



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MECHANIKOS INŽINERIJOS IR DIZAINO FAKULTETAS**

Kristina Romančikaitė

BIOKURO SUDĖTIES ĮTAKA DEGIMO SAVYBĖMS

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas

Doc. dr. Kęstutis Buinevičius

KAUNAS, 2016

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MECHANIKOS INŽINERIJOS IR DIZAINO FAKULTETAS

BIOKURO SUDĖTIES ĮTAKA DEGIMO SAVYBĖMS

Baigiamasis magistro projektas
Termoinžinerija (kodas 621E30001)

Vadovas

Doc. dr. Kęstutis Buinevičius

Recenzentas

Doc. dr. Valdas Lukoševičius

Projektą atliko

Kristina Romančikaitė

KAUNAS, 2016

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MECHANIKOS INŽINERIJOS IR DIZAINO FAKULTETAS**

Tvirtinu:
Šilumos ir atomo energetikos
katedros vedėjas

(parašas, data)
Doc. dr. E. Puida

(vardas, pavardė)

PAGRINDINIŲ UNIVERSITETINIŲ STUDIJŲ BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS
Studijų programa TERMINŽINERIJA

Universitetinių pagrindinių studijų, kurias baigus įgyjamas magistro kvalifikacinis laipsnis, baigiamasis darbas yra taikomojo arba tiriamojo pobūdžio projektas. Jam atlikti ir apginti skiriama 30 kreditų. Šiuo projektu studentas parodo, kad yra sukaupęs pakankamai žinių, turi pakankamai gebėjimų ir nemažą pasirinktos studijų krypties analitinio ar projektavimo darbo patirtį. Taip pat jis parodo, kad yra kūrybingas, išmano socialinės ir komercinės aplinkos, teisės aktų ir finansines galimybes, turi informacijos šaltinių paieškos ir jų analizės, projektavimo ir inžinerinės analizės, informacinių technologijų naudojimo ir rašytinio bendravimo, taisyklingos kalbos vartosenos įgūdžių, giliai suvokia nagrinėjamą temą, geba tinkamai formuluoti išvadas.

Darbo tema: **Biokuro sudėties įtaka degimo savybėms**

Patvirtinta 2016 m. gegužės mėn. 03d. dekanų įsakymu Nr. V25-11-7

2. Darbo tikslas: **Ištirti kuro sudėties įtaką kuro degimo technologinėms savybėms**
3. Darbo struktūra: **Įvadas. Literatūros apžvalga (šilumos paviršių tarša, korozija, šlakų susidarymas). Kuro mineralinės dalies komponentų įtakos degimo savybėms skaičiavimų metodika. Katilo, kūrenamo šiaudų granules kurą, eksploatacinių savybių analizė. Išvados.**
4. Reikalavimai ir sąlygos: **Surinkti kuro sudėties duomenis, ištirti mineralinės dalies komponentų įtaką pelenų lydumui, apnašų formavimuisi, korozinėms savybėms.**
5. Užbaigto darbo pateikimo terminas: 2016 m. gegužės mėn. 24 d.

Užduotis išduota 2016 m. vasario mėn. 01 d.

6. Ši užduotis yra neatskiriama baigiamojo darbo dalis.

Išduota studentui Kristinai Romančikaitėi

Užduotį gavau **Kristina Romančikaitė**
(studento vardas, pavardė)

.....
(parašas) (data)

Vadovas **doc. dr. Kęstutis Buinevičius**
(pareigos, vardas, pavardė)

.....
(parašas) (data)



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MECHANIKOS INŽINERIJOS IR DIZAINO FAKULTETAS

(Fakultetas)

Kristina Romančikaitė

(Studento vardas, pavardė)

Terminžinerija, 621E30001

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

„Biokuro sudėties įtaka degimo savybėms“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

20 _____ m. _____ d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Kristinos Romančikaitės**, baigiamasis projektas tema „Biokuro sudėties įtaka degimo savybėms“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

TURINYS

1	ĮVADAS	11
2	LITERATŪROS APŽVALGA.....	12
2.1	Biokuro elementinė sudėtis	12
2.2	Biokure esančių elementų savybės	13
2.3	Pelenų lydumą veikiantys elementai	17
2.4	Degimo metu vykstantys procesai	17
2.4.1	Aukštatemperatūrinė chloro korozija.....	19
2.4.2	Sieros korozija (sulfatavimo reakcijos)	21
2.4.3	Pelenų lydumas ir nuosėdų susidarymas	22
2.4.4	Šlakų susidarymas.....	23
2.4.5	Sieros ir chloro rūgščių įtaka korozijos procesui.....	24
2.5	Biokuro elementų neigiamo poveikio mažinimo būdai.....	24
2.6	Kuro moliniai santykiai	26
2.6.1	Bendros sąvokos	26
2.6.2	Kuro savybių vertinimas pagal elementų kiekius esančius kure	27
2.6.3	Kuro savybių vertinimas pagal pelenuose esančius oksidus	31
3	KURO MINERALINĖS DALIES KOMPONENTŲ ĮTAKOS DEGIMO SAVYBĖMS SKAIČIAVIMŲ METODIKA.....	34
3.1	Pelenų lydymosi temperatūros priklausomybė nuo $(SI+P+K)/(Ca+Mg+Al)$ molinio santykio	35
3.2	Šiaudų kuro degimo savybių prognozės.....	37
4	KATILO, KŪRENAMO ŠIAUDŲ GRANULIŲ KURU, ANALIZĖ.....	41
4.1	Kuro sudėties įtaka katilo eksploatavimui.....	41
4.2	Kuro degimas pakuroje.....	44
4.3	Apnašų iš dūmų vamzdžių analizė	46
4.4	Pelenų iš pakuros analizė.....	48
4.5	Ardelės analizė	50

4.6	Teršalų koncentracija dūmuose	53
4.7	Šieno bei šiaudų granulių kokybė ir parametrai	54
5	IŠVADOS	58
6	LITERATŪRA	59

Paveikslų sąrašas:

2.1 pav. Si, P, K, Na, Ca, Mg, S, Cl koncentracijos skirtingų rūšių biokure (elementų koncentracijos pateiktos mol/kg)	12
2.2 pav. Mažai (apačioje) ir daug (viršuje) silicio K ir Cl išskyrimo palyginimas	13
2.3 pav. Na/K, Si, P ir Ca/Mg įtaka pelenų lydymosi temperatūrai	17
2.4 pav. Pakuroje vykstančių procesų schema	18
2.5 pav. Pakuros vaizdas	18
2.6 pav. Degimo metu vykstančios reakcijos	19
2.7 pav. Chloro sukeltos metalo korozijos mechanizmas	20
2.8 pav. SO ₂ ir HCl šilumokaičio metalo ardymo mechanizmas	22
2.9 pav. Įvairių rūgščių kondensacijos temperatūros priklausomybė nuo koncentracijos dūmuose	24
2.10 pav. skirtingų biokuro rūšių $(K+Na)/[x*(2S+Cl)]$ molinio santykio palyginimas.....	28
2.11 pav. skirtingų biokuro rūšių K+Na+Zn+Pb kuro indekso palyginimas	29
2.12 pav. Biokuro lydymosi temperatūros priklausomybė nuo kuro molinių santykių Si/(Ca+Mg) (a) ir (Si+P+K)/(Ca+Mg) (b).....	30
2.13 pav. Skirtingų biokuro rūšių (Si+P+K)/(Ca+Mg) kuro molinio santykio palyginimas	30
2.14 pav. Skirtingų biokuro rūšių 2S/Cl kuro molinio santykio palyginimas.....	31
2.15 pav. Skirtingų biokuro rūšių AI indekso palyginimas.....	33
3.1 pav. Skaičiuoklės dalies, skaičiuojančios kuro molinius santykius, vaizdas	34
3.2 pav. Skaičiuoklės dalies, skaičiuojančios kuro indeksus pagal pelenų sudėtį, vaizdas	35
3.3 pav. Pelenų lydymosi temperatūros priklausomybė nuo $(SI+P+K)/(Ca+Mg+Al)$ molinio santykio	36
3.4 pav. Pelenų lydymosi temperatūros nuo $(SI+P+K)/(Ca+Mg+Al)$ molinio santykio priklausomybė	37
4.1 pav. Principinė koroziją sukeliančių junginių schema	43
4.2 pav. Garo katilo pakuros pjūvis.....	44
4.3 pav. Pakuroje vykstančio degimo vaizdas.....	44
4.4 pav. Garo katilo pakuros vaizdas prieš valymą.....	45

4.5 pav. Nuosėdos iš dūmų vamzdžių.....	45
4.6 pav. Pakuros vaizdas po valymo	46
4.7 pav. Nuosėdų SEM/EDS analizė.....	47
4.8 pav. Pelenų SEM/EDS analizė. Raudonai pažymėta silicio „griaučių“ struktūra, mėlynai pažymėti K ₂ SO ₄ kristalai	49
4.9 pav. Šiaudų granulės SEM analizė	50
4.10 pav. Tiriama ardelė.....	50
4.11 pav. Nuosėdų nuo ardelės SEM/EDS analizė	51
4.12 pav. Ardelės GDS analizė	52
4.13 pav. Mechaniškai nepatvarios šiaudų granulės	56

Lentelių sąrašas:

2.1 lentelė. Apibendrinamoji elementų degimo savybių lentelė [15]	16
2.2 lentelė. Būdai sumažinti biokure esančių elementų neigiamą poveikį [21]	25
2.3 lentelė. X koeficientas skirtingoms biokuro rūšims [14]	27
2.4 lentelė. Skirtingų biokuro rūšių AI ir $R_{b/a}$ indeksų palyginimas [8].....	33
3.1 lentelė. Pasirinkto šiaudų granuliu kuro elementinė sudėtis	38
3.2 lentelė. Šiaudų kuro moliniai santykiai, degimo savybių prognozės ir padėtis realiame katile	39
3.3 lentelė. Šiaudų pelenų sudėtis	39
3.4 lentelė. Kuro indeksų vertės su prognozėmis bei realaus objekto charakteristikos	40
4.1 lentelė. Nuosėdose tirtų elementų kiekiai	47
4.2 lentelė. Katilo parametrai	48
4.3 lentelė. Elementų kiekiai pakuros pelenuose:	50
4.4 lentelė. Katilo parametrai esant skirtingiems režimams apkrovimams ir CO ₂ bei NO _x išmetami kiekiai	54
4.6 lentelė. Kuro energetinės charakteristikos	55
4.7 lentelė. Granulių mechaninis atsparumas.....	57

Romančikaitė, Kristina. Biokuro sudėties įtaka degimo savybėms. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Kęstutis Buinevičius; Kauno technologijos universitetas, Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: Energijos inžinerija

Reikšminiai žodžiai: įtaka, elementai, degimas, biokuras, sudėtis, kuro moliniai santykiai

Kaunas, 2016. 60 p.

SANTRAUKA

Skirtingų rūšių biokuras pasižymi nevienodomis degimo charakteristikomis. Šiame darbe apžvelgtos su biokuro sudėtimi susijusios problemos: korozija, šlakų susidarymas, žema pelenų lydymosi temperatūra, šilumos mainų paviršių tarša, dujiniai teršalai. Tam, kad išvengtų šių problemų buvo sudaryta skaičiuoklė, kuri teikia prognozes apie galimas kuro savybes degimo metu. Šios skaičiuoklės prognozės buvo palygintos su biokurą deginančiu įrenginiu ir įsitikinta, kad šį degimo savybių prognozavimo įrankį galima naudoti vertinant kitas biokuro rūšis.

Romančikaitė, Kristina. Influence of Biofuel Composition to Combustion Characteristics: Master's final project / supervisor assoc. prof. Kęstutis Buinevičius. Faculty of Mechanical Engineering and Design, Kaunas University of Technology.

Research area and field: Energy engineering

Key words: influence, elements, combustion, biofuel, composition, fuel molar ratio

Kaunas, 2016. 60 p.

SUMMARY

The different types of biofuels are characterized by different combustion characteristics. This paper reviews the main biofuel-related problems: corrosion risk, slag formation, fouling, low ash melting temperature, gaseous emissions. In order to avoid these problems predictive calculator was made for evaluation of combustion-relevant properties of biomass fuels. Applicability of this calculator was evaluated in real-scale biofuel combustion plant. This prognostic tool can be applied for the accurate qualitative predictions of different biomass fuels.

1 ĮVADAS

Šiame sparčiai besivystančios ekonomikos amžiuje, kai nuolat auga energijos poreikis ir ūkio plėtra, todėl žmonija spėjo pajauti energijos išteklių mažėjimą. Vis labiau populiarėja greitai atsinaujinančių išteklių naudojimas, nes dabartinė energijos sektoriaus padėtis neatidėliotinai verčia ieškoti galimybių užtikrinti vartojimo poreikius atitinkančią energijos gamybą.

Augalų biomasė (mediena, šiaudai, energetiniai augalai) yra vienas svarbiausių atsinaujinančios energijos šaltinių Lietuvoje ir jau dabar sudaro gana didelę vietinio kuro dalį. Energetinėms reikmėms galima naudoti ne tik miško kirtimo ir medienos perdirbimo atliekas, tam auginamus medžius, bet ir žemės ūkio gamybos šalutinį produktą – šiaudus, įvairias žoles, ir specialiai energetinėms reikmėms augintus rapsus, kvietrugius, tradicinius žemės ūkio žolinius ir kitus augalus.

Alternatyvios biokuro rūšys, pavyzdžiui, agrarinės kilmės kuras, pasižymi probleminėmis degimo savybėmis. Todėl, norint efektyviai išnaudoti agrarinės kilmės biokurą kurą, didžiulis dėmesys reikalingas tiek atliekant tokio kuro sudėties tyrimus, tiek parenkant deginimo technologijas. Visa tai leidžia priimti kitokius inžinerinius sprendimus lyginant su medienos kurą deginančiais įrenginiais.

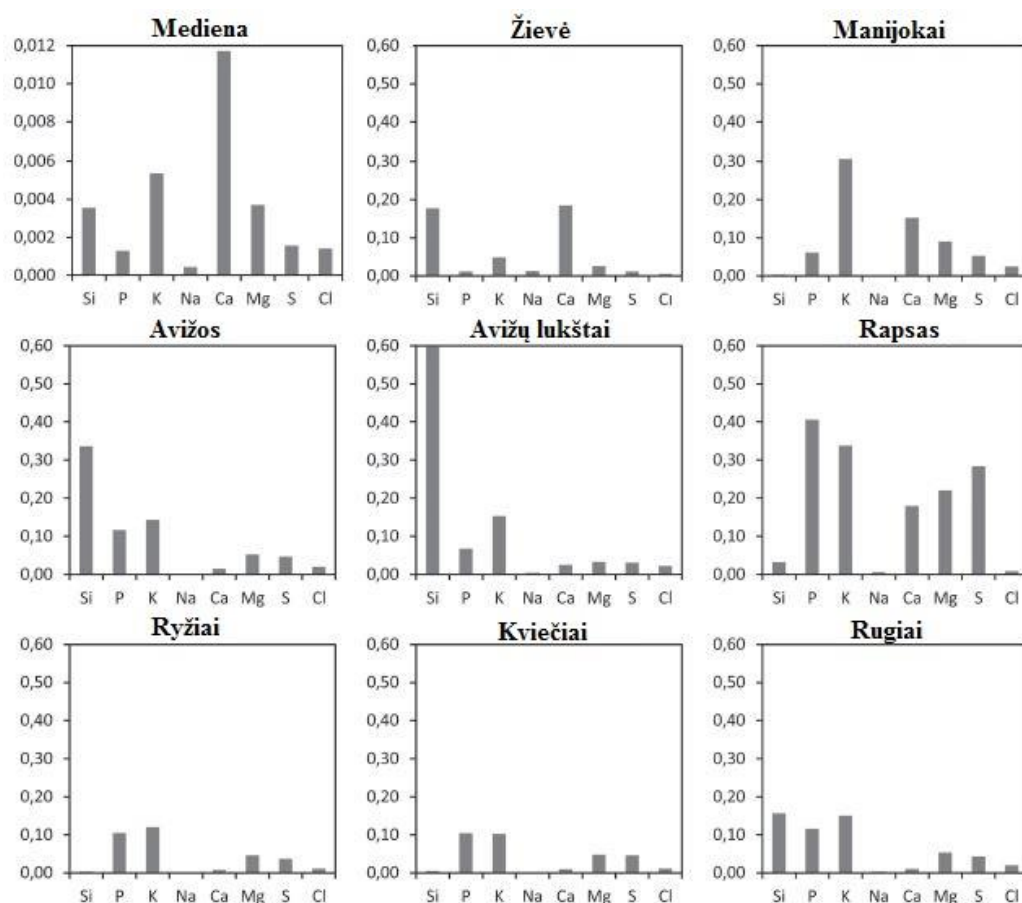
Prieš įrengiant kuro deginimo įrenginį, reikalinga atlikti įvairių biokuro parametrų tyrimus. Vienas iš galimų tyrimų variantų yra pasirinkto kuro deginimas eksperimentiniame stende, kur įvertinamos kuro degimo charakteristikos. Kitas būdas skirtas įvertinti degimo charakteristikas yra kuro molinių santykių skaičiavimas. Šio metodo pranašumas yra tai, kad jis nereikalauja didelių laiko ir finansinių sąnaudų.

Šiame darbe buvo tirta, kokie procesai vyksta katile, kūrenamame šiaudų ir pievų šieno granulėmis. Taip pat atlikta kompleksinė kuro sudėties analizė. Pagrindinis dėmesys skiriamas kritinių elementų įtakai pelenų susidarymui ir lydymosi būsenai ant šilumos mainų paviršių. Ištirta pakuros ardelė ir įvertinta, kaip ją paveikė šiaudų ir pievų šieno granulių degimas. Taip pat sudaryta kuro mineralinės dalies komponentų įtakos degimo savybėms nustatyti skirta skaičiuoklė.

2 LITERATŪROS APŽVALGA

2.1 Biokuro elementinė sudėtis

Skirtingų biokuro rūšių sudėtis yra nevienoda. Augalų biomasės kurą apibūdina anglies, vandenilio, sieros ir į junginius su šiais elementais įeinančio deguonies ir azoto kiekis. Be degiųjų elementų, biomasėje yra nedidelis kiekis fosforo, kalio, natrio, chloro, silicio ir labai nedidelis kiekis kitų elementų, kurie degimo metu sudaro pelenus. Be to, biomasės kure visuomet būna tam tikras vandens kiekis, kurį nurodo biomasės visuminė drėgmė. 2.1 pav. pateikiama skirtingų biokuro rūšių silicio, fosforo, kalio, natrio, kalcio, magnio, sieros ir chloro koncentracijos. Medienos biokure dominuoja didesni kiekiai kalcio ir magnio, žoliniuose augaluose dominuoja šarminiai metalai ir silicis. Rapsas ir avižos turi didelius kiekius fosforo. Kieto biokuro sudėtis turi daugialypį efektą degimo proceso metu. Įvertinus kuro elementinę sudėtį parenkama deginimo technologija.

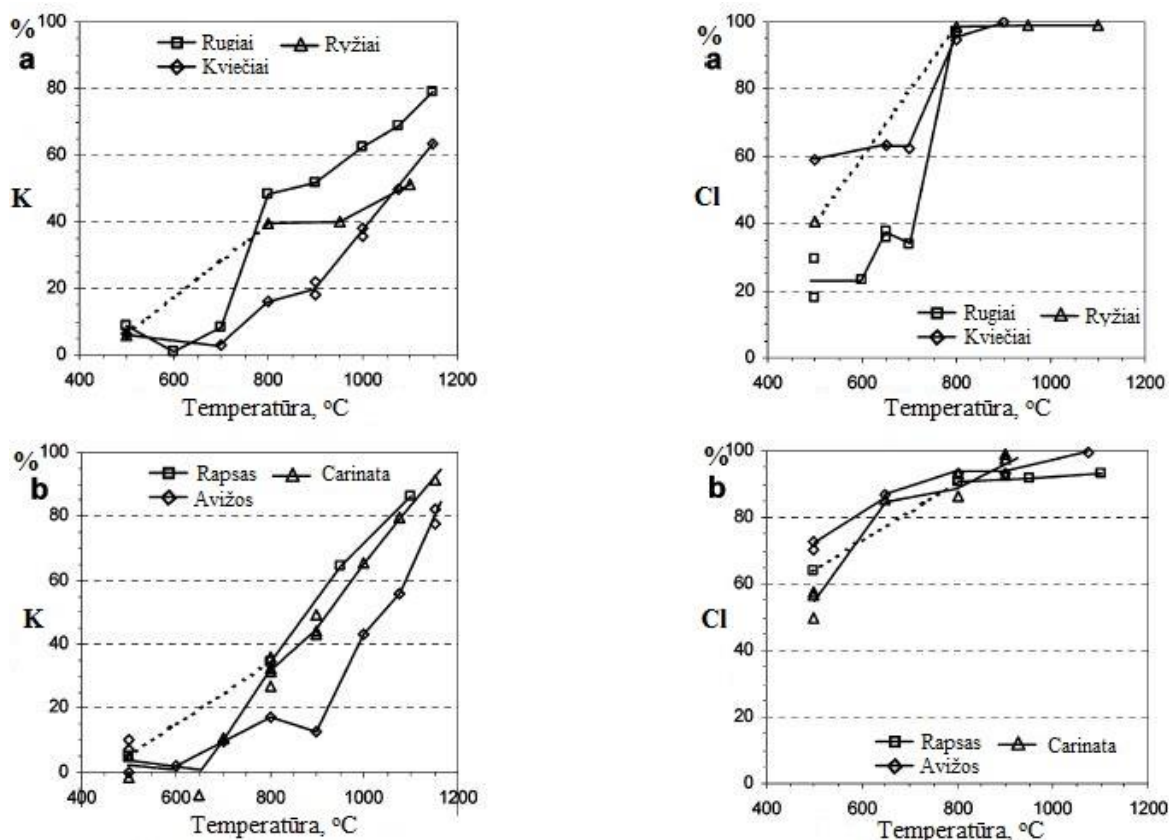


2.1 pav. Si, P, K, Na, Ca, Mg, S, Cl koncentracijos skirtingų rūšių biokure (elementų koncentracijos pateiktos mol/kg) [4]

Nustatant deginimo technologijos parametrus ar parenkant patį deginimo įrenginį, labai svarbu atsižvelgti ir į degimo metu susidarantių pelenų sudėtį, jų savybes. Apie 95 % biokuro mineralinės dalies sudaro silicio, kalcio, magnio, natrio, kalio, fosforo, sieros chloro, aliuminio, geležies ir mangano junginiai. Geležis ir manganas dažniausiai jungiasi su deguonimi, sudaro

oksidus ir nebedalyvauja kitose reakcijose. Biokurą pagal pelenų sudėtį galima klasifikuoti į daug silicio, mažai silicio ir daug fosforo turintį biokurą [12]. Daug silicio turinčių pelenų grupei galima priskirti rugių, kviečių ir ryžių šiaudus, kurių pelenuose dažniausiai dominuoja silikatų-šarminių metalų junginiai. Rapsų šiaudų pelenuose randama mažai silicio junginių, todėl jie priskiriami mažai silicio turinčiai grupei. Šios grupės pelenuose dominuoja dideli kiekiai kalcio ir kalio, todėl tikėtina, kad tarp pelenų vyks druskų susidarymo reakcijos. 2.2 pav. pavaizduoti kalio ir chloro išsiskyrimo iš mažai ir daug silicio turinčio biokuro grafikai. Lyginant tai pačiai grupei priklausančių biokuro rūšių kreives galima įžvelgti tendencijas.

