



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
MEHAANIKATEADUSKOND

Soojustehnika instituut

Soojusjõuseadmete õppetool

MSJ40LT

Jürgen Põldma

**BIOKÜTUSEL TÖÖTAVATE KATELDE
KÜTTEPINDADE SAASTUMINE JA NENDE
VÄLTIMISE TEHNLOOGIAD**
Bakalaureusetöö

Autor taotleb
tehnikateaduste bakalaureuse
akadeemilist kraadi

Tallinn
2015

AUTORIDEKLARATSIOON

Deklareerin, et käesolev lõputöö on minu iseseisva töö tulemus.

Esitatud materjalide põhjal ei ole varem akadeemilist kraadi taotletud.

Töös kasutatud kõik teiste autorite materjalid on varustatud vastavate viidetega.

Töö valmis..... juhendamisel

“.....”.....201...a.

Töö autor

..... allkiri

Töö vastab bakalaureusetööle esitatavatele nõuetele.

“.....”.....201...a.

Juhendaja

..... allkiri

Lubatud kaitsmisele.

..... õppekava kaitsmiskomisjoni esimees

“.....”.....201... a.

..... allkiri

BAKALAUREUSETÖÖ ÜLESANNE

2015 aasta kevadsemester

Üliõpilane: Jürgen Põldma 123807MASB

Õppekava: MASB02/09

Eriala: Soojusenergeetika

Juhendaja: Professor Andres Siirde

Konsultandid: (nimi, amet, telefon)

BAKALAUREUSETÖÖ TEEMA:

(eesti keeles) Biokütustel töötavate katelde küttepindade saastumine ja meetodid nende vältimiseks

(inglise keeles) Fouling of Heat Transfer Surfaces in Biomass-Fired Boilers and Methods for Preventing Them

Lõputöös lahendatavad ülesanded ja nende täitmise ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Täitmise tähtaeg
1.	Lõputöö eesmärgi püstitamine ja struktuuri kinnitamine	30.03.2015
2.	Eestis kasutatavate biokütuste keemiliste koostiste uurimine	15.04.2015
3.	Tuhasadestiste tekkemehhanismide uurimine	15.05.2015
4.	Tuhasadestiste eemaldamis- ja vältimismeetmete uurimine	25.05.2015
5.	Lõputöö valmis kirjutamine	29.05.2015

Lahendatavad insenertehnilised ja majanduslikud probleemid: Biokütustel töötavate katelde küttepindade saastumismehhanismi uurimine, erinevate vältimismeetmete välja toomine nende eeliste ja puuduste kirjeldamine.

Täiendavad märkused ja nõuded:.....

Töö keel: Eesti keel

Kaitsmistaotlus esitada hiljemalt **Töö esitamise tähtaeg**.....

Üliõpilane Jürgen Põldma /allkiri/ kuupäev.....

Juhendaja Andres Siirde /allkiri/ kuupäev.....

Konfidentsiaalsusnõuded ja muud ettevõttepoolsed tingimused formuleeritakse pöörde

SISUKORD

AUTORIDEKLARATSIOON	2
BAKALAUREUSETÖÖ ÜLESANNE	3
SISUKORD	4
SELEDE LOETELU	6
TABELITE LOETELU	7
EESSÕNA	8
SISSEJUHATUS	9
1. EESTI ENERGEETIKAS KASUTATAVAD BIOKÜTUSED	11
1.1 Puitkütused	11
1.1.1 Puitkütuste keemiline koostis ja omadused	13
1.1.1.1 Kütteväärtus	14
1.1.1.2 Lendosade sisaldus	15
1.1.1.3 Niiskus	15
1.1.1.4 Tuhasus	15
1.2 Rohtne biomass	16
1.2.1 Rohtse biomassi keemiline koostis ja omadused	17
1.2.1.1 Kütteväärtus	18
1.2.1.2 Lendosade sisaldus	18
1.2.1.3 Niiskus	19
1.2.1.4 Tuhasus	19
1.3 Turvas	19
1.3.1 Turba keemiline koostis ja omadused	20
1.3.1.1 Kütteväärtus	21
1.3.1.2 Lendosade sisaldus	21
1.3.1.3 Niiskus	21
1.4 Biokütuste põletamise tehnoloogiad	21
1.4.1 Statsionaarne keevkihttehnoloogia	22
1.4.2 Tsirkuleeriv keevkihttehnoloogia	23
2 MINERAAALOSA KÄITUMINE PÕLEMISEL	25
2.1 Tuha moodustumine kütuse põlemisel keevkihis	25
2.1.1 Primaareaktsioonid mineraallosaga	27

