

ЕНЕРГИЕН ФОРУМ 2024

ИЗСЛЕДВАНЕ НА НЕГАТИВНИТЕ ЕФЕКТИ ПРИ ИЗГАРЯНЕ НА БИОМАСА ОТ ТВЪРДИ СЕЛСКОСТОПАНСКИ ОТПАДЪЦИ

Николай Георгиев

INVESTIGATION OF THE NEGATIVE EFFECTS OF BIOMASS COMBUSTION FROM AGRICULTURAL SOLID WASTE

Nikolay Georgiev

With the adoption of the European Green Deal, the European Commission set the goal for Europe to become the first climate neutral continent until 2050. With respect to this, several sectors of the industry such as energy, transport, metallurgy and agriculture, will face serious challenges in order to emit zero or close to zero emissions of carbon dioxide. In this report we will look at the problems associated with the combined direct combustion of biomass and coal in power boilers. The presence of alkali metals (mainly potassium K) and chlorine (Cl) in the mineral part of the biomass causing high-temperature corrosion and the low melting temperature of the ash causing the deposition of mineral mass on the heating surfaces (slagging). The advances in and the introduction of innovative technological solutions for coal usage is a meaningful action of critical value. Not only in Bulgaria, but also on a global scale, coal continues to be an important and affordable energy source. By combining biomass, a greenhouse gas-free resource with coal, we will facilitate the transition to a circular economy and zero net CO₂ emissions on the European continent.

УВОД

С приемането на „Европейският Зелен Пакт“ (A European Green Deal), Европейската комисия заяви целта, Европа да се превърне в първия неутрален по отношение на климата континент в света до 2050г.

В тази връзка, редица отрасли като, енергетиката, транспорта, металургията и селското стопанство, ще се изправят пред сериозното предизвикателство да емитират нулеви, или близки до нулата емисии въглероден диоксид.

В настоящият доклад ще разгледаме проблемите които съпътстват комбинираното директно изгаряне на биомаса и въглища в енергийни котли. Наличието на алкални метали (най-вече калий K) и хлор (Cl) в минералната част на биомасата, причинявайки високотемпературна корозия и ниската температура на топене на пепелта причинявайки отлагане на минерална маса върху нагревните повърхности (шлаковане).

Развитието и внедряването на иновативни технологични решения за използването на въглища, е важно и изпълнено със смисъл действие. Не само в България, но и в световен мащаб въглищата продължават да са важен и достъпен енергоносител. Комбинирайки биомасата, един без емисионен от към парникови газове ресурс с въглищата, ще улесним прехода към кръгова икономика и нулеви нетни емисии CO₂ на Европейския континент.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Биомасата е един от най-ценните и многофункционални ресурси на Земята, която представлява слънчева енергия, съхранявана под химическа форма в растителните и животинските тъкан. Тя осигурява не само храна, но и енергия, строителни материали, хартия, платове, лекарства и химически вещества. Използва се като източник на енергия още от откриването на огъня.

Емисиите парникови газове от биомаса се приемат за нулеви, тъй като отделеният CO₂ се връща в естествения цикъл на въглерода и се използва от растенията за техния растеж посредством фотосинтеза.

В съответствие с Парижкото споразумение за намаляване на въглеродните емисии с най-малко 55% до 2030г. в спрямо равнищата от 1990г., употребата на достатъчно биомаса, може да допринесе значително в борбата с изменение на климата. Съвместното изгаряне на биомаса и въглища представлява обещаваща технология и рентабилна опция която допринася за

намаляване на вредните емисии и оползотворяване на местен възобновяем енергиен източник. Какъвто се явява биомасата.

При директното комбинирано изгаряне на въглища и биомаса, следните параметри трябва да се вземат под внимание, предвид важноста им:

1. Качество на въглищата и биомасата: с повишаване на калоричността на гориво се повишава и температурата в пещната камера, което би се отразило върху образуването на NO_x , ако концентрацията на азот в горивото също е висока;
2. Едрината за смлените частици гориво (въглища и биомаса) директно определя горивния процес и скоростта на възпламеняване и времето необходимо за пълно изгаряне на частиците гориво. Ако частиците биомаса са прекалено едри, е възможно да нямат достатъчно време да изгорят напълно преди да достигнат до конвективните нагревни повърхности, където да се отложат предизвиквайки корозия;
3. Количеството биомаса трябва да е такова, че топлинното съотношение въглища/биомаса да не нарушава нормалната работа на енергийния котел;
4. Начина на подаване на биомасата за изгаряне в пещната камера. При директното комбинирано изгаряне на въглища и биомаса, вариантите са три.
 - 4.1. Използване на съществуващите прахоприготвящи системи. Това е удачно когато използваната биомаса има близки характеристики с въглищата. Най често това е дървесна биомаса, като дървесни пелети или отпадъци от горската или дървообработваща промишленост. Двете горива се смесват предварително и се подават заедно в прахоприготвящите системи на енергийния котел.
 - 4.2. Предварителна подготовка като подсушаване и раздробяване (смилање) се извършва преди да се подаде по подходящ начин към съществуващите горивни уредби за изгаряне в пещната камера. Като смесването с въглищата става в самите горелки. Тук е необходимо да се извърши съответното преустройство на горивната инсталация за да се осъществи тази схема на работа.
 - 4.3. Третия вариант за директно комбинирано изгаряне на въглища и биомаса повтаря втория, но тук биомасата се подава за изгаряне в отделни горелки. Този вариант е по сложен за изпълнение, но се отплаща с по добър контрол върху горивния процес, а от там и с по-добър контрол