Avižų šiaudus galima priskirti daug fosforo turinčiai grupei. Avižų šiaudų pelenuose randami sąlyginai maži kiekiai silicio ir dideli kiekiai kalcio. Tačiau dėl mažo kalio kiekio degimo proceso savybės bus labai panašios į daug silicio turinčio biokuro [12].



2.2 pav. Mažai (apačioje) ir daug (viršuje) silicio K ir Cl išskyrimo palyginimas [12]

2.2 Biokure esančių elementų savybės

Anglis, vandenilis ir deguonis yra pagrindiniai kieto biokuro komponentai ir turi didelę įtaką kuro šilumingumui. Anglies skirtingame biokure randama apie 35-55 % (degioje masėje), vandenilio – 6-8 % (degioje masėje), o deguonies kiekis paprastai svyruoja 40-50%.

Chloras. Medienos biokure chloro kiekiai yra maži, žymiai didesni kiekiai randami žoliniame biokure, grūduose ir vaisių atliekose. Augaluose chloras dalyvauja fotosintezės procesuose, padeda augale paskirstyti vandenį ir maisto medžiagas. Degimo metu kure esantis Cl

suformuoja dujinius HCl ir Cl₂ junginius arba šarminius chloridus KCl ir NaCl. Vėstant dūmams katile, didžioji dalis Cl junginių kondensuojasi druskų pavidalu ant šilumokaičių paviršių arba ant lakiųjų pelenų. Chloro korozija pasireiškia tada, kai chloro kiekis biokure yra daugiau nei 0,1 %.

Chloras palengvina šarminių elementų išsiskyrimą iš biokuro, suformuodamas KCl. Jis gali kondensuotis ant kietųjų dalelių arba ant paviršių, sukeldamas koroziją. Jei chloro nėra, kalis gali sudaryti KOH, kuris taip pat sukelia koroziją. Esant žemoms temperatūroms kalis suformuoja susikondensavusius sulfatus, chloridus ir silikatus. Jei kure bus sieros, bus suformuojamas stabilus K₂SO₄.

Priemonės nuo chloro korozijos: automatinė šilumokaičių valymo sistema, šilumokaičio vamzdžių antikorozinė danga, tinkamų medžiagų parinkimas. Taip pat sumažinti HCl emisijas galima „plaunant“ kurą nuo Cl, taip pat galima naudoti klinčių skruberį, sausą kalcio hidroksido absorbciją.

Siera. Siera yra sudedamoji augalo struktūros dalis, kuri dalyvauja proteinų sintezėje. Siera, kaip ir chloras, suformuoja dujinius junginius: SO₂, SO₃ ir šarminius sulfatus. Vėstant dūmams, SO_x suformuoja sulfatus, kondensuojasi ant šilumos mainų paviršių, arba suformuoja lakiuosius pelenus, arba reaguodama su ant šilumos paviršių nusėdusiomis nuosėdomis sukelia sulfatavimo reakcijas.

Cl ir S atsakingi už nuosėdų susidarymą ir koroziją. Taip pat šie elementai yra atsakingi už aerozolių formavimąsi. Cl suformuoja HCl, PCDD/F, o S – SO_x. Siera skatina kalio sulfatų formavimąsi, tai sumažina kalio chlorido susidarymą. Sieros buvimas padidina korozijos problemas, kurios susijusio su chloridų sancaupomis vykstant sulfatavimo mechanizmui. Kalcis suriša sierą pakuros dugno pelenuose.

Priemonės nuo sieros korozijos naudojamos tokios pat, kaip ir chlorui.

Azotas. Kuro N kiekis daro įtaką NO_x susidarymui.

Mineralinė dalis. Pelenus sudarančius elementus suskirstyti į dvi grupes:

- pagrindinius – aliuminį, kalcį, geležį, kalį, magnį, natrių, fosforą, silicį, titaną;
- smulkiuosius - arseną, barį, kadmį, kobaltą, chromą, varis, gyvsidabrij, manganą, molibdeną, nikelį, šviną, stibį, talį, vanadij, cinką, kurie su chloru ir siera suformuoja junginius.

Magnio ir kalcio oksidai lydosi esant aukštai temperatūrai (atitinkamai 2852 °C ir 2613 °C), todėl vykstant degimo procesui, nesilydo. Todėl šie junginiai padidina pelenų lydymosi temperatūrą.

Silicis biomasėje aptinkamas SiO_2 ir Si(OH)_4 junginių pavidalu. SiO_2 lydosi esant aukštai temperatūrai (1713 °C). Agrarinės kilmės biomasėje silicio koncentracijos yra gana didelės. Silicij augalai daugiausia pasisavina iš aplinkos (oro, dirvožemio ir pan.). Si(OH)_4 monosilicio rūgštis daugelyje grūdinių kultūrų ląstelių struktūroje suformuoja silicio tinklą. Išoriniam šiaudo paviršiui silicis suteikia struktūrinį tvirtumą ir apsaugą nuo mikroorganizmų.

Fosforas augaluose reikalingas baltymų metabolizmui ir atlieka reikšmingą vaidmenį energijos apykaitoje. Fosforas biomasėje egzistuoja fosfatų junginiuose. Degant biomasei, fosforas dažniausiai išleidžiamas kaip P_2O_5 , kuris yra gana lakus degimo temperatūroje. Tačiau prie tam tikrų sąlygų, fosfatų išsiskyrimas gali sumažėti dėl hidrokarbonatų susidarymo, todėl gali padidėti elementinio fosforo išsiskyrimas.

Agrarinėje biomasėje kalis yra dominuojantis šarminis elementas. Augaluose K ir Cl atlieka pH reguliavimo funkciją, reguliuoja osmosinį slėgį, stimuliuoja enzymų veiklą. Degimo metu šarminiai metalai (Na ir K) suformuoja mažai stabilus oksidus. Reaguodami su vandens garais sudaro stabilus ir lakius šarmų junginius KOH ir NaOH (dujiniai). Taip pat šarminiai metalai mažina pelenų lydymosi temperatūrą.

Aliuminis neatlieka jokios žinomos biologinės funkcijos ir laikoma, kad biokure jo atsiranda dėl užteršimo dirva. Tačiau aliuminis vaidina svarbų vaidmenį pelenų transformacijos procesuose.

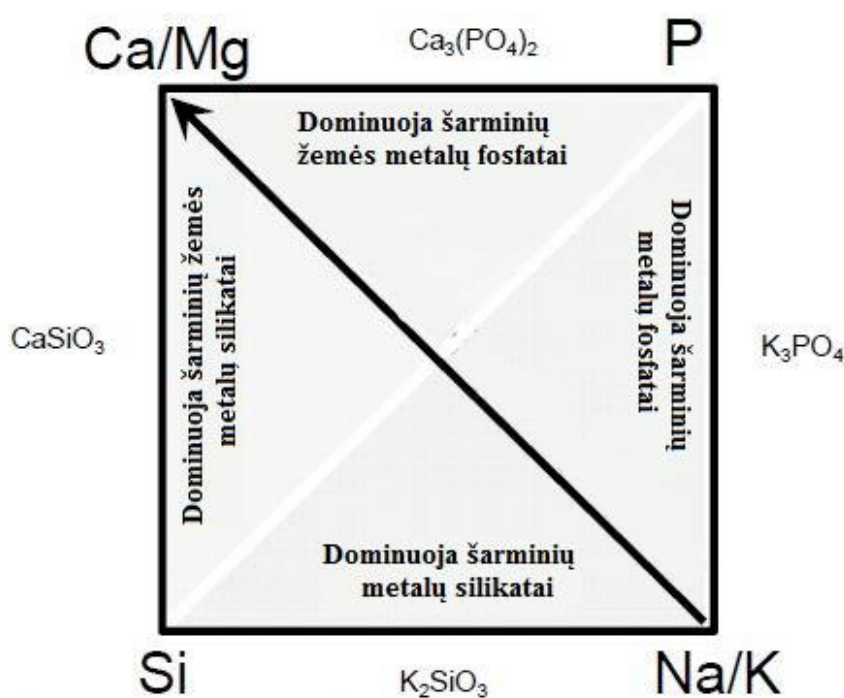
Aukšta degimo temperatūra ir redukuojanti atmosfera skatina sunkiųjų metalų (cinko, švino, kadmio) išgaravimą. 2.1 lentelėje pateiktos elementų savybės ir technologinės galimybės, kaip išvengti elementų sukeliama neigiamo poveikio.

2.1 lentelė. Apibendrinamoji elementų degimo savybių lentelė [15]

Elementas	Koncentracija kure (sausas masė), %	Sukeliamas neigimas efektas	Pasižymintios kuro rūšys	Technologinės galimybės išvengti
Azotas	>0,6	NOx emisijos	Šiaudai, avižos, žolės, grūdai, vaisių atliekos	Oro laipsniavimas Kuro laipsniavimas SNCR SCR
Chloras	>0,1	Korozija	Šiaudai, avižos, žolės, grūdai, vaisių atliekos	Kuro išplovimas Automatinės šilumos mainų paviršių valymo sistemos Antikorozinė danga Tinkamų medžiagų parinkimas
	>0,1	HCl emisijos	Šiaudai, avižos, žolės, grūdai, vaisių atliekos	Sausa absorbcija Skruberis Kuro išplovimas
	>0,3	PCDD/F emisijos	Šiaudai, avižos, žolės	Absorbcija su aktyvuota anglimi
Siera	>0,1	Korozija	Šiaudai, avižos, žolės, vaisių atliekos, žievė, grūdai	Kaip chlorui
	>0,2	SOx emisijos		Kaip chlorui
Kalis	>7,0 (pelenuose)	Pelenų lydymosi temperatūra	Šiaudai žolės, grūdai	Temperatūros kontrolė pakuroje
		Nuosėdos, korozija	Šiaudai žolės, grūdai	Kaip chlorui
		Aerozolių formavimasis	Šiaudai žolės, grūdai	Efektyvios gaudymo priemonės, kuro plovimas

2.3 Pelenų lydumą veikiantys elementai

Šiaudų bei kitų žolinių kultūrų kilmės biokuro pelenų lydymosi temperatūros yra ženkliai mažesnės negu medienos kuro. Pelenų lydymosi temperatūra priklauso nuo pelenų sudėties: Ca ir Mg padidina lydymosi temperatūrą, o Si, K ir Na sumažina. 2.3 pav. pavaizduota diagrama, kuri atspindi Na/K, Si, P ir Ca/Mg įtaką pelenų lydymosi temperatūrai, rodyklė vaizduoja lydymosi temperatūros didėjimo kryptį. Taip pat ir chloras daro įtaką pelenų lydymosi temperatūrai: chloras sustiprina kalio mobilumą dujinėje fazėje, todėl K nukeliavęs tolyn ant šilumos mainų paviršių kondensuojasi. Visa tai sukelia šlakų ir nuosėdų susidarymą. Taip pat lydosi ir lakieji pelenai, kurie prilimpa prie šilumos mainų paviršiaus sudarydami kietas susilydžiusias nuosėdas. Kietų nuosėdų susidarymas dėka lipnių lakiųjų pelenų gali būti paspartintas dėl susidariusių šarmų ir sunkiųjų metalų druskų mišinių (šarminiai chloridai ir sulfatai kartu su Zn ir Pb chloridais).



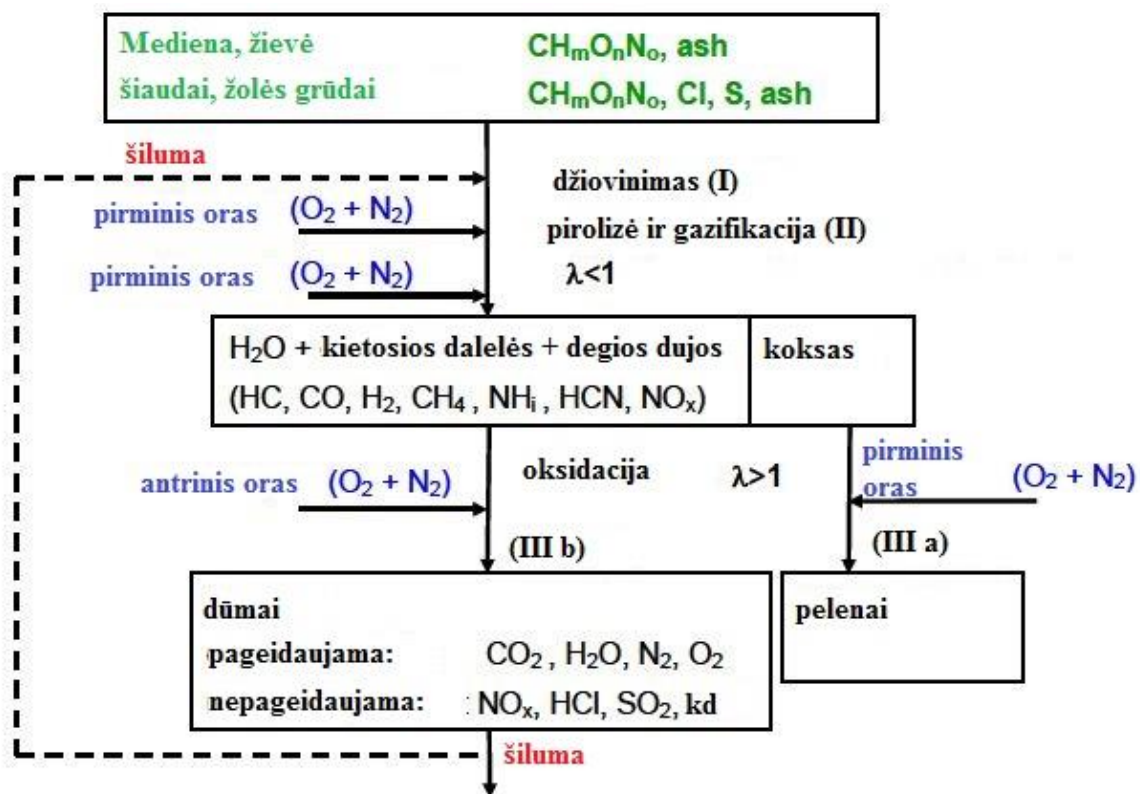
2.3 pav. Na/K, Si, P ir Ca/Mg įtaka pelenų lydymosi temperatūrai [23]

Svarbu pažymėti, kad kalis ir natrius kartu su chloru ir siera vaidina pagrindinį vaidmenį korozijos susidarymo mechanizmuose. Taip pat šarminių metalų ir sunkiųjų metalų chloridų mišinių sulfatavimo reakcijos sukelia koroziją.

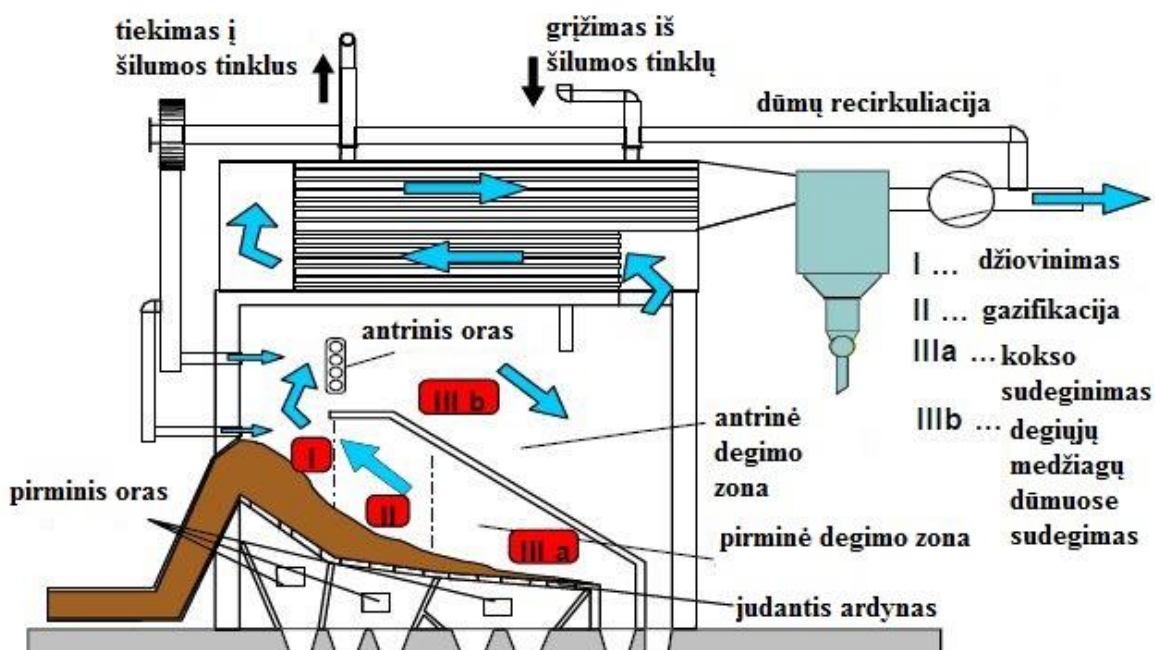
2.4 Degimo metu vykstantys procesai

Degant kurui vyksta reakcijos, kurių metu išsiskiria šiluma. Principinė reakcijų schema pateikta 2.4 pav. Procesų vietos deginimo įrenginyje 2.5 pav. Kuras pirminėje oro tiekimo zonoje išdžiūsta ir vyksta pirolizė ir gazifikacija. Degimas vyksta su deguonies trūkumu. Pirmos degimo

zonos degimo produktai yra vandens garai, smulkios nesudegusio kuro dalelės, degios dujos (HC, CO, H₂, CH₄, HCN, NO_x) ir koksas. Šie produktai keliauja į antrinę zoną, kur toliau sudeginami su deguonies pertekliumi. Tikslas - sureguliuoti degimą taip, kad nebūtų nepageidaujamų produktų (NO_x, HCl, SO_x, kietųjų dalelių).