2.1.2 Sekundaarreaktsioonid mineraalosas	28
2.1.3 Põhja- ja lendtuhk.....	31
3. TUHASADESTISTE TEKKEMEHHANISMID	33
3.1 Tuhaosakeste kandumine gaasivoolusest toru pinnale.....	33
3.3.1 Inertsiline kokkupõrge.....	33
3.3.2 Termoforees	34
3.3.3 Diffusioon.....	34
3.2 Temperatuuri mõju sadestiste tekkele	35
3.3 Sadestise kujunemine ajas - paakumine ja reaktsioonid sadestise kihis	37
3.4 Sadestise struktuur eri küttepindadel.....	39
4. TUHASADESTISTE MÕJU KATLA TÖÖLE.....	42
4.1 Mõju soojusülekandele.....	42
4.2 Mõju kasutegurile.....	44
5. MEETODID SADESTISTE EEMALDAMISEKS JA VÄLTIMISEKS	45
5.1 Puhastusseadmed.....	45
5.1.1 Tahmapuhurid	45
5.1.2 Akustilised puhastusseadmed.....	46
5.1.3 Plahvatuse lööklainel töötavad seadmed.....	47
5.1.4 Haavel ja vibropuhastus	48
5.2 Muud meetodid sadestiste vältimiseks.....	48
5.2.1 Lisandid.....	48
5.2.2 Koospõletamine.....	50
KOKKUVÕTE.....	52
SUMMARY	54
KASUTATUD KIRJANDUS	56

SELEDE LOETELU

Sele 1.1 Väärindatud puitkütus- hakkpuit	12
Sele 1.2 Väärindatud puikütus – pelletid	12
Sele 1.3 Rohtne biomass – nisupõhk.....	17
Sele 1.4 Freesturvas.....	20
Sele 1.5 Tükkturvas.....	20
Sele 1.6 Statsionaarse keevkihiga katelseade.....	23
Sele 1.7 Tsirkuleeriv keevkiht.....	24
Sele 2.1 Tuha moodustumine keevkihis.....	32
Sele 3.1 Tuhaosakeste seostumine pinnaga.....	35
Sele 3.2 Vedelfaasi protsentuaalne sisaldus ühendis sõltuvana temperatuurist.....	36
Sele 3.3 Sadestise kihi tekkimine	37
Sele 3.4 Sulfaatumine ja korrosioon	39
Sele 3.5 Lainelise kujuga seotud-šlakksadestis ülekuumendil.....	41
Sele 4.1 Soojusülekanne läbi sadestise kihi	43
Sele 5.1 Tahmapuhuri tööpõhimõte	46
Sele 5.2 Plahvatuse lööklainel töötav puhastusseade.....	47

TABELITE LOETELU

Tabel 1 – Puitkütuste keemiline koostis.....	13
Tabel 2 – Erinevate puuliikide kuivaine tuhasus.....	16
Tabel 3 – Rohtse biomassi keemiline koostis	17
Tabel 4 - Turba keemiline koostis	20
Tabel 5 - Põhilised ja happelised komponendid.....	28

EESSÕNA

Käesoleva töö teema valis autor iseseisvalt huvist biokütuste põletamisel tekkivate probleemide ja nende lahendamise võimaluste vastu. Igal pool maailmas, kus kasutatakse energeetiliselt biomassi, kaasa arvatud Eestis, tuleb arvestada selle kütuse iseärasustega. Lõputöö struktureerimisel ja koostamisel oli abiks juhendaja professor Andres Siirde.