върху негативните ефекти като опасност от шлаковане и корозия по нагревните повърхности.

В практиката, при съвместно изгаряне на въглища и повечето видове биомаса в котли с прахово изгаряне, размера на частиците биомаса може да варира от няколко милиметра до няколко сантиметра. В комбинация с високото съдържание на влага, това води до забавяне на изгарянето на частичките биомаса и по ниски пикови температури в печната камера.

Най-подходящите видове биомаса от селскостопански отпадъци за директно комбинирано изгаряне са соевите стебла, тютюневите стебла, слама, слънчогледови и царевични стебла. Биомасата от соеви и тютюневи стебла е подходяща поради високата температура на топене на минералната маса. Но соята и тютюна не са масово отглеждани култури в България. Наличния значителния неизползван потенциал на биомаса от твърди селскостопански отпадъци в страната е от пшенична слама, слънчогледови и царевични стебла, както е видно от Таблица 1.

Култури	2023 година		2022 година		2021 година		2020 година	
	Площ (ha)	% от обработваемата земя	Площ (ha)	% от обработваемата земя	Площ (ha)	% от обработваемата земя	Площ (ha)	% от обработваемата земя
Пшеница	1 301 482	37.5%	1 207 969	35.0%	1 247 453	35.8%	1 203 964	34.6%
Ечемик	151 880	4.4%	127 270	3.7%	139 109	4.0%	131 340	3.8%
Царевича	595 550	17.1%	572 048	16.6%	633 735	18.2%	642 373	18.5%
Слънчоглед	892 956	25.7%	985 591	28.5%	840 189	24.1%	888 200	25.5%

Благодарение на високото съдържание на алкални метали (K и Na, но основно K) и силиций, пепелта от биомаса има по-ниска температура на топене сравнение с въглищата. Температурата на размекване частиците пепел от слама е в границите 750÷1100 °C, а температурата на втечняване 1100÷1350°C. Затова когато се изгаря в инсталации проектирани за въглища, трябва да се подхожда внимателно и количеството биомаса да се оптимизира. Така може да се избегне отлагането на лесно топима пепел по нагревните повърхности.

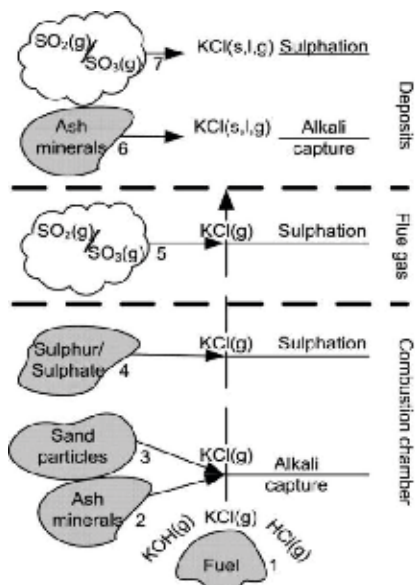
Редица изследвания и практически опит в световен мащаб в областта на съвместното изгаряне на биомаса и въглища, открояват два основни проблема. Наличието на алкални метали (най-вече калий K) и хлор (Cl) в минералната част на биомасата,

причинявайки високотемпературна корозия и ниската температура на топене на пепелта причинявайки отлагане на минерална маса върху нагревните повърхности (шлаковане).