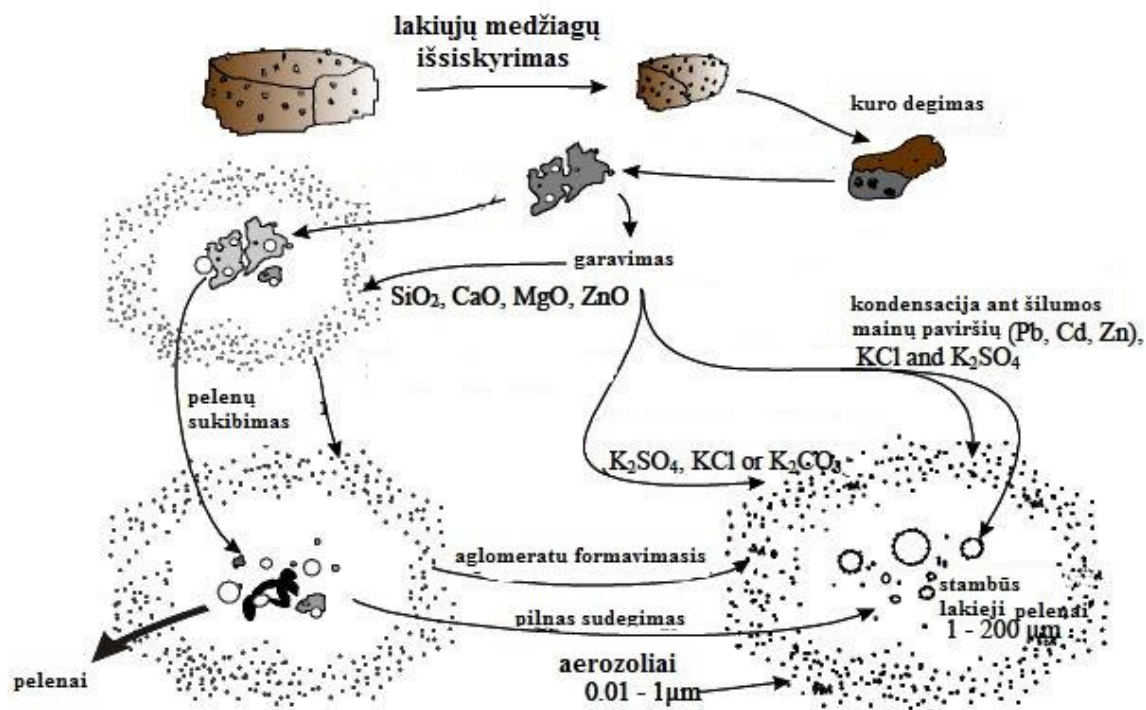


2.4 pav. Pakuroje vykstančių procesų schema [15]



2.5 pav. Pakuros vaizdas [15]

2.6 pav. pavaizduota kietojo biokuro degimo metu vykstančių reakcijų. Pirminis procesas yra lakiųjų medžiagų išsiskyrimas. Tada vyksta kokso degimas, pelenų sukibimas. Sukibę pelenai ima jungtis į aglomeratus. Iš aglomeratų išgaruoja lakūs junginiai, kurie kondensuojasi ant šilumos mainų paviršių arba formuoja aerozolius..



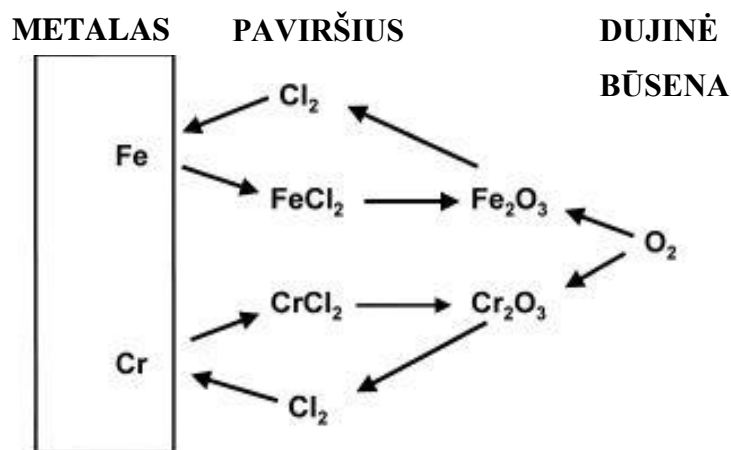
2.6 pav. Degimo metu vykstančios reakcijos [15]

2.4.1 Aukštatemperatūrinė chloro korozija

Dujos, kuriose yra Cl_2 , HCl , NaCl ir KCl , gali sukelti tiesioginę koroziją, nes padidėja metalų oksidacija (aktyvioji oksidacija). Aktyvi oksidacija – tai procesas, kurio metu vyksta šarminių sulfatų ir sunkiųjų metalų chloridų sulfatavimo reakcijos. Išlaisvinamas chloras, kuris skverbiasi pro metalo oksido apsauginę plėvelę, ardo metalą ir vyksta korozija. Aktyvi oksidacija yra aktualiausia aukštatemperatūrinei korozijai. Šios dujos taip pat sukelia šilumokaičių koroziją dėl susilydžiusių šarminių metalų sulfatų. Chloridai taip pat gali nusėsti ant paviršių ir taip sukelti koroziją.

Oksiduojančioje aplinkoje ir aukštoje temperatūroje plienas oksiduojasi suformuodamas termodinamiškai stabilią oksidų plėvelę. Šis sluoksnis yra lygus ir tankus, todėl jis sukuria barjerą tolimesnei deguonies ir kitų dujų difuzijai į metalą. Tačiau chloras iki metalo gali lengvai skverbti pro šio sluoksnio poras ar mikroįtrūkimus, kur reaguodamas su metalo lydiniu suformuoja metalų chloridus. Kai dūmuose HCl dujų yra 0,2 %, apsauginis sluoksnis tampa netolygus. Padidinus iki 0,8 % - Fe_2O_3 sluoksnis suyra, Fe_3O_4 tampa nelygus ir porėtas. Kai HCl

yra 2 % – tolygus sluoksnis pažeidžiamas ir koroziją sukeliančios dujos lengvai pasiekia FeO ir Fe. Kadangi po apsauginiu oksidų sluoksniu yra mažai deguonies, todėl lakūs metalų chloridai kaip FeCl₂ ir CrCl₂ yra termodinamiškai stabilūs. Tačiau šie metalų chloridai gali difunduoti atgal į metalo viršutinį sluoksnį [12]. Deguonies kiekis didėja didėjant atstumui nuo metalo, todėl metalų chloridai oksiduojasi į kietus metalų oksidus. Tokiu būdu suardomas apsauginis metalo oksidų sluoksnis. Tuo būdu susiformuoja ciklas, kuris pavaizduotas 2.7 pav.



2.7 pav. Chloro sukeliama metalo korozijos mechanizmas [12]

Chloras ir jo junginiai suformuoja rūgštinius paviršių teršalus ir aerozolius, kurių nusėdimas ant šilumos mainų paviršių sukelia aukštatemperatūrinę koroziją. Aukštose temperatūrose šarminiai metalai gali išgaruoti iš susikondensavusios fazės (skystų šarminių silikatų ir kieto aminosilikato) ir pagamina dujinius šarminių metalų chloridus.

Chloras degimo metu išskiria dviem etapais: 60 % išsiskiriama pirolizės metu esant 200-400 °C temperatūrai, 400-700 °C temperatūros ruože chloras neišsiskiria, likutinė chloro dalis išsiskiria prie 700-900 °C [12].

Šarminių metalų chloridų apnašų sulfatavimo reakcijos taip pat prisideda prie korozijos. Nusėdęs kalio chloridas reaguoja su SO₂ ir/arba SO₃ dujomis, suformuoja termodinamiškai stabilų kalio sulfatą. Išsiskyręs HCl išsisklaido link metalo paviršiaus, ir suformuoja lakius metalo chloridus.

Staigi korozija išsilydžiusiuose chloriduose atsiranda dėl vyraujančių oksiduojančių sąlygų ir prislopintų redukuojančių sąlygų, taip pat besikeičianti dūmų sudėtis daro įtaką vidutinei korozijai.

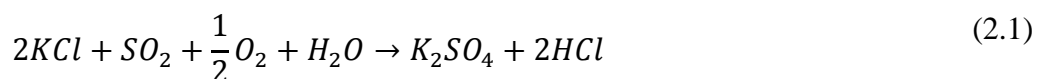
Chloras padidina kalio lakumą. Esant žemoms temperatūroms kalis suformuoja sulfatus, chloridus ir silikatus, kurie kondensuojasi ant šilumos mainų paviršiaus. Degimo proceso metu didžioji dalis kalio išsiskiria dujinėje fazėje ir sudaro KCl ir KOH. Kalio išsiskyrimas priklauso nuo kuro neorganinės sudėties. Du svarbiausi kalio išlaisvinimo parametrai šie moliniai

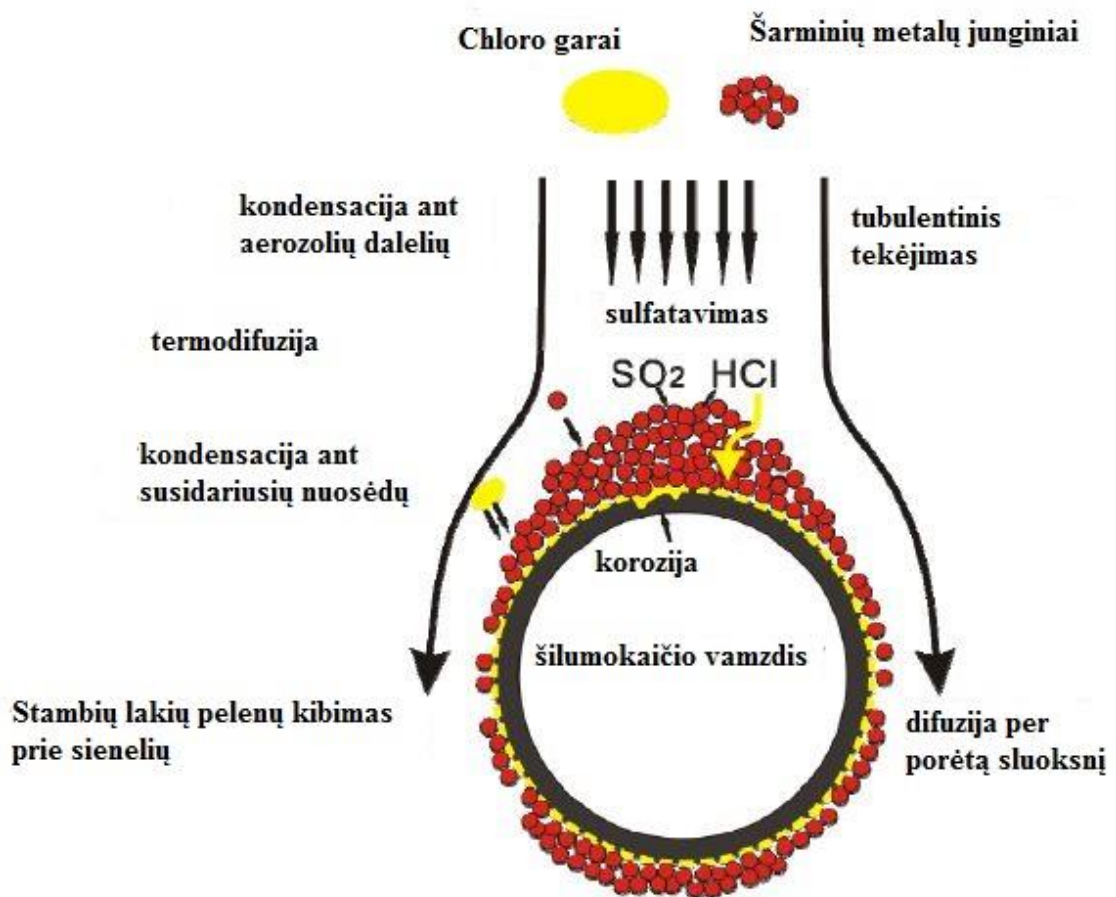
santykiai: K/Si ir Cl/Si [12]. Yra ištirta, kad šarminių metalų oksidai susijungę su silikatais tampa mažiau lakūs. Jei silikatų koncentracija lyginant su kaliu bus didelė (mažas K/Si molinis santykis), bus sumažintas kalio išsiskyrimas dujinėje fazėje. Tačiau didelė chloro koncentracija lyginant su kaliu (didelis Cl/K molinis santykis) padidina kalio lakumą dėl didelio KCl garų slėgio. KCl išsiskyrimas prasideda prie 700-830°C. Esant 1078 °C temperatūrai, KCl išsiskyrimas mažėja, o HCl ir KOH – didėja. KCl išsiskyrimas dujinėje fazėje padidėja nuo 800-1100 °C. Biokuras, kurio didesnis Cl/K santykis, išskiria daugiau kalio prie 700-800°C, dažniausiai kaip KCl junginį. Chloras skatina kalio išsiskyrimą ir mažina jo surišimą silikatų struktūrose.

2.4.2 Sieros korozija (sulfatavimo reakcijos)

Chloro kiekis nuosėdose ir SO₂ kiekis dūmuose yra svarbūs faktoriai korozijos procesui. Jei biokuro sudėtyje yra daugiau nei 0,1 % (degiojoje masėje) sieros, vyks sulfatavimo reakcijos ir bus formuosis stabilūs kalio sulfatai (K₂SO₄).

Žemiau 550°C, pelenų nuosėdos formuoja korėtą sluoksnį, kuris leidžia dujoms difunduoti tarp vamzdžio sienelės ir dūmų. Tačiau padidėjus metalo temperatūrai, išsilydo pelenų nuosėdų sluoksnis ir smarkiai padidėja korozijos greitis. Sulfatinių nuosėdų lydymosi temperatūra priklauso nuo parcialinio SO₃ slėgio, kalio ir natrio santykio bei kalcio buvimo. 2.8 paveiksle pavaizduota sieros ir chloro korozijos mechanizmai. Dūmuose esantys SO₂ ir HCl sąveikauja su šilumokaičio metalu, ardomas metalo apsauginis sluoksnis, vyksta korozija. Kadangi dar dūmuose yra ir kitų elementų tokių, kaip kalis, metalo oksidų plėvelės ardymo metu išsiskyres chloras susijungia su kaliu sudarydamas kalio chloridą. Kalio chloridas taip pat gali būti susiformavęs pakuroje, degimo metu. SO₂ reaguoja su KCl, susidaro K₂SO₄ – vyksta sulfatavimo reakcija:





2.8 pav. SO₂ ir HCl šilumokaičio metalo ardymo mechanizmas [17]

Degimo proceso metu siera pelenuose sudaro kalcio ir kalio sulfatus, kurie didesnėje nei 1000°C temperatūroje išlieka stabilūs. Silikatai mažina K₂SO₄ temperatūrinį stabilumą pelenuose, nes kalis 800-900 °C temperatūroje gali jungtis su silikatais. Sieros oksidai prastai arba visai nesijungia su silikatais.

Chloridų buvimas turi įtakos išsilydžiusių sulfatų sukeliama korozijai:

- Chloridai pažeidžia metalų apsauginį sluoksnį. Paprastai SO₂ ir SO₃ negali prasiskverbti per apsauginį sluoksnį. SO_x gali skverbti per įtrūkimus apsauginiame sluoksnyje.
- Chloridai mažina šarminių sulfatų lydymosi temperatūrą.

2.4.3 Pelenų lydumas ir nuosėdų susidarymas

Kalis suformuoja įvairius žemos lydymosi temperatūros eutektinius junginius. Pavyzdžiui, eutektinė KCl ir K₂SO₄ lydymosi temperatūra yra 698 °C, kai atskirai šių junginių lydymosi temperatūros KCl – 770 °C, o K₂SO₄ - 1069 °C. Kalcio chloridas taip pat suformuoja žemos lydymosi temperatūros eutektinius junginius su geležimi FeCl₂ ir chromu CrCl₂ (atitinkamai 355 °C ir 470 °C). KCl suformuoja itin žemos lydymosi temperatūros eutektinius junginius su FeCl₃ (202-220 °C). Didelis kalio kiekis daro įtaką pelenų lydymuisi

Šarminių metalų chloridai nusėda ant vamzdžių sienelių, vykstant sulfatavimo reakcijai (jungiantis su SO_2) išsiskiria Cl_2 , kuris skverbiasi į metalą.

Pelenų sudėtyje esantys elementai ir dujų sudėtis daro didelę įtaką chloro ir šarminių metalų savybėms degimo metu. Todėl galima teigti, kad degimo charakteristikoms įtaką daro kuro sudėtis, degimo sąlygos bei slėgis. Dūmams vėstant, dujinis kalis kondensuojasi ant stambiu lakiųjų pelenų KCl , K_2SO_4 junginių pavidalu. Dalis kalio suformuoja aerzolių arba smulkius lakiuosius pelenus dėl kondensacijos, sulfatavimo ar karbonizacijos. Dalis aerzolių gali prilipti prie stambių lakiųjų pelenų. Dėl šiauduose esančio Si, daugiau susiformuoja $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$, kuris turi įtakos šlakavimuisi ir apnašų susidarymui pakuroje.

Pelenų nuosėdos gali suformuoti išsilydžiusias apnašas, kurios gali apriboti dūmų tekėjimą per katilą. Šios pelenų nuosėdos gali daryti įtaką aukštatemperatūrinei korozijai. Išsilydę junginiai padidina koroziją, nes cheminės reakcijos skystoje fazėje vyksta greičiau nei kietoje. Dėl susidariusių nuosėdų reikalingi dažni katilo valymo darbai.

Kai temperatūra didesnė nei $800\text{ }^\circ\text{C}$, kalis sudaro dujinės būsenos KCl ir KOH junginius. Kai temperatūra sumažėja ir dūmuose yra SO_2 , chloridas ir hidroksidas gali būti konvertuoti į sulfatus. Ne visas dujinis kalis sureaguoja su SO_2 sudarydamas K_2SO_4 junginį, dalis lieka KCl ir KCO_3 pavidale.

Apnašų sukeliama nepageidaujama poveikiai:

- Šilumos perdavimo mažinimas ir katilo efektyvumo sumažėjimas
- Dūmų tekėjimo apribojimas
- Nuosėdų kaupimasis ant bunkerio ir ant ardyno, dėl kurio reikia stabdyti katilą valymui
- Nuosėdos skatina koroziją.

2.4.4 Šlakų susidarymas

Šlakai yra išsilydžiusios ar labai klampios nuosėdos. Šlakai susidaro degimo zonoje veikiami spinduliuojančios šilumos. Nuosėdų susidarymas priklauso nuo junginių išgaravimo ir kondensavimosi ant šilumos mainų paviršiaus. Žoliniame kure yra nemažai silicio ir kalio, taip pat didesni kiekiai chloro. Todėl tikimybė, kad formuosios nuosėdos ir šlakai yra didelė.

Pirminės šlakų susidarymo priežastys:

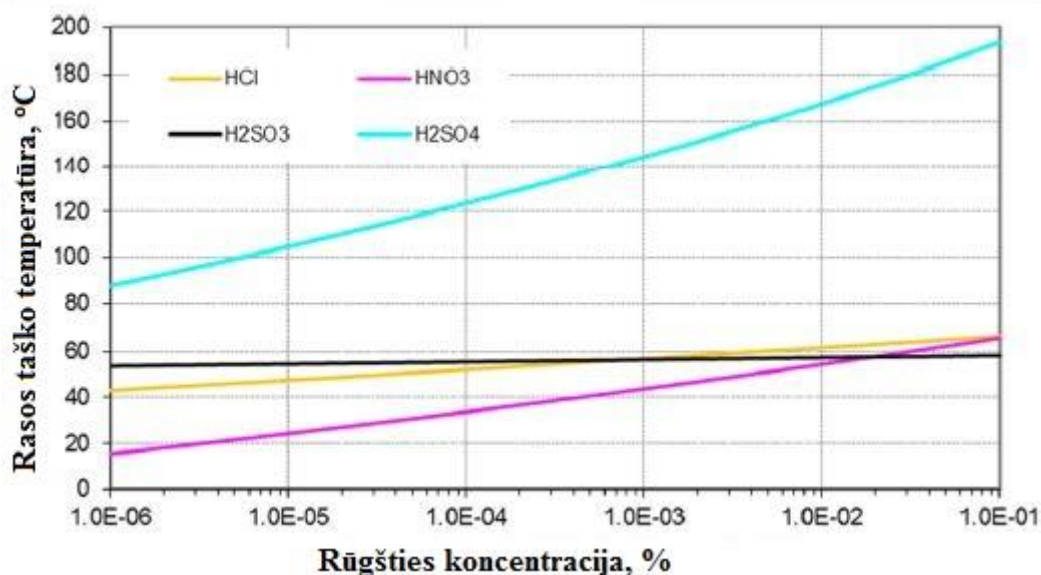
- Šarminių metalų reakcijos su siliciu suformuoja žemos lydymosi temperatūros šarminius silikatus (dažniausiai $>700\text{ }^\circ\text{C}$);
- Šarminių metalų reakcijos su siera suformuoja šarminius sulfatus.

Du galimi šlako prevencijos veiksmai:

- Parinkti degimo technologijas, kurios leidžia sumažinti šlako formavimąsi;
- Žaliavos paruošimas – pavyzdžiui, kuro žaliavos augimo metu mažinti K ir Si kiekius arba išplauti juos iš kuro.
- Grūdai turėtų būti pirolizuojami žemoje temperatūroje (< 700 °C)
- Biodujos gautos pirolizės metu turėtų būti deginamos atskiroje degimo zonoje aukštesnėje temperatūroje.

2.4.5 Sieros ir chloro rūgščių įtaka korozijos procesui

Deginant biokurą, išmetamosiose dujose gali susidaryti daug rūgščių, kurios kondensuojasi temperatūrose, žymiai aukštesnėse nei vandens rasos taškas. Padidintas sieros kiekis biokure nulemia dideles koncentracijas sieros rūgšties išmetamuose dūmuose. H_2SO_4 ypatinga tuo, kad ji pradeda kondensuotis jau nuo 85°C, o tai daro įtaką intensyviai žematemperatūrinei plieno korozijai. 2.9 paveiksle pateikiama HCl, HNO_3 , H_2SO_4 ir H_2SO_3 rūgščių kondensacijos temperatūros priklausomybė nuo rūgšties koncentracijos dūmuose. H_2SO_4 rūgšties kondensavimosi temperatūros yra aukštos, todėl deginant sieringą biokurą reikia palaikyti tinkamą temperatūrinį režimą tam, kad būtų išvengta korozijos.



2.9 pav. Įvairių rūgščių kondensacijos temperatūros priklausomybė nuo koncentracijos dūmuose [16]

2.5 Biokuro elementų neigiamo poveikio mažinimo būdai

Siekiant pagerinti biokuro degimo savybes, prieš jį panaudojant energijos gavybai, reikia sumažinti neigiamą poveikį sukeliančių elementų koncentracijas arba jų santykį su kitais elementais. Būdai neutralizuoti šarminius elementus kure:

- Išplovimas;

- Kaolino priedai;
- Deginimas su kitais kurais, turinčiais sieros ar koalino tipo mineralinės sudėties.

