). Eksperimentalno određivanje uticaja aditiva na karakteristike pepela poljoprivredne biomase. *Savremena poljoprivredna tehnika* 37(2): 175-184.
- [5] Marinković A. i dr. (2013). Karakteristike poljoprivredne biomase izložene procesu kvašenja i ispiranja. *Savremena poljoprivredna tehnika* 39(4): 229-236.
- [6] Radojević A. i dr. (2010). Analiza i ispitivanje pepela poljoprivredne biomase i potencijalnih aditiva. *Savremena poljoprivredna tehnika* 36(4): 357-365.
- [7] SRPS B.H8.368 (1973). Metode ispitivanja uglja i koksa - Određivanje natrijum i kalijumoksida (Na_2O i K_2O) u pepelu čvrstih goriva.
- [8] Vamvuka D, Zografos D, Alevizos G. (2008). Control method for mitigating biomass ash-related problems in fluidized beds. *Bioresource Technology* 99: 3534-3544.
- [9] Zabanitou A.A, Skoulalou V.K, Koufodimos G.S, Samaras Z.C. (2007). Investigation study for technological application of alternative methods for the energy exploitation of biomass agricultural residues in Northern Greece. *Thermal Science* 11(3): 115-123.

ANALYSIS OF POTASSIUM CONTENT IN INERT MATERIAL OF FLUIDIZED BED DURING BIOMASS COMBUSTION

Ana Marinković¹, Branislav Repić¹, Milica Mladenović¹, Dragoljub Dakić²

¹ University of Belgrade, Institute of Nuclear Sciences "Vinca", Laboratory for thermotechnic and energy, 11351 Beograd, Mihaila Petrovića Alasa 12-14, Serbia

² University of Belgrade, Faculty of Mechanical Engineering Innovation Centre, 11000 Belgrade, Kraljice Marije 16, Serbia

E-mail: aradojevic@vinca.rs

SUMMARY

Today biomass is seen as an energy source with the greatest perspective in terms of reducing greenhouse gases emissions. In Serbia biomass has a large potential, is available in many forms and can be obtained from various sources. On the other hand, this very diversity makes it as difficult and complex fuel. A high percentage of potassium and chlorine, together with a high percentage of ash in some types of biofuels proved to be a major source of problems. The technology in fluidized bed combustion (FB) is one of the most effective thanks to its flexibility and efficiency. Some agro biomass combustion in FB can cause problems with the operation of the plant due to the sticking of sand particles. For solving these problems with sticking sand particles is an important prerequisite for the successful use of biomass as fuel. The aim of this paper is to analyze the content of potassium in inert material of FB and monitoring of eventual increases during plant operation.

Keywords: Biomass, fluidized bed, sand agglutination, potassium content.

Napomena: Rad je realizovan u okviru projekta Ministarstva prosvete, neuke i tehnološkog razvoja Republike Srbije „Razvoj i unapređenje tehnologija za energetske efikasno korišćenje više formi poljoprivredne i šumske biomase na ekološki prihvatljiv način, uz mogućnost kogeneracije“, Ev. br. projekta III42011.

Primljeno: 17. 02. 2016. god.

Prihvaćeno: 08. 03. 2016. god.