SISSEJUHATUS

Maailma energiavajadus suureneb järk-järgult iga aastaga. Rahvusvaheline Energiaagentuur (IEA) ennustab, et praeguste trendide jätkudes kasvab maailma energiavajadus aastaks 2040 enam kui 56% võrra. Käesoleval ajal toodetakse Eestis suur osa elektrienergiast põlevkivist, mis on fossiilne kütus. Viimase põlemisel eraldub palju CO₂, millel on oluline mõju keskkonna ökoloogilisele tasakaalule. Vähendamaks kahjulikke mõjusid keskkonnale ja vältimaks fossiilsete kütuste ressursside lõppemist on järjest aktuaalsemaks saanud taastuvenergiaallikate osatähtsuse suurendamine, sealjuures ka bioloogilise massi kasutamine kütusena. Biokütuse põletamisel tekkivat süsihappegaasi ei kategoriseerita kokkuleppeliselt kasvuhooonegaaside hulka, seda loetakse süsinik-neutraalseks ehk süsinikuvabaks gaasiks.

Biokütuste kasutamisel elektri ja soojuse tootmiseks on küll mitmeid eeliseid, kuid tehnilis-majandusliku poole pealt on traditsiooniliste kütuste asendamine tekitanud hulgaliselt keerukaid väljakutseid ja investeeringuid. Seejuures on oluline teada kütuse täpset keemilist koostist ja põlemisprotsesside iseärasusi. Viimased sõltuvad omakorda kütuse päritolust ja ladustamise võimalusest. Seetõttu ongi kaasaegsete biokütusel töötavate katlamajade suurimaks väljakutseks logistiliste probleemide lahendamine tagamaks kvaliteetne kütus katelseadmele.

Praegusel hetkel on suurenergeetikas kasutusel erinevad puidupõhised kütused, mille alla kuuluvad erinevad puidutöötlemise jäätmed (saepuru, laastud, puukoor), raiejäätmed (kännud, oksad) ja tüvepuuit. Biomass on oma keemilise koostise tõttu üsna keerukas kütus. Katla soojusvahetuspiindade kattumine tuhasadestistega on eelkõige seotud mineraalosa koostise ja selle käitumisega põletamisel. Kõrge leelismetallide sisalduse, eelkõige kaaliumi (K) ja kloori (Cl) tõttu tekib koldeprotsessides hästi lenduvaid ja madala sulamistemperatuuriga ühendeid, mis kleepuvad katla küttepindadele, vähendades seega soojusülekanne ja kahjustades katelseadme olulisi elemente.

Käesoleva töö eesmärgiks on uurida ja kirjeldada eelkõige tahketel puidupõhistel biokütusel töötavate suurenergeetiliste katelde eksploatatsioonil tekkivaid põlemisgaasi poolseid küttepindade sadestisi. Antud töös antakse lühiülevaade Eesti energeetikas kasutatavatest tahketest biokütustest, uuritakse mineraalosa käitumist ja sadestiste seostumist soojusvahetuspiindadega keevkihtkateldes sõltuvalt kütuste koostisest ja kirjeldatakse nende mõju katla tööle. Lisaks sellele antakse ülevaade kaasaegsetest meetoditest tekkivate

sadestiste eemaldamiseks ja vältimiseks. Mõiste „katel“ tähendab käesolevas töös katelseadet, mille võimus ületab 10 MW.

1. EESTI ENERGEETIKAS KASUTATAVAD BIOKÜTUSED

Biomass on oma olemuselt bioloogilise päritoluga orgaaniline aine, mis on tekkinud organismide elutegevuse tagajärjel. Biokütus on biomassist saadav taastuvuse piires otseselt kütusena kasutatav, kütuseks töödeldud (väärindatud) või varem kasutuses olnud tahke (küttepuud, hakkpuit, puidugraanulid), vedel (bioetanool, biodiisel, bioõli) või gaasiline (biogaas, biovesinik) aine, mida kasutatakse põlemisel vabaneva energia saamiseks. [1] Klassikalise mõistena võib ka öelda et biokütus on energeetilises mõttes aine, mille keemilisel ühinemisel hapendajaga (hapnikuga), eraldub suurel hulgal soojust. [2] Käesolevas töös vaadeldakse eelkõige tahkeid biokütuseid ja nende omadusi. Tahked biokütused jagunevad nelja klassi vastavalt Euroopa standardile CEN TC 335:

1. Puitne biomass (hakkpuit, puidutöötlemisjäätmel, raiejäätmel jne)
2. Rohadne biomass (õled, pilliroog, biomass põllumajandusmaalt)
3. Puuviljade biomass
4. Lisanditega ja segatud biokütused [3]

Suureenergeetikas on kasutust leidnud eelkõige puitne biomass. Ülejäänud liigid leiavad kasutust eelkõige väikesevõimsuselistes lokaalkatlamajades. Näiteks saadakse põhku teraviljakasvatusest, mistõttu sobib see kütus farmide lokaalkütteks. Alljärgnevalt anname ülevaate Eestis kõige enamlevinud biokütuse rühmadest - puitkütused, rohadne biomass ja turvas. Turvas on küll bioloogilise päritoluga, kuid teda ei loeta taastuvaks biokütuseks vaid liigitatakse aeglaselt taastuva biomassi hulka. [4]

1.1 Puitkütused

Tänapäeval on Eesti energeetikas taastuvenergiaallikana domineerival kohal puidupõhised kütused. Sõltuvalt tooraine päritolust võib neid jaotada kolmeks: metsast saadavad kütused, energiametsast saadavad kütused ja korduvkasutusega kütused. Metsast saadavad kütused on näiteks traditsiooniline küttepuu ja puidujäätmel [4]. Puidujäätmel tekivad nii metsa töötlemisel - raiejäätmel, kui ka puidu töötlemisel – puidutöötlemisjäätmel [2]. Energiametsast saadavate kütuste alla liigitatakse kiiresti kasvavad puuliigid (lepp, paju). Korduvkasutusega kütuste alla kuuluvad puidust ehitus- ja lammutusjäätmel. Viimaseid ei saa pidada kuigi headeks kütusteks, kuna nad sisaldavad mitmesuguseid tundmatu päritoluga lisandeid. Lammutuspuit või ehituspuit on tihtipeale immutatud erinevate keemiliste

vahenditega, värvitud ja sisaldab tahkeid lisandeid näiteks metalli, plastikut, klaasi. Seetõttu on nende töötlemine raskendatud, ka põletusseadmetele on kõrgendatud nõuded tekkivate heitmete seisukohast. Jäätmekütuse lisandid alandavad oluliselt tuhaosakeste sulamistemperatuuri, põhjustades koldeseinte ja resti šlakkumist ning soodustavad küttepindadele kõvade ja paakunud sadestiste tekkimist. [4]

Lisaks tooraine päritolule jaotatakse puitkütuseid ka väärindusastme järgi. Väärindamata puitkütuseks nimetatakse kütust, mida on töötlemise käigus purustatud või pakitud, sealjuures muutmata tema mehaanilisi omadusi. Väärindamata puitkütuste esindajateks on näiteks halupuit, hakkpuit, erinevad puidutöötlemise jäätmed (saepuru, laastud) või pressitud puidujäätmed. [4] Halupuit on tarbepuiduks sobimatutest tüvedest või nende osadest saetud ja lõhutud kindla pikkusega (1; 0.75; 0.5; 0.33 või 0.25 m) halud. Hakkpuit (vt sele 1.1) on spetsiaalse hakkruuga tarbepuiduks sobimatutest tüvedest, laasitud tüvedest, raie- või puidutöötlemisjäätmetest saadud kütteaine, mille keskmine tüki pikkus jääb vahemikku 25-40 mm. [2] Väärindatud puitkütusteks nimetatakse selliseid puitkütuseid, mille mehaanilisi omadusi muudetakse töötlemise käigus. Sellisteks kütusteks on näiteks puitbriketid ja graanulid ehk pelletid (vt sele 1.2). Väärindamist ehk pressimist kasutatakse kütuse kütteväärtuse suurendamiseks mahuühiku kohta [4]. Sellist kütust kasutavad eelkõige väiketarbijad, suurenergeetikas pärsib väärindatud kütuse kasutamist selle kõrge hind. Seetõttu leiab kasutust eelkõige hakkpuit, erinevad raie- ja puidutööstuse jäätmed.