2.2 lentelėje pateikiami įvairūs būdai, skirti mažinti neigiamą biokure esančių elementų neigiamą poveikį. Mineraliniai priedai gali būti įmaišomi naudojant dozatorių, kurio pagalba reguliuojamas dozuojamo priedo kiekis. Tai galima atlikti degimo metu arba biokuro paruošimo metu, pavyzdžiui granuliu gamyboje. Tiek šito būdo, tiek plovimo rūgštimi, vandeniū neigiamas aspektas – išaugusi kuro kaina. Todėl svarbu yra atlikti kaštų palyginamąją analizę, įvertinant kuro apdorojimo papildomas išlaidas, išlaidas, kurios susidarys dėl katilas korozijos, šilumos paviršių taršos bei šlakų susidarymo

2.2 lentelė. Būdai sumažinti biokure esančių elementų neigiamą poveikį [21]

Biokuro elementų neigiamo poveikio mažinimo būdai	Poveikis	Neigiami aspektai
Mineralinių priedų naudojimas	Patogus naudojimas, didelis efektyvumas Kaolinas ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) ↓KCl, Dolomitas $CaMg(CO_3)_2$ ↓ SO_2 Kalkės CaO ↓šlakų susidarymas padidina lydymosi temperatūrą, ir prailgina katilo tarnavimo trukmę	Sumažėja šilumingumo reikšmė Didesnės eksploataavimo išlaidos
Plovimas vandeniū	Daugiapakopis plovimas 60–90 % K, Na, Cl, ir S Iki 4 k sumažėja Cl šiauduose ekonomiškiausia yra 50-60°C	Iki 10 % padidėja išlaidos dėl plovimo/džiovinimo
Apdorojimas rūgštimi	5 % H_2SO_4 , HCl ir vanduo pašalina K, Mg ir Ca; HCl pasižymi didžiausiu efektyvumu	Padidėja išlaidos dėl plovimo vandeniū ir džiovinimo
Bendras deginimas	kombinuotas įvairių biokuro mišinių deginimas, su Al turinčia anglimi, su vandenvalos dumbliū sumažina teršalų emisijas	Nepakankama teisinė sistema

Panaudotas dujų gamybai ir išdžiovintas nuotekų dumblas yra efektyvi priemonė sumažinti šarminių metalų chloridų susidarymą degimo proceso metu. Remiantis kitų mokslininkų teoriniais skaičiavimais, į šiaudus pakanka pridėti 2,5 % atliekų dumblo, kad 50%

būtų sumažinti šarminių metalų chloridai, pridėjus 5 -10 % - šarminių metalų chloridų susidarymas sumažėja 2/3, o pridėjus 25% - nesusiformuoja šarminių metalų chloridai [1]. Tačiau daugiau susidaro HCl. Deginant šiaudus 57 % Cl pereina į HCl. Kai pridedama 2,5 % nuotekų dumblo, šis kiekis išauga iki 76 %, kai 5 % - iki 85 %, kai pridedama 25% dumblo – 98%. Tačiau tam, kad panaudoti vandenvalos dumblą, jis turi būti gerai ištirtas ir paruoštas, tam kad būtų užtikrinti tinkami režimai.

Durpių maišymas su šiaudais nėra toks efektyvus būdas mažinti šarminių metalų išsiskyrimą kaip vandenvalos dumblas. Pridėjus 10 % durpių, šarminių metalų chloridų išsiskyrimas sumažėja 40 %, kai pridėjus 10% dumblo – 65 % [1]. Deginant mišinį su durpėmis, HCl išskiriamas kiekis didėja.

2.6 Kuro moliniai santykiai

2.6.1 Bendros sąvokos

Kuro indeksai skaičiuojami iš ištirto biokuro duomenų. Kuro indeksų pritaikymai prasidėjo dar daugiau nei prieš 100 metų, kuro indeksus taikant anglies deginimui. Deginant didelį sieros kiekį turinčią anglį, pastebėta, kad FeS_2 yra atsakingas už šlakų formavimąsi. Todėl pradeda degimo proceso problemas susieti su elementine sudėtimi. Buvo nustatyta, kad geležis deginant didelio sieringumo anglį veikia kaip lydymą sukeliantis agentas, kuris sumažina silikatų lydymosi temperatūrą. Taip atsirado biokuro degimo elgsenos empirinių koreliacijų nustatymai. Koreliacijos rodė ryšį tarp lydymosi temperatūros ir šarminių bei rūgštinių oksidų.

Tačiau indeksai, skirti įvertinti anglies degimo charakteristikas, nėra tinkami biokuro charakteristikoms nustatyti, nes anglis yra kitokios prigimties nei biokuras. Anglyje dominuoja natris, biokure – kalis. Silicis biokure atsiranda dėl dirvožemio dalelių patekimo į kuro paruošimo metu. Silicis pelenuose būna kaip amorfinės būsenos silicio hidroksidas.

Pagal elementinę sudėtį, galima nustatyti, kokia tai biokuro rūšis. Jei silicio yra mažai, o kalcio yra daug, biokuras bus priskiriamas medžiui ir medienos biomasei, jei silicio bus daug, o kalcio mažai – žolinei biomasei. Anglyje siera aptinkama FeS_2 junginyje, biomaseje – sulfatų ir organinės sieros pavidalu. Todėl buvo išvestos biokuro degimą charakterizuojančios koreliacinės formulės.

Kuro indeksų įvertinimas gali suteikti svarbią pradinę informaciją apie degimo charakteristikas:

- įvertina biokurą, deginamą ant ardyno;
- nustato biokuro degimo požymius: (pelenų susidarymas/lydymosi būsenos, NO_x , SO_x ir HCl emisijos);

- įvertina degimo metu vykstančias chemines reakcijas tarp elementų.

Šito metodo privalumas yra tas, kad reikalingi tik kuro elementinės sudėties tyrimai, todėl tai yra pakankamai greitas būdas biokuro įvertinimui.

Galima išskirti dvi kuro indeksų rūšis:

- skirti vertinti biokurą pagal elementų kiekius, esančius biokure;
- skirti vertinti biokurą pagal pelenuose esančių oksidų kiekius.

2.6.2 Kuro savybių vertinimas pagal elementų kiekius esančius kure

Yra žinoma, kad vienas iš svarbiausių veiksnių, lemiančių NO_x emisijas yra azoto kiekis kure. Į aplinką išmetamiems NO_x kiekiams prognozuoti yra išvestos formulės. Tačiau šiame darbe tai nebus nagrinėjama.

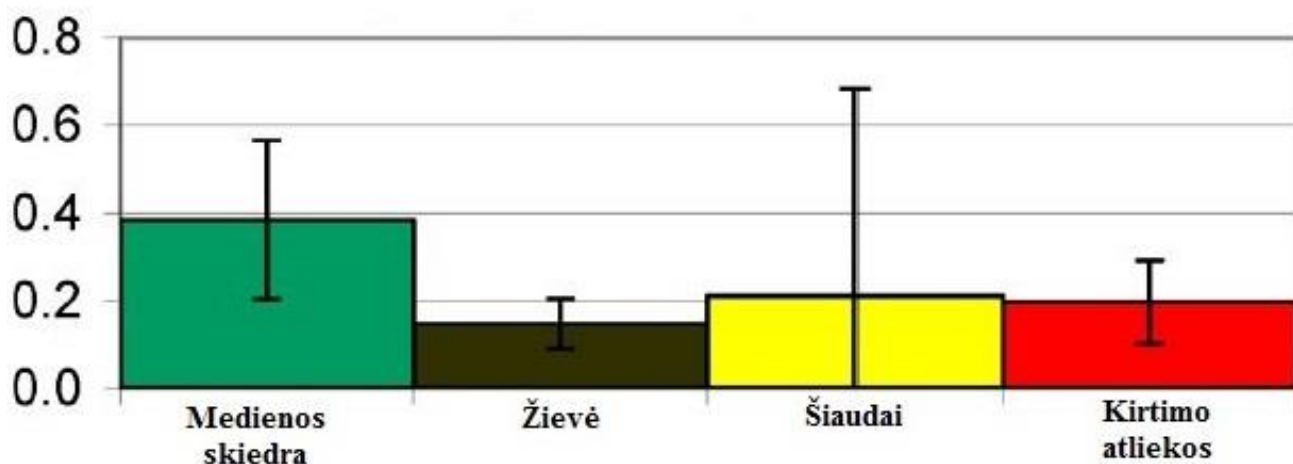
Indeksas $(K+Na)/[x*(2S+Cl)]$ padeda numatyti HCl ir SO_x emisijas. Degimo metu apie 80-90 % kure esančios sieros ir chloro išsiskiria dujų pavidale. Siera ir chloras suformuoja šarminių metalų chloridus ir sulfatus. Jei siera ir chloras nėra surišami į šiuos elementus, jie suformuoja dujinius HCl ir SO_x junginius. Nustatyti, kokios bus HCl ir SO_x emisijos, naudojamas $(K+Na)/[x*(2S+Cl)]$ molinis santykis.

2.3 lentelė. X koeficientas skirtingoms biokuro rūšims [14]

Kuro rūšis	X koeficientas
Lapuočių mediena	2,7
Spygliuočių mediena	3,6
Miško kirtimo atliekos	4,9
Žievė	13,2
Šiaudai	4,5
Kukurūzų atliekos	7,4
Žolinės granulės	6,7

Tam, kad tiksliau nustatyti šį išsiskyrimą, naudojamas koeficientas X. Šio koeficiento $(K+Na)/[x*(2S+Cl)]$ santykyje apibūdina vidutinį kalio ir natrio išsiskyrimo santykį su vidutiniu sieros ir chloro išsiskyrimo santykiu. Jis yra skirtingas skirtingoms biokuro rūšims, 2.3 lentelėje

pateikta skirtingų biokuro X koeficientai. Biokuro degimo sistemoje su nejudančiu ardynu HCl ir SOx emisijos mažos, jei santykis svyruoja 0,5-0,9.



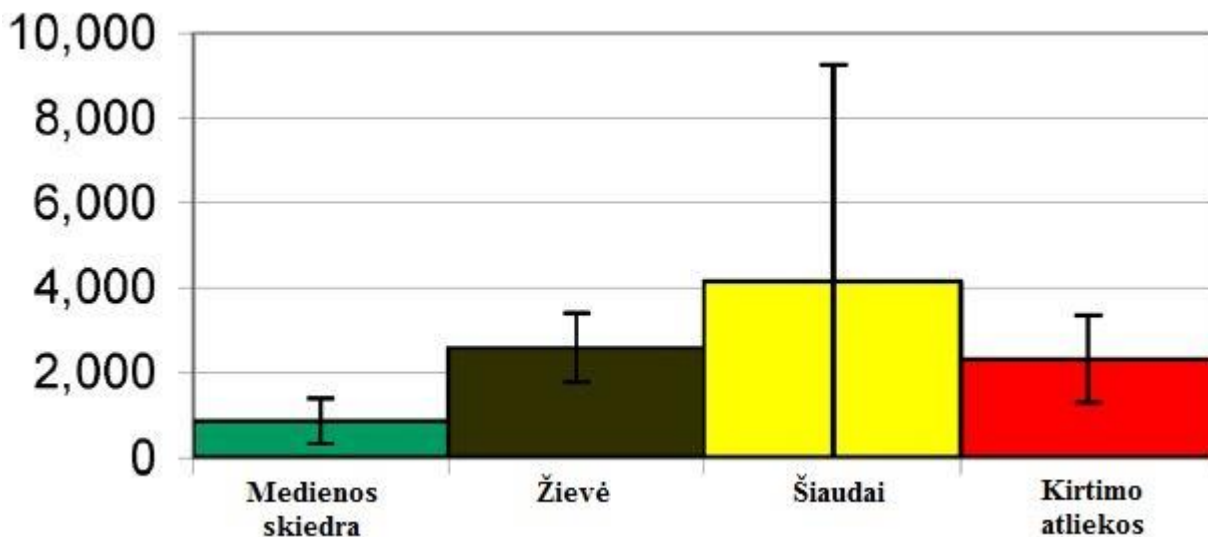
2.10 pav. skirtingų biokuro rūšių $(K+Na)/[x*(2S+Cl)]$ molinio santykio palyginimas [24]

$K+Na+Zn+Pb$ kuro indeksas. Šis indeksas padeda parinkti oro valymo sistemą lakiųjų pelenų sugaudymui. Taip pat šis indeksas padeda preliminariai įvertinti šilumos mainų paviršių taršą. Indeksas prognozuoja aerozolių formavimąsi ($PM_{10}=1\mu m$).

Agrarinės kilmės biokure kalis yra didžiausia šio indekso dedamoji, natris, cinkas, švinas sudaro gerokai mažesnę dalį. 2.11 pav. pateiktas medienos skiedrų, žievės, šiaudų ir miško kirtimo atliekų $K+Na+Zn+Pb$ kuro indekso palyginimas. Kadangi šiaudų kurui suskaičiuotas $K+Na+Zn+Pb$ indeksas turi didžiausią reikšmę (~ 4000 mg/kg), prognozuojama, kad PM_{10} dalelių išmetimai svyruos 20-100 mg/MJ, mažiausių PM_{10} emisijų laukiama iš medienos skiedrų.

Pagal šį indeksą, emisijas galima suskirstyti į:

- Mažos PM_{10} emisijos (20 mg/MJ) – indeksas < 1000 mg/kg sausos masės;
- Vidutinės PM_{10} emisijos (20–100 mg/MJ) – $1000 < \text{indeksas} < 10000$ mg/kg sausos masės;
- Didelės PM_{10} emisijos (>100 mg/MJ) – indeksas > 10000 mg/kg sausos masės [5].



2.11 pav. skirtingų biokuro rūšių K+Na+Zn+Pb kuro indekso palyginimas [24]

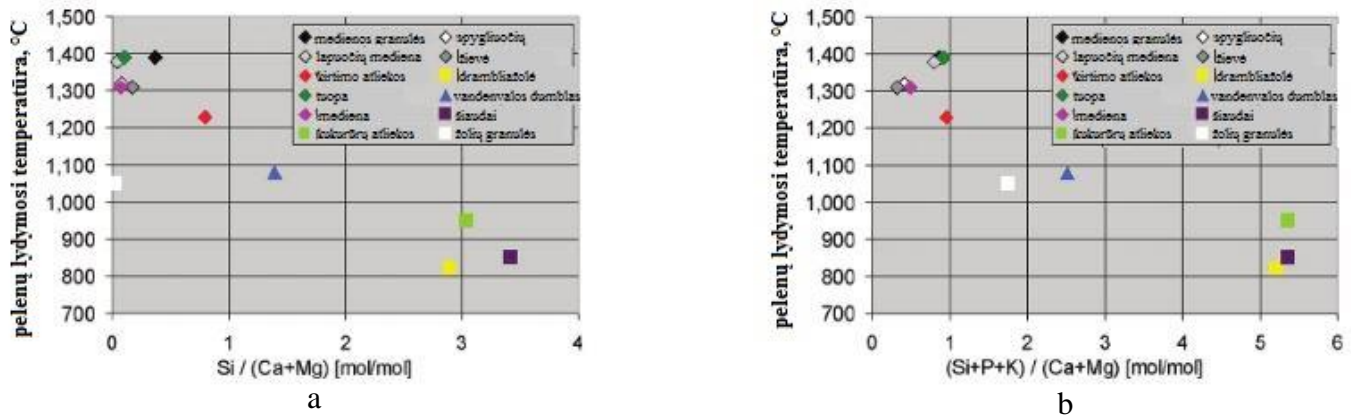
Si/K ir Cl/Si kuro moliniai santykiai. Didelis Si/K molinis santykis reiškia, kad teikiama pirmenybė kalio silikato, kuris surišamas dugno pelenuose, reakcijoms. Be to, išsiskyres kalis tampa prislopintu. Pavyzdžiui, vandenvalos dumblas turi labai didelį Si/K molinį santykį (>15), o tai daro įtaką geram kalio surišimui dugno pelenuose, sumažina kalio išgaravimą. Kai santykis yra < 2,5, sunku spręsti apie kalio išgaravimo priklausomybę.

Cl/Si santykis leidžia įvertinti kalio garavimą. Chloras skatina kalio išgaravimą, o silicis suriša į dugno pelenus. Tačiau ir kiti parametrai, tokie kaip kuro sluoksnio temperatūra, reakcijos su kalciumu ir fosforu turi įtakos kalio elgsenai.

Kuo mažiau yra dujinės būsenos kalio, padidėja SOx ir HCl emisijos. Fosforas taip pat suriša kalį į dugno pelenus, sudarydamas fosfatus.

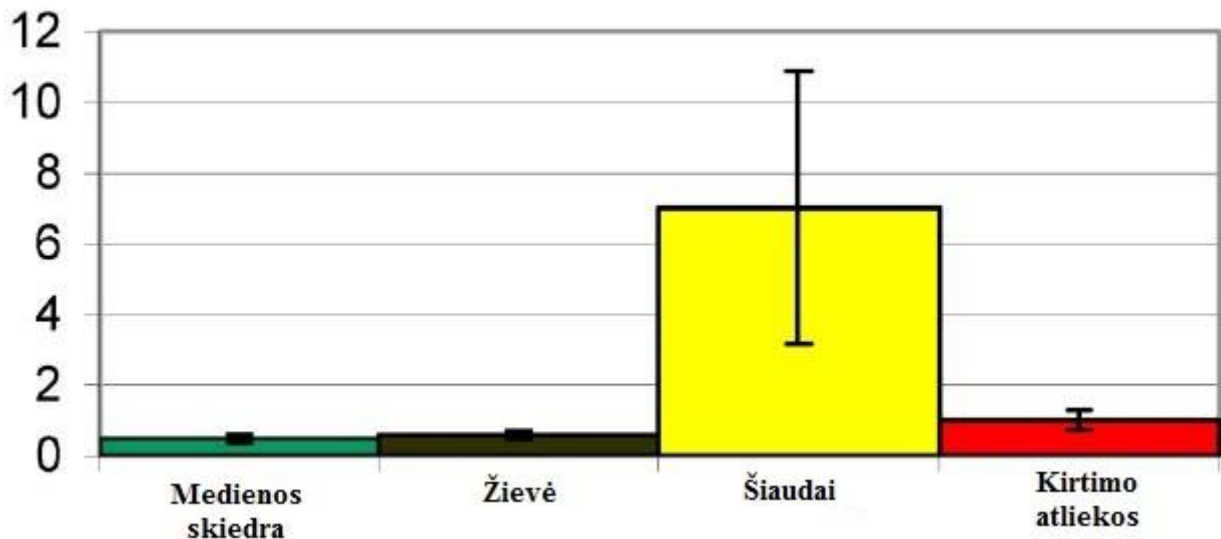
Kuro moliniai santykiai pelenų lydymosi problemoms nustatyti. Yra naudojami keli kuro moliniai santykiai nustatyti pelenų lydymosi savybėms. Yra žinoma, kad kalcis ir magnis didina pelenų lydymosi temperatūrą, silicis kartu su kaliumu – mažina.

Molinis Si/(Ca+Mg) santykis suteikia pirminę informaciją apie pelenų lydymosi tendencijas, kai pelenuose dominuoja Si, Ca, Mg ir K. Tačiau daug fosforo pelenuose turintiems biokurams ši koreliacija nėra tinkama. Todėl tokiems biokurams taikoma modifikuota formulė – (Si+P+K)/(Ca+Mg). Biokuro, kuris pasižymi aukšta pelenų lydymosi temperatūra (mediena), Si/(Ca+Mg) ir (Si+P+K)/(Ca+Mg) santykių reikšmės yra <1. Žolinio biokuro pelenų lydymosi temperatūra yra žema (<1000 °C). Molinių santykių vertės Si/(Ca+Mg) >2,5, o (Si+P+K)/(Ca+Mg) >5 [5].



2.12 pav. Biokuro lydymosi temperatūros priklausomybė nuo kuro molinių santykių $Si/(Ca+Mg)$ (a) ir $(Si+P+K)/(Ca+Mg)$ (b) [14]

2.12 paveiksle pateikiama $Si/(Ca+Mg)$ ir $(Si+P+K)/(Ca+Mg)$ kuro molinių santykių palyginimas. Įvairios medienos biokuro, kurio sudėtyje dominuoja kalcis ir magnis, $Si/(Ca+Mg)$ ir $(Si+P+K)/(Ca+Mg)$ santykių reikšmės labai panašios. Tačiau agrarinės kilmės biokure (šiauduose, žolėse ir kt.) randami dideli kiekiai kalio ir fosforo, $Si/(Ca+Mg)$ ir $(Si+P+K)/(Ca+Mg)$ santykių reikšmės skiriasi. Todėl norint preliminariai nustatyti biokuro pelenų lydymosi temperatūrą, geriausia naudoti $(Si+P+K)/(Ca+Mg)$ kuro molinį santykį. 2.13 pav. palygintas šiaudų ir medienos biokuro $(Si+P+K)/(Ca+Mg)$ kuro molinis santykis. Šiauduose jis žymiai didesnis nei medienos biokure. Remiantis biokuro duomenų bazėmis, yra žinoma, kad medienos lydymosi temperatūra yra aukštesnė nei šiaudų. Tai atspinti ir 2.13 paveiksle pateiktas grafikas.