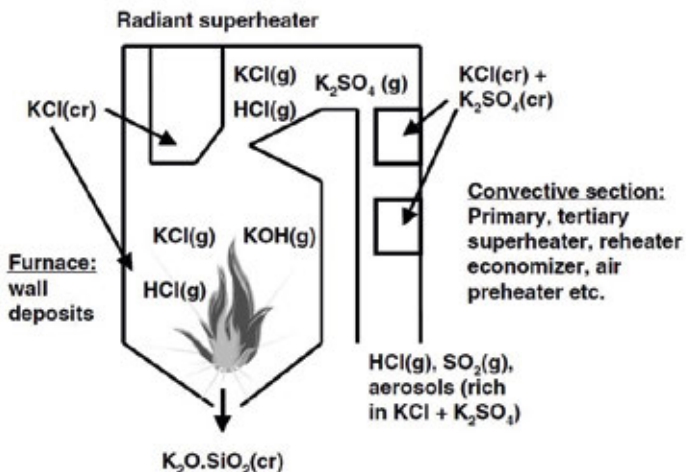
При изгарянето на биомасата К и Сl в състава на горивото реагират образувайки газообразен KCl, който кондензира по конвективните нагревни повърхности. Част от отнесената пепел полепва образувайки отложения причиняващи корозия.

На фиг.1 са показани пътищата на KCl по време на изгаряне на биомасата.

1. Освобождаване на KOH, KCl и HCl от горивните частици в пещната камера;
2. Улавяне на алкални елементи от пепелни частици в пещната камера;
3. Улавяне на алкални елементи чрез реакции с пясъчни частици в пещната камера;
4. Сулфатизация на KCl в пещната камера;
5. Сулфатизация на газообразен KCl в димните газове;
6. Улавяне на алкални елементи в отнесените пепелни частици;
7. Сулфатизация на KCl в отлагания от SO₂/SO₃.



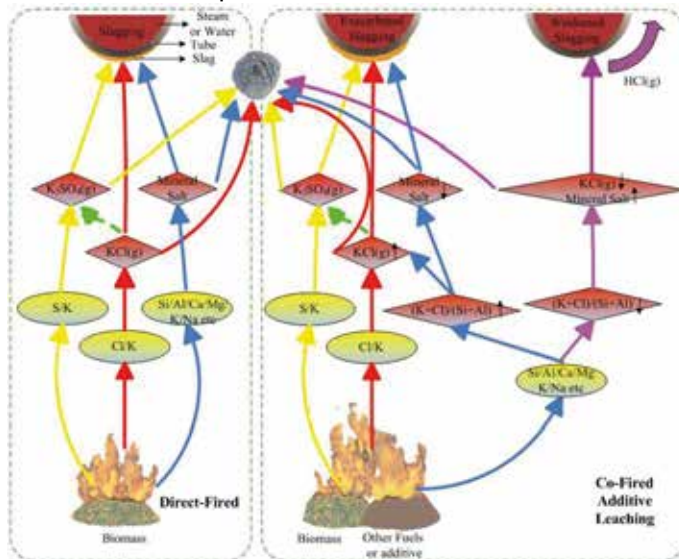
Фиг. 1.



Фиг. 2.

На фиг.2 е показана принципна схема на калия, сярата и хлора в химичните взаимовръзки на елементите.

На фиг.3 е показана принципна схема на механизма на шлаковане в котли, работещи с биомаса



Фиг. 3.

Част от възможните решения на проблемите с високотемпературната корозия и шлаковането са следните:

- Предварителна подготовка на биомасата от селскостопански отпадъци преди изгаряне. Това включва измиване на горивото с вода. По този начин съдържанието на K, Na, Cl и S може да се намали с 60÷90 % . Подобен ефект има и оставянето на биомасата на полето след прибиране на реколтата за известно време.
- Киселинното ецване може частично да премахне неорганичните елементи на биомасата като K, Mg, Ca. 5% разтвор на солна киселина (HCl) и дестилирана вода имат добър ефект.
- Добавянето на каолин към горивото е доказан метод който има положително въздействие редуцирайки KCl в следствие на което значително намалява и отложенията по нагревните повърхности.
- Дозиране на амониев сулфат в печната камера. Елементарна сяра (S) в горивото или други добавки, съдържащи сяра/сулфат, като амониев сулфат ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) могат да се използват за сулфатизация на алкални хлориди (главно KCl по време на изгаряне на биомаса):
 - (R1) $\text{KOH} + \text{HCl} \leftrightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
 - (R2) $2\text{KCl} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$
 - (R3) $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{SO}_3$
 - (R4) $2\text{KCl} + \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$
 - (R5) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- Добавяне на торф към горивната смес и дозиране на амониев сулфат в печната камера. Съвместното изгаряне на биомаса с торф може да намали отлаганията на пепел и образуването на високотемпературна корозия, когато се използват горива от биомаса, богати на хлор като сламата.
- (R11a) $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 2\text{SiO}_2 + 2\text{KCl} (\text{g}) \Rightarrow 2\text{KAlSi}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl} (\text{g})$
- (R11b) $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 2\text{KCl} (\text{g}) \Rightarrow 2\text{KAlSiO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl} (\text{g})$
- Използване на неръждаема стомана с високо съдържание на хром и никел за конвективните паропрегреватели. Тъй като тези стомани показват известна устойчивост срещу корозивното въздействие на KCl.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Макар и предизвикателно, наличните технологични решения за минимизиране на негативните ефекти от високото съдържание на калий и хлор в състава на растителната биомаса, дават увереност за успешно прилагане на комбинирано директно изгаряне на биомаса и въглища в енергийни котли.