Sele 1.1 Väärindatud puitkütus- hakkpuit [5]



Sele 1.2 Väärindatud puikütus – pelletid [6]

1.1.1 Puitkütuste keemiline koostis ja omadused

Nii nagu kõigil taimedel on ka puidu orgaanilises massis esindatud erinevad orgaanilised polümeerid, mille ahelad koosnevad kolmest põhielemendist C (süsinik), H (vesinik), O (hapnik). Nendeks on tselluloos, hemitselluloos, ligniin, lipiidid, valgud, sahhariidid, tärklised, süsivesinikud ja teised ühendid. Iga ühendi sisaldus sõltub puuliigist, vanusest ja kasvukohast [3,7]. Tselluloosisisaldus jääb männi, kuuse ja kasepuidu kuivaines vahemikku 40-45%, hemitselluloosi sisaldus 25-40% vahemikku. Ligniini sisaldus okaspuude kuivaines on 24-33%, lehtpuudes, aga 16-25%. [2] Lisaks orgaanilisele osale, on kütuse koostises mineraalosa. Mineraalosa sisaldus biokütuses on suhteliselt väike (ei ületa kuivaines 1%), kuid tema koostisesse kuulub palju erinevaid anorgaanilisi elemente, nii metalle kui mittemetalle, mis mõjutavad põlemisprotsesse. Puitse biomassi mineraalosa keemilisest koostisest leiame elemente nagu Si, Ca, Mg, K, Na, P, S, Cl, Al, Fe, Mn, N, Cu, Zn, Co, Mo, As, Ni, Cr, Pb, Cd, V ja Hg. Enamik neist on bioloogilise tähtsusega ja vajalikud taime kasvuks. Põhilisteks probleemseteks elementideks tekkivate sadestiste seisukohalt loetakse leelis- ja leelismuldmetalle (eelkõige kaaliumi (K) ja naatriumi (Na), räni (Si), väävlit (S) ja kloori (Cl)). [7] Lisaks neile leiab loetelust ka erinevaid raskemetalle, näiteks niklit (Ni), kadaadiumi (Cd), kroomi (Cr), pliid (Pb), tsinki (Zn), vaske (Cu) jne. Raskemetallide hulk ei ole küll puitkütustes eriti kõrge (välja arvatud lammutus/ehituspuit), kuid keskkonnaemissioonide seisukohast tuleb nende olemasoluga arvestada. [4] Parema ülevaate erinevat tüüpi puitkütuste keemilisest koostisest annab Tabel 1. Tabelis ei ole toodud keemiline koostis liigiti vaid on üldisitatud kujul (okaspuu või lehtpuu).

Tabel 1 – Puitkütuste keemiline koostis [7]

Parameeter	Ühik	Kooreta puit		Koor		Raiejätmed	
		Okaspuu	Lehtpuu	Okaspuu	Lehtpuu	Okaspuu	Lehtpuu
Tuhasus A	wt% d.b.	0,3	0,3	4,0	5,0	2,0	1,5
C	wt% daf	51	49	54	55	52	52
H	wt% daf	6,3	6,2	6,1	6,1	6,1	6,1
O	wt% daf	42	44	40	40	41	41
N	wt% daf	0,1	0,1	0,5	0,3	0,5	0,5
S	wt% daf	0,02	0,02	0,1	0,1	0,04	0,04
Cl	wt% daf	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01

F	wt% daf	<0,0005	<0,0005	0,001	-	-	-
Al	mg/kg d.b.	100	20	800	50	-	-
Ca	mg/kg d.b.	900	1200	5000	15000	5000	4000
Fe	mg/kg d.b.	25	25	500	100	-	-
K	mg/kg d.b.	400	800	2000	2000	2000	1500
Mg	mg/kg d.b.	150	200	1000	500	800	250
Mn	mg/kg d.b.	147	83	500	190	251	120
Na	mg/kg d.b.	20	50	300	100	200	100
P	mg/kg d.b.	60	100	400	400	500	300
Si	mg/kg d.b.	150	150	2000	10000	3000	150
Ti	mg/kg d.b.	<20	<20	-	-	-	-
As	mg/kg d.b.	<0,1	<0,1	1	-	0,3	-
Cd	mg/kg d.b.	0,1	0,1	0,5	0,5	0,2	0,1
Cr	mg/kg d.b.	1	1	5	5	-	-
Cu	mg/kg d.b.	2	2	5	5	-	-
Hg	mg/kg d.b.	0,02	0,02	0,05	<0,05	0,03	0,02
Ni	mg/kg d.b.	0,5	0,5	10	10	-	-
Pb	mg/kg d.b.	2	2	4	5	3	5
V	mg/kg d.b.	<2	<2	1	-	-	-
Zn	mg/kg d.b.	10	10	100	50	-	-