2.13 pav. Skirtingų biokuro rūšių $(Si+P+K)/(Ca+Mg)$ kuro molinio santykio palyginimas [24]

$2S/Cl$ molinis santykis yra skirtas aukštatemperatūrinės korozijos rizikai nustatyti. Abu elementai yra atsakingi už aerozolių ir nuosėdų formavimąsi, nes tiek šarminiai sulfatai, tiek šarminiai chloridai kondensuojasi ant šilumos mainų paviršių. $2S/Cl$ santykis parodo, kokie

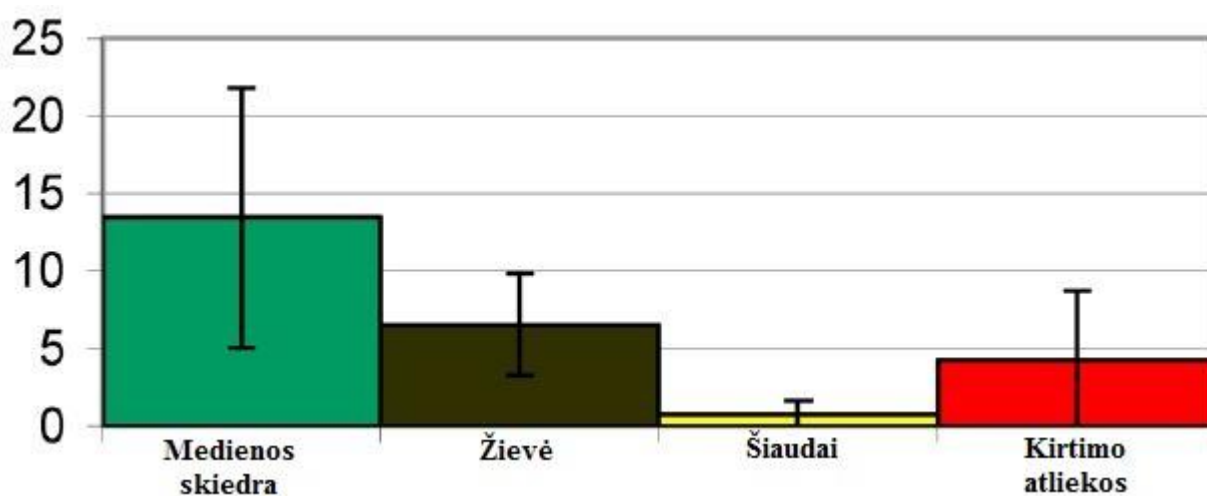
aerozoliai vyraus nuosėdose. Kure, kurio didelis 2S/Cl santykis, susiformuoja apsauginis sulfato sluoksnis.

Biokure, kurio 2S/Cl santykis yra didesnis už 4, tikėtina tik maža aukštatemperatūrinės korozijos rizika. Jei šis santykis yra didesnis ar lygus 8, lieka minimali arba visiškai panaikinama chloro sukelta korozija, sumažėja chloridų darinių ant katilo sienelių.

Chloro koncentracijos didėja mažėjant 2S/Cl santykiui. Kai 2S/Cl santykis mažesnis už 2, chloro perteklius vyrauja aerozoliuose, tai indikuoja didelę koroziją. Korozijos rizika didėja:

Žievė ➡ atliekinė mediena, šiaudai ➡ kukurūzų atliekos.

Korozija taip pat padidėja, nes padidėjus chloridų koncentracijoms, nuosėdų lydymosi temperatūros mažėja. 2.14 paveiksle pateikiami medienos skiedrų, žievės, šiaudų ir miško kirtimo atliekų 2S/Cl kuro molinio santykio palyginimas. Medienos skiedrų 2S/Cl santykis siekia 14 mol/mol, aukštatemperatūrinės korozijos rizika yra labai maža. Taip pat iš praktikos yra žinoma, kad medienos skiedras kūrenamuose katiluose nepastebėta aukštatemperatūrinės chloro korozijos. Šiaudų 2S/Cl molinis santykis yra mažas (1 mol/mol), todėl tikėtina didelė aukštatemperatūrinė korozija.



2.14 pav. Skirtingų biokuro rūšių 2S/Cl kuro molinio santykio palyginimas [24]

$(Na+K)/(2S+Cl)$. Šis molinis santykis yra paremtas principu, kad visos pradinės dujinės šarminių metalų koncentracijos atitinka jų kiekius kure. Kai $(Na+K)/(2S+Cl) > 1$ yra tikimybė didžioji dalis šarminių metalų sureaguos su dugno pelenuose esančiu siliciu.

2.6.3 Kuro savybių vertinimas pagal pelenuose esančius oksidus

Kitas skaičiavimo būdas įvertina biokuro degimo savybes pagal pelenuose susidariusius oksidus. Šis skaičiavimo būdas biokurui yra pritaikytas remiantis anksčiau naudojama anglies degimo savybių įvertinimo metodika.

Pelenų sukibimo galimybei nustatyti apskaičiuojamas $R_{b/a}$ santykis [8].

$$R_{b/a} = \frac{\%(Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O)}{\%(SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2)} \quad (2.2)$$

Dažniausiai biokuro, kurio pelenų $R_{b/a}$ santykis yra 0,4-0,6, pasižymi žema pelenų lydymosi temperatūra. Šioje formulėje nėra įtraukta fosforo (V) oksido (P_2O_5) dedamoji. Todėl prognozuojant biokuro, kurio sudėtyje gausu fosforo, pelenų lydymosi temperatūrą, rezultatai bus netikslūs [8].

$$R_s = \%S(\text{sausą masę}) \cdot R_{b/a} \quad (2.3)$$

R_s santykis leidžia prognozuoti šlako susidarymo galimybę. Kai $R_s < 0,6$, indikuojama mažas šlakavimo polinkis, $R_s = 0,6-2,0$ – vidutinis, kai $R_s = 2,0-2,6$ – didelė, $R_s > 2,6$ itin didelė [8].

$$S_i(\%) = \left(\frac{SiO_2}{SiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO} \right) \cdot 100 \quad (2.4)$$

S_i yra šlako klampumo indeksas. $S_i > 72$ – maža šlakavimo rizika, $72 > S_i > 65$ – vidutinė, $S_i < 65$ maža [8].

$$F_u = R_{b/a}(Na_2O + K_2O) \quad (2.5)$$

Nuosėdų susidarymo indeksas F_u . Kai $F_u < 0,6$ nuosėdų susidarymo rizik yra maža, kai $0,6 < F_u < 40$ – didelė, $F_u > 40$ – itin didelė [8].

$$AI = \frac{1}{GCV} F_{ash}(F_{K_2O} + F_{Na_2O}) \quad (2.6)$$

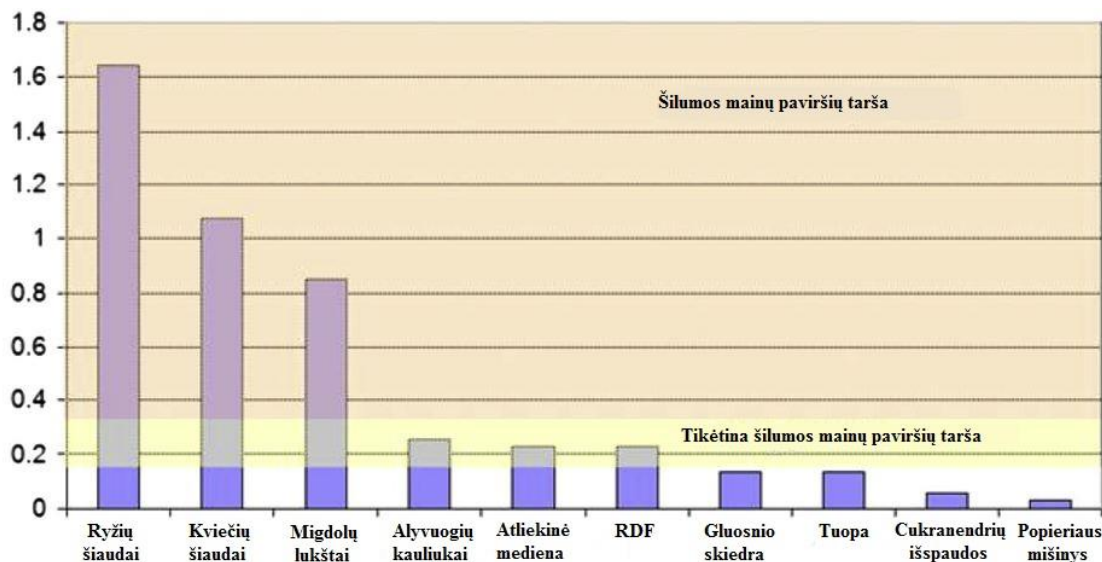
kur:

GCV – sauso kuro šilumingumas, GJ/kg;

F_{ash} – pelenų masė, kg;

F_{K_2O}, F_{Na_2O} – atitinkamai kalio oksido ir natrio oksido kiekiai pelenuose, kg.

AI indeksas nusako nuosėdų susidarymą ant šilumos mainų paviršių. Jei AI indeksas yra didesnis už 0,17 kg/GJ nusėdimas galimas, jei daugiau už 0,34 kg/GJ – susidarys nuosėdos ant šilumos mainų paviršių [8]. 2.15 paveiksle pateikiama skirtingų biokuro rūšių AI indekso palyginimas. Ryžių, kviečių šiaudai ir migdolų lukštai pasižymi dideliu AI indeksu, todėl bus neišvengiama šilumos paviršių taršos. Deginant alyvuogių kauliukus ir atliekinę medieną yra galimybė susidaryti šilumos paviršių taršai (AI indeksas svyruoja apie 0,2 kg/GJ).



2.15 pav. Skirtingų biokuro rūšių AI indekso palyginimas [8]

2.4 lentelėje pateikiami skirtingų biokuro rūšių AI ir $R_{b/a}$ palyginimas. Mažiausias AI ir $R_{b/a}$ indeksų vertes turi pušies skiedra. Deginant pušies skiedrų kurą biokuro katilė dažniausiai nepastebima nei šlakavimo, nei žemos pelenų lydymosi temperatūros. Didžiausias AI indeksas yra kviečių šiaudų, todėl deginant šį kurą, tikėtina didelė paviršių tarša.

2.4 lentelė. Skirtingų biokuro rūšių AI ir $R_{b/a}$ indeksų palyginimas [8]

Biokuro rūšis	AI indeksas	$R_{b/a}$
Pušies skiedra	0,16	0,28
Glusnio skiedra	0,14	15,84
Kviečių šiaudai	1,07	0,62
Miežių šiaudai	0,79	0,84
Rapsų šiaudai	0,32	1,04
Saulėgražų lukštai	0,78	1,89
Baldų gamybos atliekinė mediena	0,1	0,41

3 KURO MINERALINĖS DALIES KOMPONENTŲ ĮTAKOS DEGIMO SAVYBĖMS SKAIČIAVIMŲ METODIKA

Kuro degimo savybėms įvertinti buvo sudaryta skaičiuoklė MS Excel aplinkoje. Skaičiuoklė kurą įvertina pagal dvi skirtingas metodikas. Pirmasis būdas yra kure esančių elementų molinių santykių įvertinimas. Skaičiuoklės vaizdas skaičiuojant pirmuoju būdu pateiktas 3.1 paveiksle. Įvesties duomenys turi būti pateikiami mg/kg, įvedami į atitinkamą eilutę B stulpelyje. Rezultatai gaunami parodomi G stulpelyje, o prognozės I stulpelyje. Tam, kad apskaičiuoti HCl ir SOx emisijas, iš sąrašo G2 langelyje pasirenkama kuro rūšis ir automatiškai pateikiamas X koeficientas, kuris naudojamas tolimesniuose skaičiavimuose.

	A	B	D	E	F	G	H	I	J	K
1	Sausoje medžiagoje. Kuras	mg /kg			I būdas					
2	Bendrasis azotas N	7686			Kuro rūšis	Šiaudai		x koeficientas		4,5
3	Siera S	1240								
4	Chloridai Cl	2474								
5	Kalis K	10833								
6	Natris Na	500			PM1 emisijos					
7	Fosforas P	1236			K+Na+Zn+Pb					
8	Kalcis Ca	7800			K išlaisvinimo indikatorius			didelės		PM1 emisijos
9	Silicis Si	8400			Si/K	1,079				
10	Kadmis Cd	0,054			Cl/Si	0,233				
11	Chromas Cr	5,57			Pelenų lydumo problemos					
12	Nikelis Ni	1,3			Si+K/(Mg+Ca)	1,604		lydimosi temperatūra >1000		
13	Švinas Pb	2,5			(Si+P+K)/(Ca+Mg)	1,715				
14	Varis Cu	2,33			(K+Na+Si)/(Ca+P+Mg)	1,498		nelipnus išorinis sluoksnis		
15	Cinkas Zn	7,33			(Si+P+K)/(Ca+Mg+Al)	1,180		Pelenų lydymosi temperatūra	1145,21227	
16	Magnis	4000			Aukštatemperatūrinės korozijos rizika			Aukštatemperatūrinės korozijos rizika		didelė
17	aliuminis	4400			2S/Cl	1,108				
18					HCl ir SOx indikatorius					
19					(K+Na)/x(2S*+Cl)	0,451		SOx ir HCl emisijos		vidutinės

3.1 pav. Skaičiuoklės dalies, skaičiuojančios kuro molinius santykius, vaizdas

Kitu būdu skaičiuojant buvo įvertintos kuro degimo charakteristikos pagal pelenuose esančius oksidų kiekius. Skaičiuoklės antrojo būdo vaizdas pateiktas 3.2 pav. Kadangi laboratorijos tiria elementų kiekius medžiagoje, buvo atlikti tų kiekių perskaičiavimai į metalų oksidų kiekius, priėmus, kad visi metalai nesudarė kitų junginių, o tik oksidus. Šiam prognozavimo būdui skirtingoje literatūroje pateikiami nevienodi rezultatų intervalai, todėl pasirinkta skaičiuoklėje pateikti dvi prognozes.

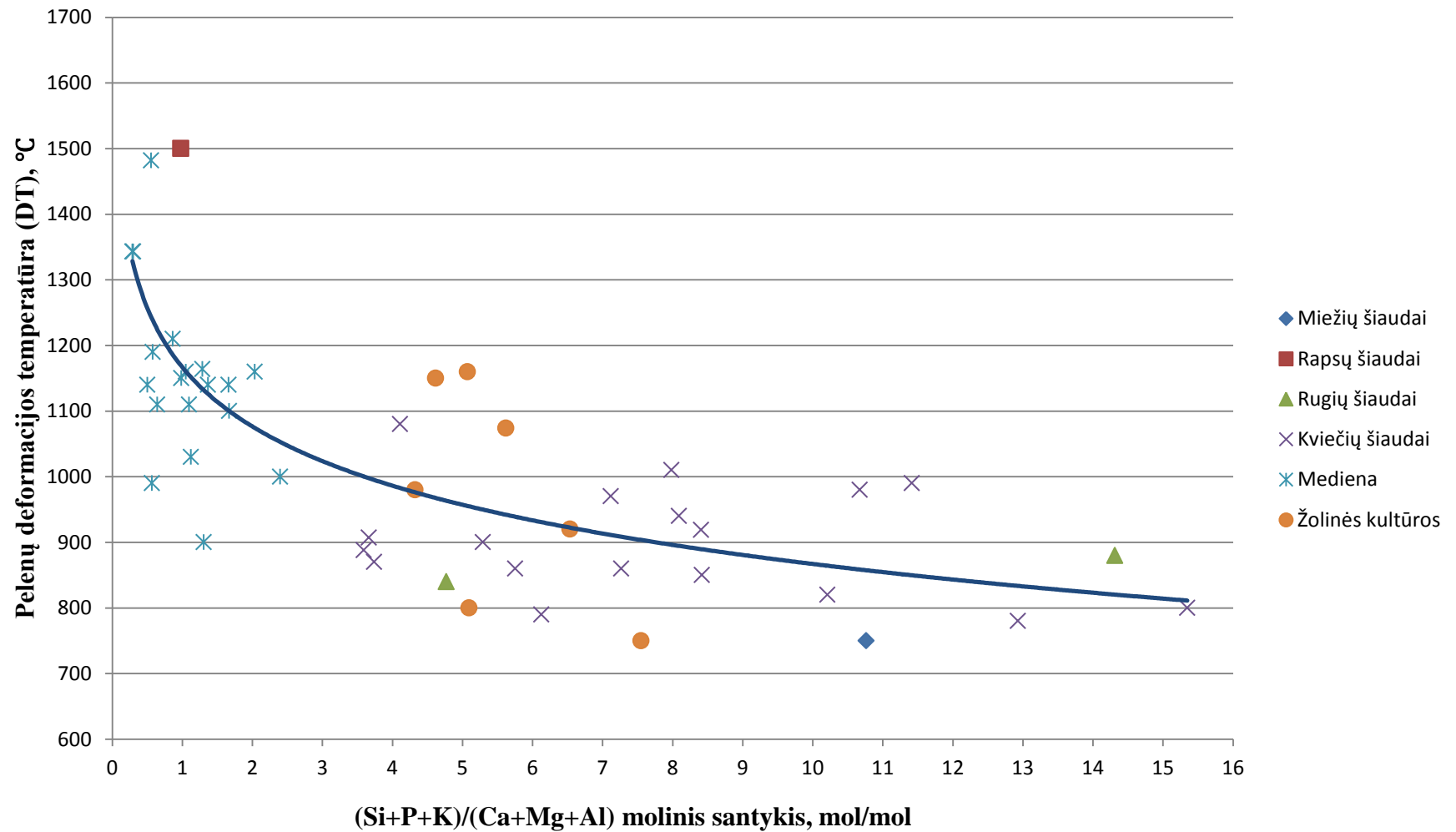
M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z
	Sausoje medžiagoje. Pelenai	mg/kg	%	kg			II būdas						
	Siera S	6666	0,6666										
	Chloridai Cl	531,75	0,0532										
	Kalis K	48162	4,8162				R b/a	0,229					
	Natris Na	583	0,0583				R s	0,1526		šlakavimas	maža	rizika	
	Fosforas P	8646	0,8646				Si	86,433		šlako lipnumas	maža	rizika	
	Kalcis Ca	26300	2,63				Al	0,2827		šarminis indeksas	vidutinė	nuosėdų tikimybė	
	Silicis Si	354900	35,49				F u	1,3464		Nuosėdų indeksas	vidutinė	rizika	
	Kadmis Cd	0,01	1E-06										
	Chromas Cr	8,33	0,0008										
	Nikelis Ni	9,57	0,001										
	Švinas Pb	2,5	0,0003										
	Varis Cu	17,67	0,0018										
	Cinkas Zn	15,2	0,0015				III būdas						
	Magnis	6000	0,6										
	Geležis Fe	8300	0,83				b/a	0,229			maža		
	Aliuminis Al	4400	0,44				R s	0,1526		šlakavimas	maža	rizika	
							Temperatūra, prie kurios pelenų klampa 25 Pa's	2832,8		šlakavimas	maža	rizika	
	CaO	36799	3,6799	0,0368			Geležies - kalcio santykis	1,9682		šlakavimas	vidutinė	rizika	
	Fe2O3	72429	7,2429	0,0724			Silicio procentinis kiekis	86,433		šlakavimas	nepatenka į intervalą	rizika	
	MgO	9949,7	0,995	0,0099									
	Na2O	785,87	0,0786	0,0008			F u	1,3464		Nuosėdų indeksas	itin didelė	rizika	
	K2O	58016	5,8016	0,058									
	SiO2	759250	75,925	0,7593									
	Al2O3	18061	1,8061	0,0181									
	TiO2		0	0									
	P2O5	19811	1,9811	0,0198									
	GCV pelenai	0,0148	GJ/kg										
		7,1	%	0,071	kg								

3.2 pav. Skaičiuoklės dalies, skaičiuojančios kuro indeksus pagal pelenų sudėtį, vaizdas

3.1 Pelenų lydymosi temperatūros priklausomybė nuo $(Si+P+K)/(Ca+Mg+Al)$ molinio santykio

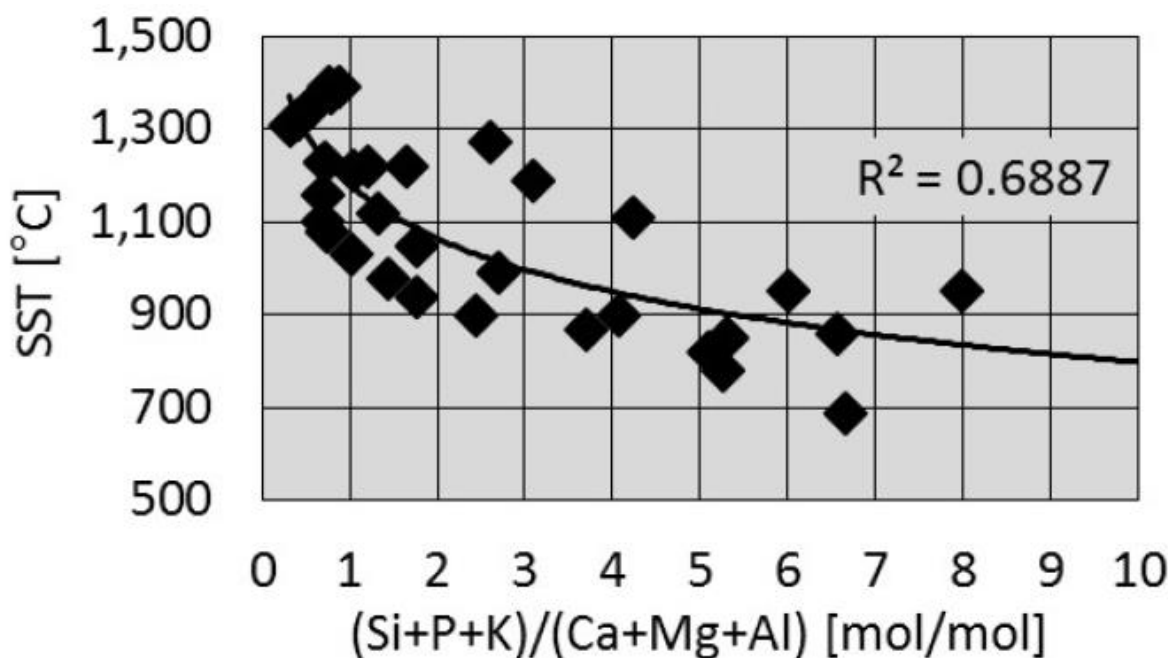
Preliminariai pelenų lydymosi temperatūrai nustatyti buvo išvesta formulė. Buvo surinkta 50 įvairių biokuro rūšių duomenys (remtasi biomasės ir atliekų duomenų baze ECN Phyllis2): silicio, fosforo, kalio, kalcio, magnio, aliuminio kiekiai ir lydymosi temperatūra. 3.3 pav. pavaizduotas pelenų lydymosi temperatūros nuo $(Si+P+K)/(Ca+Mg+Al)$ molinio santykio priklausomybė. Kadangi duomenų pasiskirstymas pakankamai geras (koreliacijos koeficientas $R^2=0,57$), remiantis šiais duomenimis, buvo išvesta lydymosi temperatūros priklausomybės formulė:

$$DT = -130,1 \ln \left(\frac{Si + P + K}{Ca + Mg + Al} \right) + 1166,7 \quad (3.1)$$



3.3 pav. Pelenų lydymosi temperatūros priklausomybė nuo (Si+P+K)/(Ca+Mg+Al) molinio santykio

Gauta priklausomybė buvo sulyginata su Graco technologijos universiteto (Institute for Process and Particle Engineering, Graz University of Technology) pateikiamu pelenų lydymosi temperatūros grafiku (žr. 3.4 pav.). Šių dviejų grafikų palyginimui buvo priimta, kad $(\text{Si}+\text{P}+\text{K})/(\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Al})=4$ mol/mol. Pagal gautą priklausomybę esant šiam moliniam santykiui pelenų deformacijos temperatūra sieks apie 950 °C, pagal literatūroje pateiktą priklausomybę – 900 °C. Įvertinus, kad austrų mokslininkų grafike vaizduojama pelenų susitraukimo temperatūra, o šiame darbe pateikiama pelenų deformacijos temperatūra, galima teigti, kad gauta priklausomybė yra teisinga.