Правилната формула за работеща инсталация за комбинирано директно изгаряне на растителна биомаса и въглища е оптимизационна задача. Трябва да се съобразят множество фактори, като:

- Избор на подходящ вид биомаса или смес от няколко вида;
- Едрина на смилае на горивото
- Подходящ начин на смесване на двата вида гориво. Дали ще се смесва предварително и обща прахоприготвяща система ще го смила или биомасата ще се подготвя предварително и смесването ще става с пещната камера.
- Подходящо енергийно съотношение на въглища/биомаса.
- Избор на материал който да се добави към горивния процес, като каолин, амониев сулфат или торф, за редуциране на KCl и неговите отложения по нагревните повърхности.
- Макар и скъпо, използването на нагревни повърхности изработени от неръждаема стомана с високо съдържание на хром и никел е работещо решение.

Предвид политиката за борба срещу климатичните промени обхванала много страни разчитащи на въглища, технологиите за подобряване на ефективността на експлоатацията на въглища и в крайна сметка за значително намаляване на емисиите на CO₂ са от съществено значение.

Биомасата е единствения възобновяем енергиен източник, които може директно да замени изкопаемите горива. Съвместното изгаряне на биомаса с въглища е бърз и сравнително надежден начин за намаляване на емисиите парникови газове и запазване на природните ресурси. Следователно това е устойчив временен механизъм за изпълняване ангажиментите по „Европейският Зелен Пакт“.

ЛИТЕРАТУРА

[1] EVALUATION OF CORROSIVE EFFECTS IN CO-FIRING PROCESS OF BIOMASS AND COAL - Ionel Pișă, Corina Rădulescu, Lucian Mihăescu, Gheorghe Lăzăroiu, Gabriel Negreanu, Simona Zamfir, Dănuț Văirenu;

[2] Combustion, emission and slagging characteristics for typical agricultural crop straw usage in heating plants - Qin Yang, Tao Wang, Jiawei Wang, Zifeng Sui, Linzhen Wang, Yongsheng Zhang, Wei-Ping Pan;

[3] Mathematical modelling and optimisation of lignite and wheat straw cocombustion in 350 MWe boiler furnace - Aleksandar Milićević, Srdjan Belošević, Nenad Crnomarković, Ivan Tomanović, Dragan Tucaković;

[4] Numerical study of co-firing lignite and agricultural biomass in utility boiler under variable operation conditions - Aleksandar Milicević, Srdjan Belošević, Nenad Crnomarković, Ivan Tomanović, Andrijana Stojanović, Dragan Tucaković, Lei Deng, Defu Che;

[5] Numerical modelling of the coal phase-out through ammonia and biomass co-firing in a pilot-scale fluidized bed reactor - Joao Sousa Cardoso, Valter Silva, Jos'e Antonio Mayoral Chavando, Daniela Eus'ebio, Matthew J. Hall;

[6] Strategies to Reduce Gaseous KCl and Chlorine in Deposits during Combustion of Biomass in Fluidised Bed Boilers - HAKAN KASSMAN ISBN 978-91-7385-667-6;

[7] The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers - H.P. Nielsen, F.J. Frandsen, K. Dam-Johansen, L.L. Baxter;

[8] Short review on the origin and countermeasure of biomass slagging in grate furnace - *Yiming Zhu, Yanqing Niu, Houzhang Tan and Xuebin Wang*;

[9] Combustion, emission and slagging characteristics for typical agricultural crop straw usage in heating plants, Qin Yang - *Thermochimica Acta*;

[10] Ash deposition and fine particle formation when utilizing biomass and coal fly ash in lab-, pilot- and full-scale, Flemming J. Frandsen;

[11] Corrosion of superheater materials by alkali chloride salt mixtures – The role of the presence of molten phase, Elisa Hupa;

[12] Investigation of slagging in pulverized fuel co-combustion of biomass and coal at a pilot-scale test facility - T. Heinzl, V. Siegle, H. Spliethoff, K.R.G. Hein;

[13] Waste Biomass as Alternative Bio-Fuel - Co-Firing versus Direct Combustion, Gavrilă Trif-Tordai and Ioana Ionel;

АВТОР

маг. инж. Николай Начев Георгиев – зам.-началник Котелен цех в ТЕЦ „МАРИЦА ИЗТОК 2“ЕАД