*daf – tuhavaba kuivaine(põlevaine), d.b – kuivaine, wt%- sisaldus massiprotsentides

1.1.1.1 Kütteväärtus

Kütteväärtus on tahkekütuse puhul ühe massiühiku kohta kütuse põlemisel eralduv soojushulk. [4] Eristatakse seejuures ülemist ja alumist kütteväärtust. Alumise kütteväärtuse arvutamisel ei arvestata suitsugaasides sisalduva veeauru kondenseerumissoojust, ülemise kütteväärtuse kalkulatsioonides eeldatakse aga, et kütuse niiskusest ja vesiniku põlemisproduktina suitsugaasidesse sattunud veeaur täielikult kondenseerub. [3] Võrreldes kivisöega on puitkütuste alumine kütteväärtus orgaanilises aines suhteliselt madal $Q_a^t = 18 - 20$ MJ/kg. Põhjus seisneb kõrges hapnikusisalduses (O), mis jääb puitkütuste puhul vahemikku 30-45% põlevainest. Puidu kütteväärtusest langeb ligikaudu 40% ligniinile. [2] Võrreldes tselluloosi ja hemitselluloosiga on ligniini kütteväärtus madala oksüdatsiooniastme tõttu kõrgem. [3]

1.1.1.2 Lendosade sisaldus

Puitkütuseid iseloomustab suhteliselt kõrge lendosade sisaldus $V_1 = 80-85 \%$. Lendosad koosnevad põhiliselt gaasidest nagu CO, CO₂, H₂, erinevad süsivesinikud (CH₄), niiskus (H₂O) ja tõrv. Suure lendosa sisalduse tõttu süttivad puitkütused juba suhteliselt madalal temperatuuril ja pole vaja kasutada erivõtteid nagu lendosavaeste kütuste puhul. Kõrge lendosasisaldusega tuleb põlemisprotsesside korraldamisel alati arvestada. Lendosade eraldumine kütusest on seoses vesiniku ja süsiniku aatomsuhtega ning hapniku ja süsinikusuhtega. Mida kõrgem on H/C suhe seda rohkem lendosaid eraldub pürolüüsi astmes. Kütuse termiline lagunemise ehk pürolüüsi käigus kaotavad biokütused ligikaudu 90% oma massist. Kuna kõrge lendosasisalduse tõttu on protsess suhteliselt kiire, on oluline tagada piisav lendosade koldes viibimise aeg, vältimaks mittetäielikku põlemist ja ebasoovitavate ühendite teket, milleks on eelkõige süsinikmonooksiid (CO) ja polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud ehk PAH-id. [3]

1.1.1.3 Niiskus

Puidu niiskust käsitletakse kui kahjulikku komponent, mis vähendab kütteväärtust, suurendab põlemisgaasi mahtu ning halvendab süttimist. Puidu niiskus on muutuv suurus. Toore puidu ehk kasvava puu niiskus jääb vahemikku 40-60%, mida mõjutavateks teguriteks on kasvukoht, aastaaeg, liik ja vanus. Enne kasutamist kütusena tavaliselt kuivatatakse puitu. Kaasaegsetel biokütuse katlamajadel on olemas kütuselaod, et tagada sobiva niiskusega kütus katelseadmele. Välistingimustes kuivatatud puit sisaldab tavaliselt 20 - 25% niiskust, kütuselaos ehk katuse all kuivanud puidu niiskus jääb vahemikku 15 - 20%. [2,4]