3.4 pav. Pelenų lydymosi temperatūros nuo $(\text{Si}+\text{P}+\text{K})/(\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Al})$ molinio santykio priklausomybė [24]

3.2 Šiaudų kuro degimo savybių prognozės

Patikrinti, ar kuro mineralinės dalies komponentų įtakos degimo savybėms nustatyti sudarytą skaičiuoklę galima pritaikyti praktikoje, tyrimams buvo pasirinktas šiaudų granulių kuras. Gauti rezultatai buvo palyginti su veikiančio garo katilo, kūrenamu šiaudų granulėmis, degimo savybėmis.

Tam, kad atlikti skaičiavimus, buvo ištirta pasirinkto kuro sudėtis. Buvo nustatyti 16 elementų kiekiai kure, kurie yra pateikti 3.1 lentelėje. Ištirtose granulėse dominuojantys elementai – kalis, silicis, azotas, kalcis, aliuminis ir magnis.

3.1 lentelė. Pasirinkto šiaudų granulių kuro elementinė sudėtis

Sausoje medžiagoje	mg /kg	%
Bendrasis azotas N	7686	0,7686
Siera S	1240	0,124
Chloridai Cl	2474	0,2474
Kalis K	10833	1,0833
Natris Na	500	0,05
Fosforas P	1236	0,1236
Kalcis Ca	7800	0,78
Silicis Si	8400	0,84
Kadmis Cd	0,054	5,4E-06
Chromas Cr	5,57	0,000557
Nikelis Ni	1,3	0,00013
Švinas Pb	2,5	0,00025
Varis Cu	2,33	0,000233
Cinkas Zn	7,33	0,000733
Magnis	4000	0,4
Aliuminis	4400	0,44

Atlikus kuro elementinės sudėties analizę, buvo atlikti skaičiavimai ir pateiktos prognozės biokuro degimo charakteristikoms. Šiaudams apskaičiuoti kuro moliniai santykiai su prognozėmis pateikiami 3.2 lentelėje.

3.2 lentelė. Šiaudų kuro moliniai santykiai, degimo savybių prognozės ir padėtis realiame katile

Eil. Nr.	Kuro indeksas	Kuro indekso vertė	Prognozė	Situacija realiame objekte
1.	$K+Na+Zn+Pb$	11342,8 mg/kg	Didelės PM1 emisijos	Nebuvo galimybių atlikti PM1 dalelių matavimų
2.	$2S/Cl$	1,108 mol/mol	Didelė aukštatemperatūrinės korozijos rizika	Atlikus katilo apžiūrą po valymo, pastebėti korozijos židiniai
3.	$\frac{(K + Na)}{X(2S + Cl)}$	0,451 mol/mol	Tikėtinos mažos HCl ir SO _x emisijos	Išmatuotos nedidelės HCl (27-43 ppm) ir SO _x (18-53 ppm) emisijos
4.	$\frac{(Si + P + K)}{(Ca + Mg + Al)}$	1,180 mol/mol	Pelenų deformacijos temperatūra – 1145 °C	Laboratorijoje nustatyta pelenų deformacijos temperatūra (DT) – 1100 °C

Taip pat šių šiaudų įvertinimui buvo naudojami kuro indeksai, kurie buvo pritaikyti biokurui pagal anglies degimo charakteristikų prognozavimą. Šitiems kuro indeksams apskaičiuoti vertinama ne kuro, o pelenų sudėtis. Todėl buvo ištirta ir pelenų elementinė sudėtis. Kadangi standartiniai tyrimų metodai skirti tirti elementų, o ne junginių kiekius, ištirtų elementų kiekiai buvo perskaičiuoti į tų elementų oksidų kiekius, priimant, kad visi elementai sudarė tik oksidus. Perskaičiuota šiaudų pelenų sudėtis pateikiama 3.3 lentelėje.

3.3 lentelė. Šiaudų pelenų sudėtis

Metalo oksidas	mg /kg	%	kg/kg
CaO	36799,13	3,68	0,04
Fe ₂ O ₃	72429,29	7,24	0,07
MgO	9949,66	0,99	0,01
Na ₂ O	785,87	0,08	0,00
K ₂ O	58016,18	5,80	0,06
SiO ₂	759250,08	75,93	0,76
Al ₂ O ₃	18060,83	1,81	0,02
P ₂ O ₅	19811,16	1,98	0,02

Ištirus pelenų sudėtį buvo apskaičiuoti kuro indeksai. Apskaičiuotų kuro indeksų vertės su prognozėmis bei realaus objekto charakteristikomis pateiktos 3.4 lentelėje.

3.4 lentelė. Kuro indeksų vertės su prognozėmis bei realaus objekto charakteristikos

Eil. Nr.	Kuro indeksas	Kuro indekso vertė	Prognozė	Reali padėtis objekte
1.	$R_{b/a}$	0,229	Žema lydymosi temperatūra	Laboratorijoje nustatyta pelenų deformacijos temperatūra (DT) – 1100 °C
2.	R_s	0,153	Šlakavimosi rizika maža	Pelenai sukimba į nedidelius aglomeratus
3.	Si	86,433	Šlako lipnumo rizika maža	Pelenai sukimba į nedidelius aglomeratus
4.	AI	0,283 kg/GJ	Vidutinė nuosėdų susidarymo tikimybė	Vidutinė – didelė šilumos paviršių tarša
5.	F_u	1,346	Nuosėdų susidarymo tikimybė itin didelė	Vidutinė – didelė šilumos paviršių tarša

Atlikus kuro mineralinės dalies komponentų įtakos degimo savybėms prognozuoti skirtos skaičiuoklės ir realaus objekto palyginimą, nustatytos panašios degimo charakteristikos. Skaičiavimų nesutapimai galėjo atsirasti dėl kuro sudėties įvertinimo paklaidos. Todėl galima padaryti išvadą, kad ši skaičiuoklė yra tinkama naudoti ir gauti pirminę informaciją apie galimas biokuro degimo savybes.

4 KATILO, KŪRENAMO ŠIAUDŲ GRANULIŲ KURU, ANALIZĖ

4.1 Kuro sudėties įtaka katilo eksploatavimui

Buvo tiriamas katilas, kuriame galima deginti šiaudų ir medžio granules. Norint išanalizuoti, kokį poveikį katilui turės šiaudų granuliu deginimas, buvo atlikti šiaudų granuliu, pelenų, nuosėdų ir pakuros ardelės tyrimai. Gautas kuras buvo tiriamas Kuro tyrimų laboratorijoje, kur pagal standartus buvo atliekami drėgmės kiekio, pelenų kiekio, šilumingumo ir pelenų lydumo nustatymai. Buvo atlikti kuro elementinės sudėties, nuosėdų, pelenų ir ardelės tyrimai.

Atlikus cheminės sudėties tyrimus (3.1 lentelė), šiaudų granulėse rasti nemaži šarminių metalų (K ir Na) ir chloro kiekiai. Todėl didelė tikimybė, kad didžioji dalis šių elementų sudarys dujinius junginius dūmuose. Dujinės fazės Cl_2 , HCl, NaCl ir KCl sukelia tiesioginę šilumos mainų paviršių metalų koroziją bei padidina oksidaciją. Kadangi kure taip pat yra sieros, šarminiai metalai gali jungtis ne tik su chloru, bet ir su siera, sudarydami šarminių metalų sulfatų junginius. Šie junginiai sukelia metalo koroziją, nes lengvai tirpsta vandenyje, o kietos fazės junginių lydymosi temperatūra yra žema, todėl jie lengvai lydosi.

Plienas aukštoje temperatūroje ir oksiduojančioje aplinkoje pasidengia apsaugine oksidų plėvele. Šis apsauginis oksidų sluoksnis yra lygus ir tankus, todėl tampa barjeru deguoniui toliau skverbtis į lydinį. Tačiau chloras ardo ir skverbiasi pro apsauginį oksidų sluoksnį. Chloras, skverbdamasis bei reaguodamas su lydiniu metalais, suformuoja metalo chloridus. Susidarę lakūs metalo chloridai difunduoja atgal į metalo paviršių. Kai kurie iš šių oksidų yra netvarūs aukštose temperatūrose ir skyla arba jungiasi su kitais elementais, išlekia chloras ir vyksta grandininės apsauginio oksidų sluoksnio ardymo reakcijos. Dūmuose taip pat gali būti ir NaCl garų, kurie ypač pažeidžia apsauginį oksido sluoksnį, kuriame yra Cr_2O_3 .

Yra atlikti tyrimai, kad iš dūmų pašalinus SO_2 , korozija, sukelta chloro ir chloro-sieros junginių, žymiai sumažėja. Taip yra dėl sinergijos tarp NaCl ir SO_2 , kuri sukelia didesnę koroziją. Koroziją sukelia KCl, kuris reaguoja su sieros junginiais. Sulfatavimo reakcijų greitis priklauso nuo dūmų sudėties. Esant pakankamam sieros kiekiui dūmuose, šarminių metalų chloridai reaguoja su sieros oksidais ir suformuoja žemoje temperatūroje termodinamiškai stabilius šarminių metalų junginius. Metalų korozija ženkliai padidėja esant aukštai temperatūrai, nes nuosėdos suformuoja išsilydžiusį šarminių metalų – metalų – trisulfato sluoksnį. Sulfatinių junginių išsilydymo temperatūra priklauso nuo SO_3 parcialinio slėgio, nuo kalio ir natrio kiekio bei nuo kalcio, kuris slopina šarminių metalų – geležies – trisulfato susidarymą.

Apnašose esantys chloridai sukelia koroziją dviem būdais:

- Chlorido junginių aukštas parcialinis slėgis susidaro nuosėdose arti metalo paviršiaus, kuris sukelia korozijos susidarymo mechanizmą, panašų į tą, kurį sukelia dujiniai būsenos junginiai. Dujinio chloro išsiskyrimas gali atsirasti dėl chlorido junginių reakcijos su siera arba dėl chloridų junginių, esančių nuosėdose, ir metalo reakcijos.
- Nuosėdose esantys chloridai gali suformuoti žemos lydymosi temperatūros eutektinius junginius, kurie lydosi ant oksido sluoksnio.

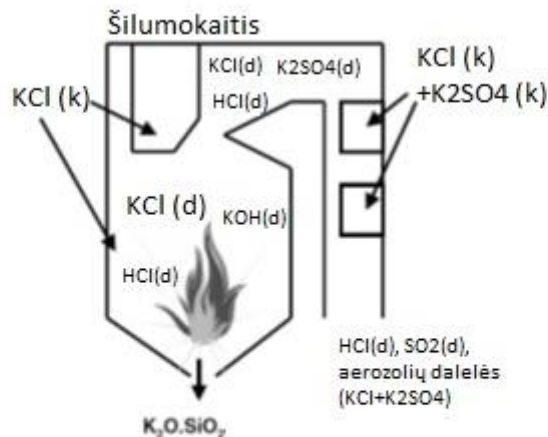
Chloridai gali turėti įtakos korozijai, kurią sukelia išsilydžiusių sulfatų junginiai:

- Chloridai gali suardyti apsauginį metalo sluoksnį, kuris yra nelaidus SO_2 ir SO_3 dujoms. Kai apsauginį sluoksnį išardo chloridai, SO_x gali skverbtis per sluoksnio plyšius ir įtrūkimus.
- Chloridai sumažina šarminių metalų sulfato druskų lydymosi temperatūrą, taip praplėsdami korozijos temperatūrų ruožą.

Kadangi šiaudai priskiriami prie kuro rūšių, turinčių daug silicio, todėl temperatūrai viršijus $700\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$, padidėja sieros išsiskyrimas. Išsiskyrusi siera dažniausiai jungiasi kartu su kalium arba/ir kalcium. Pavieniai K_2SO_4 ir CaSO_4 junginiai lydosi aukštesnėje nei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, tačiau tuo atveju, kai kure yra silicio, jis mažina K_2SO_4 temperatūrinį stabilumą. Todėl lydymosi temperatūra sumažėja iki $800\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$. Kadangi agrarinės kilmės biokure yra ir sieros, ir chloro, siera mažina nuosėdose esančių chloridų junginių sukiamą koroziją, nes vyksta sulfatavimo reakcijos:

Jei dūmuose yra sieros, ji visada jungiasi su šarminių metalų chloridais. Šis procesas naudingas tuo, kad padidina nuosėdų lydymosi temperatūrą, nes KCl lydosi prie $772\text{ }^\circ\text{C}$, o K_2SO_4 – $1069\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje.

Principinė koroziją sukeliančių junginių schema pavaizduota 4.1 pav. Vykstant degimo procesui, iš kuro skiriasi lakieji junginiai, tarp jų ir KCl , HCl , KOH . Dalis KCl nusėda ant pakuros sienų, susidaro apnašos. Pakuroje susidarę pelenai, kuriuose yra kalio-silicio junginių, yra linkę į aglomeraciją. Dūmams keliaujant pro šilumokaitį, KCl ir susidaręs K_2SO_4 kimba prie jo sienelių. Iš šilumokaičio išėjusiuose dūmuose yra HCl , SO_2 , kietųjų dalelių (KCl , K_2SO_4 ir kitos) bei kitų junginių.



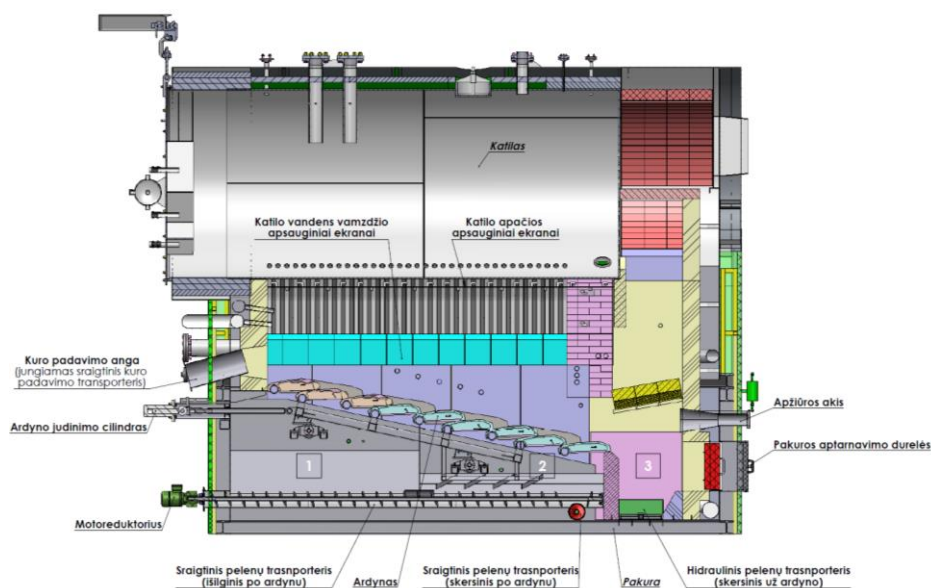
4.1 pav. Principinė koroziją sukeliančių junginių schema [12]

HCl, SO₂, ir maža dalis K išsiskiria esant žemoms temperatūroms. KCl dujos išsiskiria, kai degimo temperatūra yra 800–1100 °C. Cl išsiskiria dviem etapais: apie 60 % chloro išsiskiria, kai pirolizės temperatūra yra 200–400 °C, tarp 400–700 °C nėra pastebėta Cl išsiskyrimo, likusi Cl dalis 700–900 °C temperatūroje. Temperatūrai, esant žemesnei nei 700 °C, nėra pastebėta ženklaus K išsiskyrimo, tačiau kylant temperatūrai, K išsiskyrimas didėja proporcingai, o pasiekus 1050 °C – išsiskiria 25 % K. Žemoje temperatūroje išsiskiria tik 0,1–0,2 % viso kalio. Deginant tokias biokuro rūšis, kaip šiaudai, kuriose yra daug silicio, 500 °C temperatūroje išsiskiria 25–35 % sieros, kuri yra dujinės būsenos. Tarp 500–800 °C sieros išsiskyrimas padidėja iki 40–50 %, temperatūrai kylant iki 1150 °C, sierra palaipsniui išsiskiria visame temperatūriniam intervale. Kai temperatūra siekia 950–1100 °C, K ir S išsiskyrimas indikuoja, kad jie kartu jungiasi ir sudaro K₂SO₄.

Kalio išsiskyrimą nusako du parametrai: K/Si ir Cl/K moliniai santykiai kure. Jei kure didelis silicio kiekis, o kalio – mažas, vadinasi, kad esant mažai K/Si reikšmei, mažai išsiskirs dujinio kalio. Didelis Cl kiekis daro įtaką dideliame Cl/K santykiui, o tai gali pasireikšti dujiniu kalio išsiskyrimu. Kuo didesnis Cl/K santykis, tuo didesnė tikimybė, kad dujinis kalis daugiau išsiskirs prie 700–800 °C. Cl lemia K išsiskyrimą ir apsaugo nuo K jungimosi su silikatais.

Išorinę šiaudo dalį sudaro silicio apvalkalas. Ištirpusių druskų jonai, tokie, kaip K⁺, Ca²⁺, arba termiškai nestabilių organinių junginių molekules kylant temperatūrai ir vykstant lakiųjų medžiagų išsiskyrimui, sudaro naujas neorganines druskas. Dideli KCl ir KOH kiekiai, esant temperatūrai didesnei nei 700–800 °C, gali atsiskirti nuo šiaudų kokso. Didelė tikimybė, kad

KOH atsiranda dėl K_2CO_3 skilimo. Kai degimo temperatūra viršija $700\text{ }^\circ\text{C}$, pelenai pakuroje pradeda lydytis ir sukimba į aglomeratus.



4.2 pav. Garo katilo pakuros pjūvis

4.2 Kuro degimas pakuroje

Pakuroje (žr. 4.2 pav.) vykstant šiaudų granulių degimui (žr. 4.3 pav.), matyti susidarantys aglomeratų sluoksniai. Dėl aglomeratų susidarymo prastėja deguonies skverbimasis į gilesnius kuro sluoksnius, dėl to vyksta „prislopintas“ degimas. Todėl prastėja granulių sudegimo kokybė. Pakuros pelenuose lieka daugiau degiosios masės.

Laboratorijoje atlikus degiosios masės tyrimus, paaiškėjo, kad degiosios masės kiekis svyruoja nuo 3,1 % iki 8,5 %.



4.3 pav. Pakuroje vykstančio degimo vaizdas

Po pirmojo katilo užkūrimo praėjus keliems mėnesiams, katilas buvo sustabdytas apžiūrai. Visas pakuros paviršius buvo padengtas šviesiai pilkos spalvos nuosėdomis (žr. 4.4 pav.). Į dūmų vamzdžius kartu su dūmais pateko lakieji pelenai, kurie nusėdo ant vamzdžių sienelių ir suformavo kietas nuosėdas, kurios padidino sienelės storį ir sumažino vamzdžių laidumą. Vamzdžiuose pradėjo formuotis nuosėdų dariniai su koraline struktūra (žr. 4.5 pav.). Nuplovus miltelinių apnašų sluoksnį, pastebėta, kad pakuros sienos padengtos išsilydžiusiu nuosėdų sluoksniu žr. (4.4 pav.).



4.4 pav. Garo katilo pakuros vaizdas prieš valymą



4.5 pav. Nuosėdos iš dūmų vamzdžių



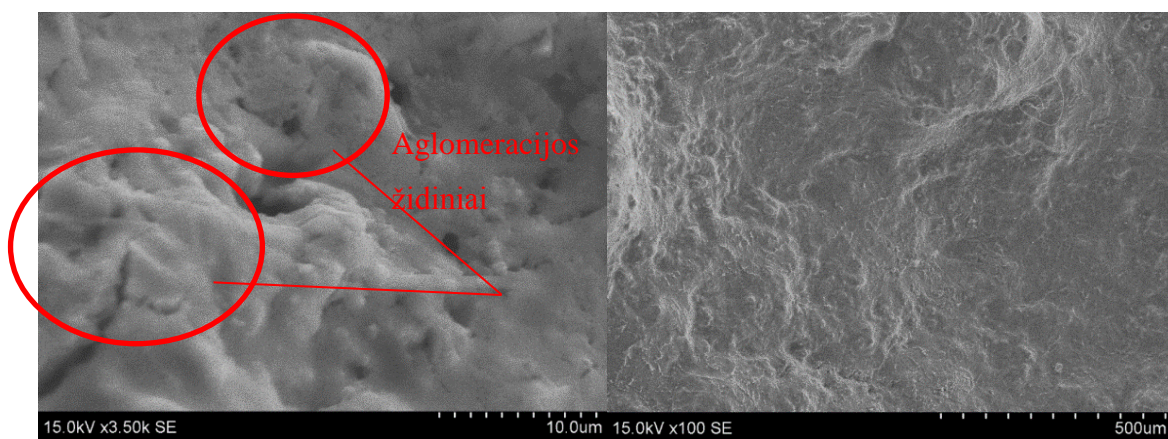
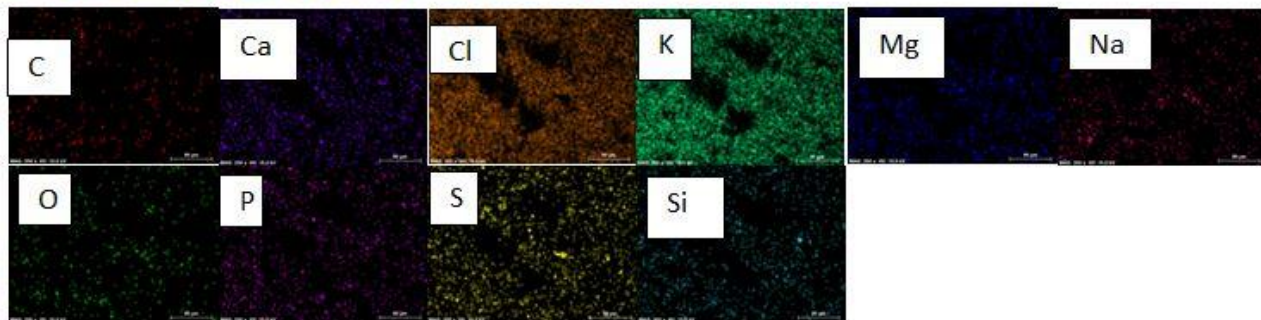
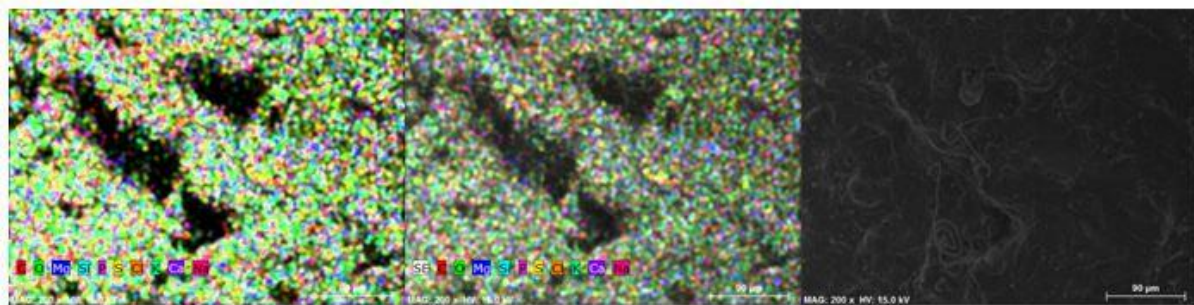
4.6 pav. Pakuros vaizdas po valymo

4.3 Apnašų iš dūmų vamzdžių analizė

Pagal „topografinį elementų žemėlapi“ matyti (žr. 4.7 pav.), kad apnašose dominuoja KCl ir K_2SO_4 . Tai įrodo ir tyrimai, nes sulfatų ir chloridų junginiai sudaro 7,45–9,31 % (4.1 lentelė). Iš nuotraukų galima daryti prielaidą, kad apnašose yra kalcio ir magnio fosfatų, taip pat yra sulfatų. Atlikus bandinio SEM analizę, nuotraukose matyti lygus paviršius. Didelė tikimybė, kad tai susidarę silicio oksidai, matyti aglomeracijos židiniai. Kadangi dūmų keliaujančių į katilą temperatūra buvo 800–900 °C ir didesnė (žr. 4.2 lentelė), todėl nuosėdos pradėjo sukibti ir lydėtis.

Atlikus EDS analizę, matyti chaotiškas kristalinių dalelių pasiskirstymas. Gerai apžiūrėjus nuosėdas, matyti, kad jos yra koralinės struktūros, kuri atsiranda dėl dalelių, kurios sėda ant paviršių, difuzijos mechanizmų.

Taip pat buvo atlikti pakuros apnašų cheminės sudėties tyrimai laboratorijoje.



4.7 pav. Nuosėdų SEM/EDS analizė

4.1 lentelė. Nuosėdose tirtų elementų kiekiai

Tyrimų parametras	Ėminio numeris ir tyrimų rezultatai	
Sausoje medžiagoje	1	2
Kalis, %	12,25	19,00
Natris, %	0,41	0,43
Sulfatai, %	6,3	5,5
Chloridai, %	3,01	1,95

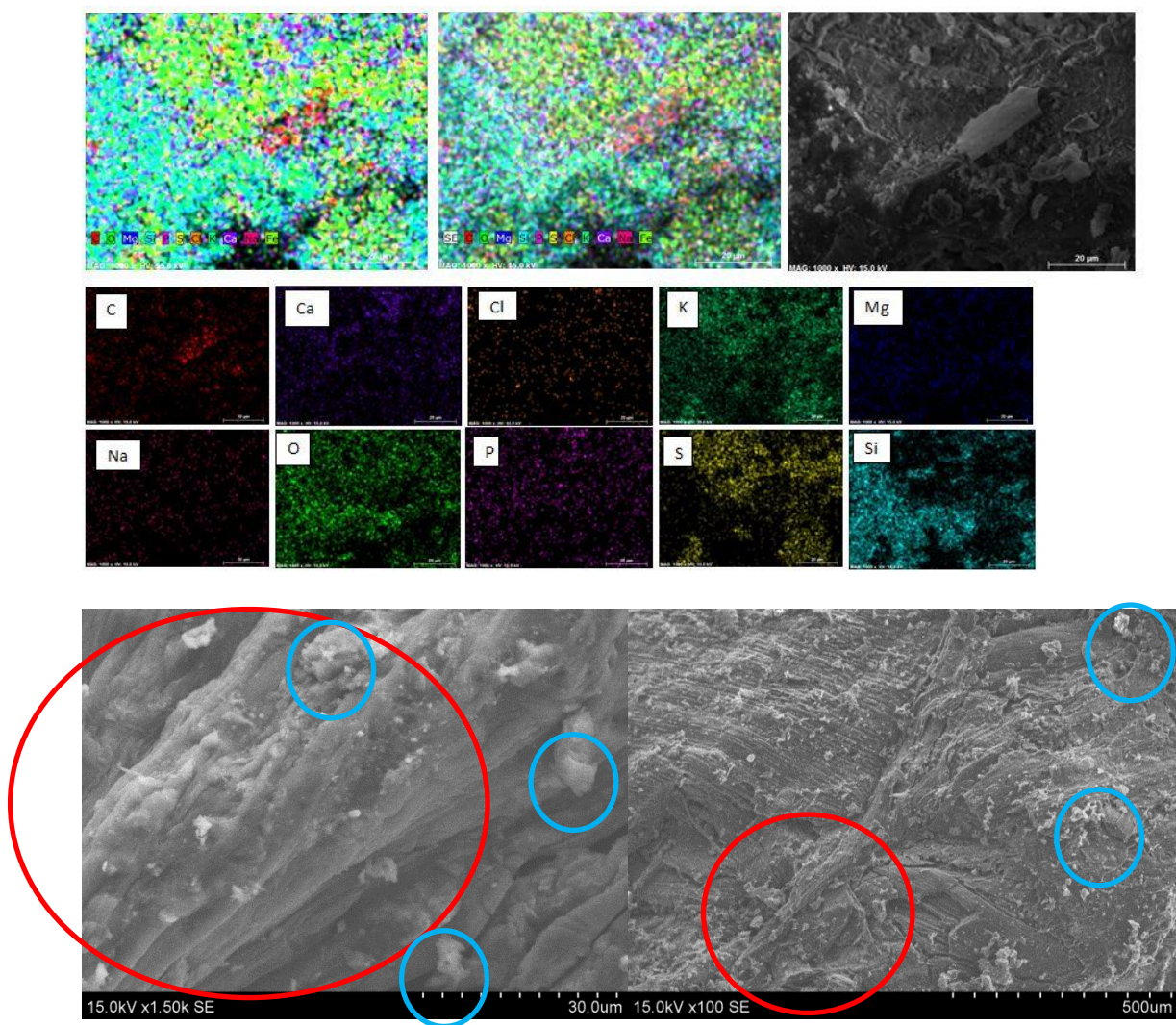
4.4 Pelenų iš pakuros analizė

Agrarinės kilmės biokure paprastai yra daug silicio. Silicis grūdinių kultūrų augaluose dažniausiai randamas Si(OH)_4 junginio pavidalu, kuris suformuoja silikatinio tinklo struktūrą augalo ląstelių sienelėse. Šiauduose silicis sukuria „silicio griaučius“, kuri augalo struktūrai suteikia stiprumo ir apsaugo nuo mikroorganizmų. Tačiau dėl silicio ir dirvožemio patekimo į kurą, atsiranda šlakavimo ir pelenų lydymosi problemų. Atlikus pelenų SEM analizę, didelės pelenų iš pakuros dalelės išlaiko šiaudo „silicio griaučius“ (žr. 4.9 pav.). Tokia pelenų struktūra yra, kai temperatūra neviršija 650 °C. Iš 4.2 lentelės duomenų matyti, kad temperatūra pakuroje dažniausiai neviršijo šios temperatūros.

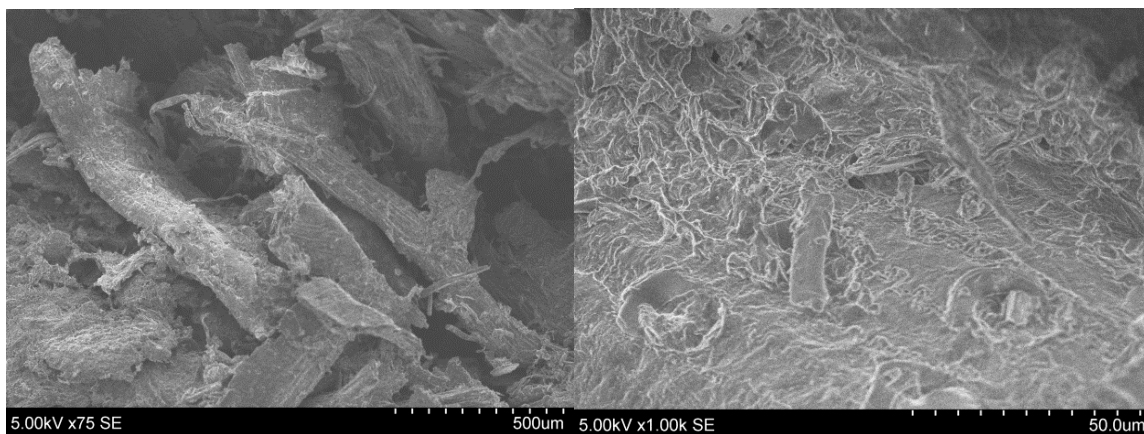
4.2 lentelė. Katilo parametrai

Katilo našumas, %	Temperatūra pakuroje, °C	Dūmų į katilą temperatūra, °C
25	505,3	690,7
25	505,3	667
27	672,9	872
30,2	649,2	805,5
32,1	649,7	869,8
39,5	672,4	823
45	560,3	716,3
45	580,7	737,5
45	625	816
55	648,3	851,8
65	657,3	872,5
65	662,8	898
85	687,6	988,7
85	691,6	1008,3
85	690,6	997,7
90,6	917,1	877,0

Iš SEM nuotraukų galima daryti prielaidą, kad ant paviršiaus matomi K_2SO_4 druskų kristalai, tai matyti ir iš topografinio elementų žemėlapiu (žr. 4.8 pav.). EDS analizės būdu nustatytame topografiniame elementų žemėlapyje matyti, kad pelenuose yra Na_2O , CaO , SiO_2 , K_2CO_3 . Taip pat matyti anglies elementų pėdsakai. Todėl buvo padaryti pelenų degiosios masės tyrimai, kurie parodė, kad pakuros pelenuose yra apie 3,5 % degiosios masės. Laboratorijoje buvo ištirta šiaudų granuliu pelenų lydymosi temperatūra. Buvo nustatyta, kad pelenų deformacijos pradžia yra $950\text{ }^\circ\text{C}$, o lydymasis $1050\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje.



4.8 pav. Pelenų SEM/EDS analizė. Raudonai pažymėta silicio „griaučių“ struktūra, mėlynai pažymėti K_2SO_4 kristalai



4.9 pav. Šiaudų granulės SEM analizė

4.5 Ardelės analizė



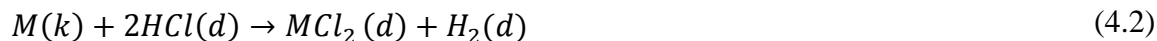
4.10 pav. Tiriama ardelė

Abiejų tyrimų rezultatai parodė, kad didžiąją dalį nuosėdose sudaro chloro junginiai (žr. 4.3 lent. ir 4.10 pav.).

4.3 lentelė. Elementų kiekiai pakuros pelenuose:

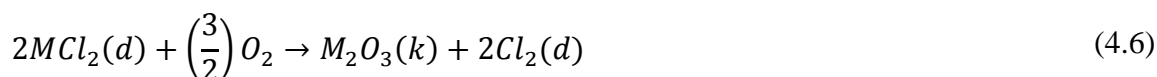
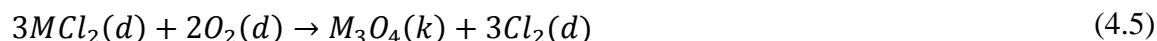
Elementas	S	Cl	K	Na	P	a	Mg	Si	Kd	Cr	Ni	Pb	Cu	Zn
mg/kg	6666	531,75	48162	583	8646	26300	6000	354900	0,01	8,33	9,57	2,5	17,67	15,2
%	0,67	0,05	4,82	0,06	0,86	2,63	0,6	35,49	0	0	0	0	0	0

Rasti geležies, chromo pėdsakai įrodo, kad chloras pažeidė ardelės apsauginį oksidų sluoksnį. Chloras reaguodamas su metalu, prisijungia geležies arba/ir chromo atomus, susidaro $FeCl_2$ arba/ir $CrCl_2$ junginiai.

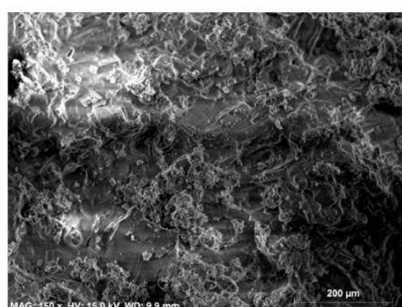


čia $M \in \{Fe, Cr\}$.

Susidarę metalų chloridai išgaruoja atgal į pakurą, kur toliau jungiasi su deguonimi ir sudaro metalų oksidus (Fe_2O_3 , Cr_2O_3).



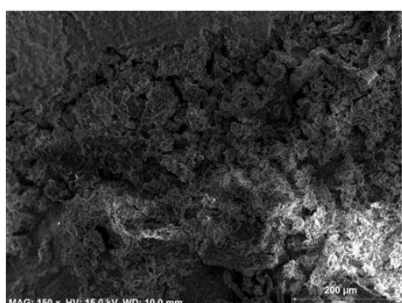
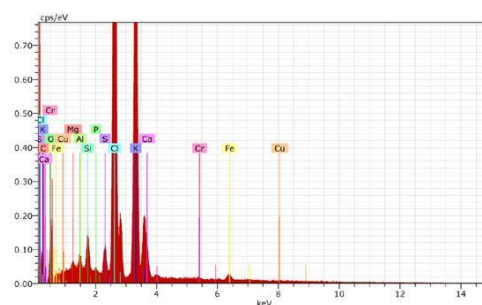
SEM/EDS analizės rezultatuose nustatyti charakteringų elementų pikai (Cl, Fe, Cr) patvirtina vykčius korozijos procesus ardelės paviršiuje.



Spectrum: atšokusi dalele

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Carbon	K-series	3.46	3.19	7.94	2.5
Oxygen	K-series	14.67	13.49	25.24	2.5
Potassium	K-series	23.30	21.44	16.41	0.7
Chlorine	K-series	53.55	49.28	41.59	1.8
Calcium	K-series	1.55	1.42	1.06	0.1
Iron	K-series	3.28	3.02	1.62	0.1
Copper	K-series	3.55	3.27	1.54	0.2
Silicon	K-series	1.31	1.20	1.28	0.1
Sulfur	K-series	2.27	2.09	1.95	0.1
Chromium	K-series	0.84	0.77	0.44	0.1
Aluminium	K-series	0.29	0.27	0.30	0.0
Magnesium	K-series	0.36	0.33	0.41	0.0
Phosphorus	K-series	0.25	0.23	0.22	0.0

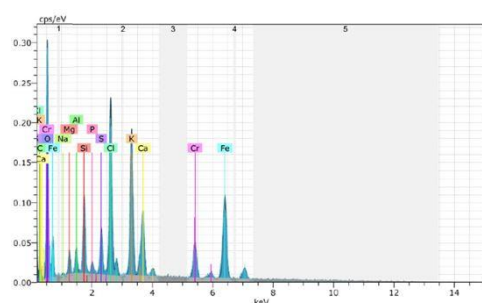
Total: 108.68 100.00 100.00



Spectrum: kita atšokusi dalele

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Silicon	K-series	6.09	5.96	6.95	0.3
Carbon	K-series	0.38	0.37	1.02	0.6
Oxygen	K-series	14.09	13.80	28.22	2.3
Iron	K-series	23.65	23.15	13.57	0.8
Chromium	K-series	7.87	7.70	4.85	0.3
Calcium	K-series	8.16	7.99	6.52	0.3
Potassium	K-series	14.54	14.24	11.91	0.5
Chlorine	K-series	17.53	17.16	15.84	0.6
Sulfur	K-series	4.02	3.93	4.01	0.2
Phosphorus	K-series	1.09	1.07	1.13	0.1
Sodium	K-series	0.42	0.41	0.58	0.1
Magnesium	K-series	2.24	2.19	2.95	0.2
Aluminium	K-series	2.06	2.02	2.45	0.1

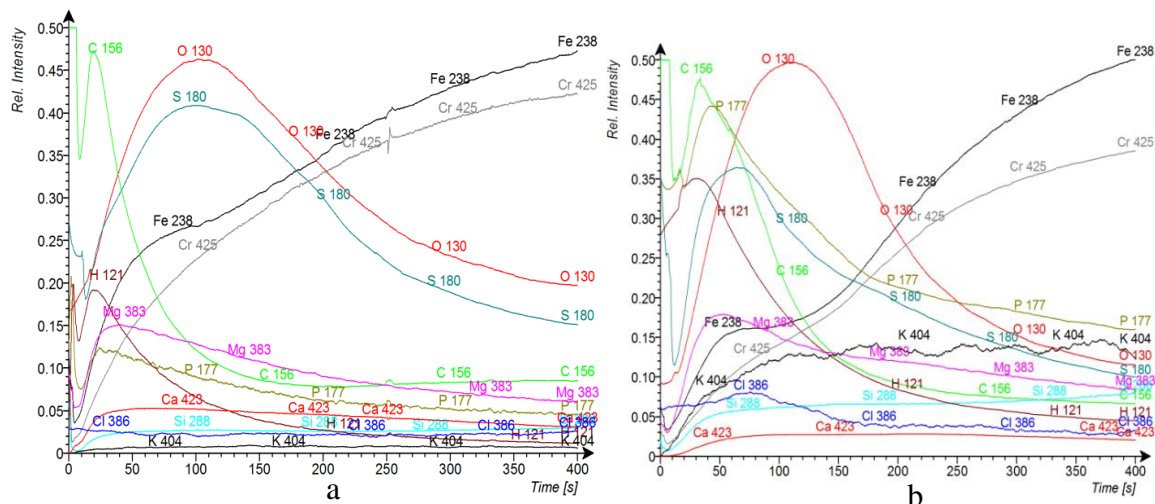
Total: 102.16 100.00 100.00



4.11 pav. Nuosėdų nuo ardelės SEM/EDS analizė

Bandinių elementinės sudėties profilių matavimams atlikti rusenančio išlydžio optinės spektroskopijos (GDS) metodu, reikalingas kiek įmanoma lygesnis bandinio paviršius.

Pateiktame plieninės ardelės bandinio dalies, kuri yra zonoje arčiausiai ugnies, metalo paviršius yra stipriai paveiktas, todėl nelygus. Atsižvelgiant į tai, pirmiausia buvo tirta šiek tiek tolimesnė zona, kurios paviršius santykinai lygus. Ardelės bandinio vidurinės dalies išpjovos elementų pasiskirstymo profiliai buvo išmatuoti dviejuose taškuose: toliau ir arčiau degimo zonos (atitinkamai 1 ir 2 taškai 4.11 paveiksle). Atstumas tarp taškų apie 3 cm.



4.12 pav. Ardelės GDS analizė

Matavimų rezultatai iš 1 ir 2 taškų atitinkamai pateikti 4.12 paveikslo a ir b dalyse. Šios analizės metu nustatytas kokybinį elementų pasiskirstymas bandinyje. Tai reiškia, kad visos kreivės rodo tik kokybinį atskirų elementų kiekių kitimą einant į bandinio gylį. Atskirų kreivių intensyvumas ir tarpusavio santykis visiškai neparodo, kurio elemento yra daugiau, o kurio mažiau. Pagal atitinkamai parinktą kreivių išdėstymą ir intensyvumą matomos paviršiuje labiausiai išsiskiriančių elementų pokyčių tendencijos. Analizės pradžioje, kol nusistovi plazminio ėsdinimo procesas, pirmąsias 10–15 sekundžių matavimo rezultatai yra tik apytiksliai. Todėl rezultatai interpretuojami tik po 20 sekundžių, nes pirmųjų sekundžių duomenys vertinami kaip indikaciniai.

Trumpa atskirų elementų pasiskirstymo apžvalga:

1. Abiejuose analizės taškuose paviršiuje stebima C ir H sanakaupa, kuri greičiausiai atspindi bandinių pasidengimą organiniais teršalais iš aplinkos ir atmosferos. Taip pat matyti, kad paviršiuje esama padidintų O, S ir P koncentracijų, kurios atitinkamai galėtų būti oksidinių, sulfatinių ir fosfatinių darinių atspindys. Galima pastebėti, kad toliau nuo degimo zonos, per 400 sekundžių ėsdinimą jau praktiškai nusistovi pusiausvyros intensyvumų vertės, kas rodo, kad yra pasiekiamas nepaveiktas metalas. Tuo tarpu arčiau degimo zonos, pakeistasis sluoksnis yra daug gilesnis ir deguonies, fosforo bei sieros prisiskverbimas yra didesnis. Iš kitos pusės galime pastebėti, kad toliau degimo zonos O ir S profiliai yra panašūs, o arčiau degimo zonos jų lokalizacija jau skiriasi. Tai rodo, kad

arčiau degimo zonos paviršiuje yra du sluoksniai: labiau sulfatinis paviršius (tikėtina išreikštas kaip balsvos apnašos) ir po juo esantis labiau oksidinis pasluoksnis.

2. Si ir K signalas pasiekia praktiškai stabilią vertę ir matavimo metu kinta nežymiai, todėl manytina, kad tai yra tik foninis intensyvumo signalas arba tai yra struktūrinės priemaišos esančios plieno tūryje. Panaši tendencija matyti ir Ca signale, tačiau jis ilgainiui šiek tiek nuslopsta, todėl gali būti susijęs ir su nedidele paviršine Ca tarša.
3. Dar vienas didesnės paviršinės koncentracijos elementas – Mg. Jo koncentracijos pasiskirstymas panašus tiek arčiau, tiek ir toliau nuo degimo zonos.
4. Svarbiausi metalo komponentai - Fe ir Cr – metalo tūryje turėtų būti pasiskirstę vienodu santykiu. Faktas, kad paviršiuje stebime nedidelį skirtumą tarp šių dviejų elementų signalų intensyvumų kitimo „charakterių“, rodo jog yra veiksniai, kurie vieną iš jų nuo paviršiaus pašalina. Konkrečiai šiuo atveju didesnis ir greitesnis Cr kiekio sumažėjimas suponuoja cheminio Cr išdūnimo proceso buvimą. Teoriškai tokį procesą galėtų sukelti reakcija su Cl. Ieškodami Cl likučių galime pastebėti, kad toliau degimo vietos paviršinis Cl signalo intensyvumas nuo Cl signalo intensyvumo tūryje skiriasi nedaug ir tikėtina sutampa su foniniu lygmeniu, tuo tarpu arčiau degimo taško Cl signalo intensyvumo padidėjimas paviršiuje yra ženklesnis. Tai rodo nedidelio Cl kiekio buvimą paviršiniame pakeistajame sluoksnyje.

4.6 Teršalų koncentracija dūmuose

4.4 lentelėje pateikiama išmetamų teršalų koncentracijos ir katilo apkrovimas. Didėjant katilo apkrovimui, didėja NO_x koncentracija. CO koncentracija svyruoja plačiame intervale ir nepriklauso nuo apkrovimo. NO_x emisijos atitinka LAND 43-2013 dokumento reikalavimus.

4.4 lentelė. Katilo parametrai esant skirtingiems režimams apkrovimams ir CO₂ bei NO_x išmetami kiekiai

Parametras	1	2	3	4	5	6	7	8
Apkrovimas, %	-	-	45	-	45	55	65	65
Garas, t/h	-	-	-	-	1,6	1,8	2,3	2
O₂, %	9,7	9,5	8,6	7	7,1	7,2	7,8	7,4
CO, mg/m³	669	776	446	1557	1420	756	912	179
Tdūmų	124	125	119	128	128	126	124	134
CO₂	10,9	11,1	12	13,6	13,5	13,4	12,8	13,2
NO, mg/m³	180	164	162	160	165	193	230	332
NO_x, mg/m³	284	260	255	253	261	304	363	524
Oro pekt. koef.	1,86	1,83	1,69	1,5	1,51	1,52	1,59	1,54
Norminiai išmetimai, mg/kg (6% O₂)								
CO, mg/m³	888,05	1012,17	539,52	1668,21	1532,37	821,74	1036,36	197,43
NO, mg/m³	238,94	213,91	195,97	171,43	178,06	209,78	261,36	366,18
NO_x, mg/m³	376,99	339,13	308,47	271,07	281,65	330,43	412,5	577,94

4.7 Šieno bei šiaudų granulių kokybė ir parametrai

Atlikus šiaudų granulių tyrimus ir jų rezultatus sulyginus su tipinėmis kietojo biokuro (tame tarpe šiaudų ir žolės) vertėmis pateiktomis standarte LST EN 17225-1:2014 galima teigti, kad naudojamų granulių sudėtyje yra žolinių augalų biomasė (pievų šienas). Tai patvirtina granulių elementinės sudėties tyrimų metu nustatyti padidinti kritinių elementų (Na, K, Cl, S, Zn, Si) kiekiai (3.1 lentelė).

Granulių spalva dažniausiai atspindi jų pagaminimo kokybę. Jei granulės bus pagamintos iš prastos žaliavos, jų spalva bus pilka – tai rodo ilgą laikymą ir prastas laikymo sąlygas. Taip pat yra tikimybė, kad žaliava gali būti supelijusi. Žinoma, tamsi spalva ne visada yra prastos

kokybės ženklas, bet prastos kokybės granulės dažnai būna papildėjusios. Ryški granuliu spalva – jų kokybės ženklas.

4.5 lentelė. Kuro energetinės charakteristikos

Kuras	Visuminės drėgmės kiekis, %	Pelenų kiekis sausoje kuro masėje, %	Sauso drėgmės neturinčio kuro viršutinis šilumingumas, kJ/kg	Drėgno kuro apatinis šilumingumas, kJ/kg
Šieno granulės	14,6	6,3	18470	14320
Šiaudų granulės	11,7	7,4	18320	14770
Šiaudų granulės	12,3	7,1	18260	14590
Šiaudų granulės	11,3	6,5	18480	14970
Šiaudų granulės	12,1	6,7	18380	14730
Šiaudų ir žolinių augalų granulės	12,8	8,6	18040	14320
Šiaudų ir žolinių augalų granulės	10,3	6,0	18470	15170
Šiaudų granulės	11,3	7,9	18300	14840
Šiaudų granulės	10,7	7,0	18390	15030
Šiaudų granulės	13,5	5,6	18710	14730
Šiaudų granulės	9,2	6,9	18310	15250
Šiaudų granulės	7,7	6,0	18630	15810
Šiaudų ir žolinių augalų granulės	13,6	6,7	18410	14480

Atlikus kuro energetinių parametrų nustatymą, pastebėta, kad didžioji dalis kuro pavyzdžių neatitiko keliamų reikalavimų. Pagal atliktus biokuro granuliu kokybinių rodikliu

tyrimus beveik visais atvejais yra viršijamas visuminės drėgmės parametras, kuris turi būti < 10 %. Taip pat dauguma atvejų šiaudų granuliu viršutinio šilumingumo vertės yra mažesnės negu 18,5 MJ/kg (žr. 4.6 lentelė). Todėl galima teigti, kad naudojamos nepakankamos kokybės granulės, kurias deginant katile slopinamas degimo proceso efektyvumas bei temperatūros. Buvo pastebėta, kad šiaudų granuliu ėminys pakuroje visiškai nedegė.

Dar vienas medienos granuliu kokybės rodiklis – mechaninis patvarumas. Jį galima lengvai nustatyti žiūrint į granuliu masę: ji turi būti be drožliu nuobirų. Nuobiros rodo, kad granulės po pagaminimo nėra kokybiškai atsijotos arba nepakankamai supresuotos, dėl to mechaniškai judinamos subyra. Fiziškai jas galima patikrinti paimant tarp pirštų, stipriai ridenant ir spaudinėjant – jos neturi sutrupėti. Laužiama pusiau granulė turi sutraškėti – tada ji supresuota labai kokybiškai. Granuliu presavimo santykis su medienos drožliu mase yra 7:1. Supresuotos granulės talpos masė turi būti vidutiniškai 650 kg/m³.



4.13 pav. Mechaniškai nepatvarios šiaudų granulės

Naudotų šiaudų ir žoliniu augalu granuliu spalva ir kvapas rodo granuliu gamybai panaudotas netinkamai paruoštas žaliavas - drėgnus, paveiktus grybelio ir pelėsio šiaudus ir šieną. Šį faktą taip pat patvirtina labai svarbus granuliu kokybės rodiklis – jų drėgnis, kuris daro įtaką granuliu energetinei vertei, degimo proceso efektyvumui ir temperatūrai, pasiekiamai degimo proceso metu. Laboratorijoje nustatytas pakankamai didelis 15 % drėgnis, patvirtina, kad granuliu gamybai naudojamos žaliavos nebuvo pakankamai išdžiovintos. Taip pat dėl didelio drėgnumo granulės lengvai subyra, tą patvirtina ir didelis granuliu masės nuobirų kiekis 3 %, likęs po mechaninio patvarumo testo (žr. 4.7 lentelė). Dėl tokio prasto mechaninio atsparumo, užsikimšdavo tarpinis kuro bunkeris ir sutrikdavo kuro tiekimas. Pakeitus granules į geresnio mechaninio atsparumo granules, ši problema išnyko.

4.6 lentelė. Granulių mechaninis atsparumas

Žaliava	Masės dalis ant sieto, proc		
	>3,15 mm	<3,15 mm (ant dugno)	suma
Atvežtų granulių	98,50	1,50	100,00
Po mechaninio poveikio būgne	97,07	2,93	100,00
Skirtumas	-1,43	1,43	

Energijos gamybai naudojant granules, pagamintas iš agrarinės kilmės biomasės mišinių (šiaudų, žolinių augalų) labai svarbu yra išvengti eilės problemų dėl sunkiai pašalinamų šlakų, apnašų ant šilumos mainų paviršių susidarymo ir metalų korozijos. Todėl svarbu yra atlikti išsamius šio kuro elementinės sudėties tyrimus, kad nustatyti kritinių elementų (Na, K, Cl, S, Si) kiekius. Taip privalu atkreipti dėmesį į pačių granulių pagaminimo kokybę, jų gamybai naudotų žaliavų paruošimą, granulių mechaninės savybes, nes visa tai ne tik daro įtaką granulių energetinei vertei, bet ir temperatūrai, pasiekiamai degimo metu, įvairiems nuosėdų susidarymo mechanizmams, kurie ir lemia degimo procesų efektyvumą bei deginimo įrenginio eksploataavimo kaštus.

5 IŠVADOS

1. Nustatyta priklausomybė tarp lydymosi temperatūros ir $(\text{Si}+\text{P}+\text{K})/(\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Al})$ molinio santykio. Palyginus to paties šiaudų kuro apskaičiuotą (1145 °C) ir ištirtą (1100 °C) lydymosi temperatūrą, gauta nežymi paklaida, kuri nesiekia 5%.
2. Šiaudų granuliuose kure esantys nemaži silicio (0,84 %) ir kalio (1,08 %) kiekiai indukuoja aglomeratų susidarymą degimo zonoje, pakuroje vyksta prislopintas nepilnas degimas ir pelenuose lieka dalis degiosios masės, kurios kiekis svyruoja nuo 3,1 % iki 8,5 % (pelenų masės).
3. Parengta kuro mineralinės dalies komponentų įtaką degimo savybėms įvertinanti skaičiuoklė MS Excel aplinkoje, kuri leidžia priimti techninius sprendimus konstruojant biokuro deginimo įrangą. Atliktas kuro mineralinės dalies komponentų įtaką degimo savybėms įvertinančios skaičiuoklės pateiktų prognozių palyginimas su praktiniais rezultatais, gautais deginant šiaudų granules garo katile. Įvertinta:
 - Šilumos paviršių tarša. Prognozuota vidutinė katilo šilumos paviršių tarša. Deginant šiaudų granules pastebėta gausus nuosėdų susidarymas, kuris blogina katilo efektyvumą;
 - Aukštatemperatūrinės korozijos rizika. Prognozuota, kad katilas bus veikiamas aukštatemperatūrinės chloro korozijos. Atlikus katilo apžiūrą po valymo, pastebėta metalo korozijos židiniai;
 - HCl ir SO_x emisijos. Prognozuotos mažos SO_x ir HCl emisijos. Atlikti matavimai patvirtino skaičiavimų rezultatus. SO_x emisijos svyravo 18-53 ppm, o HCl 27-43 ppm.
 - Šlako susidarymas. Prognozuota vidutinė šlako susidarymo galimybė. Šiaudų granulės deginančiame katile pelenai sukibo į nedidelius aglomeratus.
4. Šiaudų ir šieno granules kūrenančio katilo ir pakuros apnašose aptikti kalio junginiai (KCl), kurie įtakoja labai žemas pelenų lydymosi temperatūras (<772 °C). Katilo dūmų vamzdžiuose apnašos sudarė koralines struktūras, o tai rodo, kad dūmų temperatūra buvo aukštesnė nei 900 °C. Pakuros pelenų SEM analizės nuotraukose matomos išsilaikiusios silicio „griaučių“ struktūros, kurios pradeda lydintis prie aukštesnių nei 650 °C temperatūrų.
5. Ištyrus po 3 mėnesių darbo šiaudų ir šieno granuliuose naudojančio katilo ardele, nustatyta, kad ji buvo paveikta chloro korozijos. Atlikta EDS/SEM analizė patvirtina apsauginio oksidų sluoksnio suardymo mechanizmą.

6 LITERATŪRA

1. BECIDAN, M., et al. Optimal Mixtures to Reduce the Formation of Corrosive Compounds during Straw Combustion: A Thermodynamic Analysis. *Energy & Fuels*, 2011, vol. 25, no. 7. pp. 3223-3234.
2. BIEDERMANN, F. and OBERNBERGER, I. Ash-Related Problems during Biomass Combustion and Possibilities for a Sustainable Ash Utilization. Austrian Bioenergy Centre GmbH & BIOS Bioenergiesysteme, Graz, Austria, [Http://www.Biosbioenergy.at/uploads/media/Paper-Biedermann-AshRelated-2005-10-11.Pdf](http://www.Biosbioenergy.at/uploads/media/Paper-Biedermann-AshRelated-2005-10-11.Pdf), [April 23, 2013], 2005.
3. BOSTRÖM, D., et al. Ash Transformation Chemistry during Energy Conversion of Agricultural Biomass. Impacts of Fuel Quality on Power Production & Environment. Saarisälkä, Finland, 2010.
4. BOSTRÖM, D., et al. Ash Transformation Chemistry during Combustion of Biomass. *Energy & Fuels*, 2011, vol. 26, no. 1. pp. 85-93.
5. BRUNNER, D.D.T. IEA Bioenergy Task 32 Project Advanced Characterisation Methods for Solid Biomass Fuels, 2015.
6. DAVIDSSON, K.O., et al. Potassium, Chlorine, and Sulfur in Ash, Particles, Deposits, and Corrosion during Wood Combustion in a Circulating Fluidized-Bed Boiler. *Energy & Fuels*, 2007, vol. 21, no. 1. pp. 71-81.
7. GLARBORG, P. and MARSHALL, P. Mechanism and Modeling of the Formation of Gaseous Alkali Sulfates. *Combustion and Flame*, 2005, vol. 141, no. 1. pp. 22-39.
8. GUDKA, B., et al. A Review of the Mitigation of Deposition and Emission Problems during Biomass Combustion through Washing Pre-Treatment. *Journal of the Energy Institute*, 2015.
9. JENKINS, B., BAXTER, L. and MILES, T. Combustion Properties of Biomass. *Fuel Processing Technology*, 1998, vol. 54, no. 1. pp. 17-46.
10. JIMENEZ, S. and BALLESTER, J. Influence of Operating Conditions and the Role of Sulfur in the Formation of Aerosols from Biomass Combustion. *Combustion and Flame*, 2005, vol. 140, no. 4. pp. 346-358.
11. KAUFMANN, H. Chlorine-Compounds in Emissions and Residues from the Combustion of Herbaceous Biomass, 1997.
12. KNUDSEN, J.N., JENSEN, P.A. and DAM-JOHANSEN, K. Transformation and Release to the Gas Phase of Cl, K, and S during Combustion of Annual Biomass. Eltra PSO Project 3178, 2000, vol. 14. pp. 1280r1285.

13. NIELSEN, H., FRANDSEN, F., DAM-JOHANSEN, K. and BAXTER, L. The Implications of Chlorine-Associated Corrosion on the Operation of Biomass-Fired Boilers. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2000, vol. 26, no. 3. pp. 283-298.
14. OBERNBERGER, I. Strategy for the Application of Novel Characterization Methods for Biomass Fuels: Case Study of Straw. *Energy & Fuels*, 2014, vol. 28, no. 2. pp. 1041-1052.
15. OBERNBERGER, I., BRUNNER, T. and BÄRNTHALER, G. Chemical Properties of Solid biofuels—significance and Impact. *Biomass and Bioenergy*, 2006, vol. 30, no. 11. pp. 973-982.
16. RETSCHITZEGGER, S., BRUNNER, T. and OBERNBERGER, I. Low-Temperature Corrosion in Biomass Boilers Fired with Chemically Untreated Wood Chips and Bark. *Energy & Fuels*, 2015, vol. 29, no. 6. pp. 3913-3921.
17. SHAO, Y., et al. Ash Deposition in Biomass Combustion Or Co-Firing for power/heat Generation. *Energies*, 2012, vol. 5, no. 12. pp. 5171-5189.
18. SILVENNOINEN, J. and HEDMAN, M. Co-Firing of Agricultural Fuels in a Full-Scale Fluidized Bed Boiler. *Fuel Processing Technology*, 2013, vol. 105. pp. 11-19.
19. SOMMERSACHER, P., BRUNNER, T. and OBERNBERGER, I. Fuel Indexes: A Novel Method for the Evaluation of Relevant Combustion Properties of New Biomass Fuels. *Energy & Fuels*, 2011, vol. 26, no. 1. pp. 380-390.
20. WEI, X., SCHNELL, U. and HEIN, K.R. Behaviour of Gaseous Chlorine and Alkali Metals during Biomass Thermal Utilisation. *Fuel*, 2005, vol. 84, no. 7-8. pp. 841-848.
21. ZHU, Y., NIU, Y., TAN, H. and WANG, X. Short Review on the Origin and Countermeasure of Biomass Slagging in Grate Furnace. Name: *Frontiers in Energy Research*, 2014, vol. 2, no. 7.
22. Phyllis2, Database for Biomass and Waste, Energy Research Centre of the Netherlands.2016-05-14 interneto prieiga:<https://www.ecn.nl/phyllis2/>.
23. PIOTROWSKA, P. Combustion Properties of Biomass Residues Rich in Phosphorus, 2012.
24. OBERNBERGER, I. Strategy for the Application of Novel Characterization Methods for Biomass Fuels: Case Study of Straw. *Energy & Fuels*, 2014, vol. 28, no. 2. pp. 1041-1052