1.1.1.4 Tuhasus

Põletamisel tekkinud tuhka saab jagada sisemiseks ja välimiseks tuhaks. Sisemine tuhk on moodustunud puidu koostises olevatest mineraalsetest ainetest, mis on sinna sattunud keskkonnast, kus puit kasvas (taime elutegevuseks vajalikud mineraalained). Välimine tuhk moodustub aga välimisest mineraalosast ehk elementidest, mis on biomassi koostisesse sattunud töötlemisel, ladustamisel ja transpordil. Välimise mineraalosa elemendid on pärit näiteks mulla, liiva, kruusa, ja savi koostisest. [2,3]

Puitkütuse tuhasus sõltub eelkõige puuliigist ja kasvukohast. Üldistes piirides jääb kooreta puidu tuhasus kuivaines alla 1% (0,2 – 0,7%). Mõnevõrra kõrgemad on väärtused puukoorel,

mis mõningate lehtpuuliikide korral võib ulatuda isegi 5%-ni. Puitpõhiste kütuste tuha moodustumist põlemisel mineraalosalast vaatleme detailsemalt peatükis 2.2.

Tabel 2 – Erinevate puuliikide kuivaine tuhasus [2]

Puuliik	Kuivaine tuhasus, Ak, %		
	Tüvi	Koor	Oksad, juured
Mänd	0.2-0.7	1.4-2.2	0.3-0.7
Kuusk	0.2	2.3	0.3-0.4
Kask	0.2-0.4	2.4	0.3-0.6
Haab	0.2-0.3	2.7	0.3

1.2 Rohtne biomass

Rohtse biomassi põhilisteks allikateks on

1. biomass pool-looduslikelt ja looduslikelt kooslustelt (rannaniidud, puisniidud, luhad)
2. biomass põllumajandusmaalt (põhk, õled, terad);
3. märgalade biomass (pilliroog);
4. pargid, aiad ja teede ääred (erinevad rohttaimed) [8]

Energeetilises mõttes, nagu puidupõhiseid kütuseid, on ka rohtset biomassi võimalik kasutada nii väärindatud kui ka väärindamata kujul. Väärindatud kujuks biomassi töötlemisel saadud briketid ja pelletid, väärindamata on aga pressitud roog, põhk. Lisaks tahkele kujule on rohtsest biomassist võimalik ka toota vedelat (bioetanool, biodiisel) ja gaasilist (biogaasi) kütust, mida on võimalik puhastatuna kasutada näiteks mootorikütusena. [8] Rohtse biomassi põletamiseks on vaja spetsiaalse konstruktsiooniga katlaid, mis arvestavad kütuseliigi iseärasusi. Rohtne biomass sobib kütusena eelkõige väikesevõimsuselistes lokaalkatlamajadesse. [4] Suurvõimsuselistes seadmetes on tahketest biokütustest kasutust leidnud eelkõige puit. Põhjus seisneb eelkõige keemilises koostises ja omadustes. Võrreldes puitkütustega (vt Tabel 1) on rohtse biomassi koostises (vt Tabel 3) sedestisi ja emissioone tekitavate elementide sisaldus oluliselt kõrgem.



Sele 1.3 Rohtne biomass – nisupõhk [9]

1.2.1 Rohtse biomassi keemiline koosis ja omadused

Peamine erinevus puitse ja rohtse biomassi orgaanilise osa vahel on väiksem ligniini sisaldus ja tselluloosi ja hemitselluloosi suurem hulk. Kui puittaimedes on ligniinisaldus kuivaines sõltuvalt puutüübist vahemikus 16 – 33 % , siis rohtsel biomassil jääb see kitsamasse vahemikku 15 – 23 %. [10] Nagu eelnevalt mainitud on mineraalosa biokütuses suhteliselt väike, kuid võrreldes puitkütustega on rohtse biomassi kütustel mineraalosa sisaldus suurem. Võrreldes tabeleid 1 ja 3, näeme, et rohtses biomassis on palju suurem kaaliumi- (K), naatriumi- (Na), räni- (Si), väävli- (S) ja kloorisisaldus (Cl). Need elemendid moodustavad hästi lenduvaid ja kergesti sulavaid ühendeid, mis aitavad kaasa küttepindade intensiivsemale saastumisele ja korrosioonile. Lisaks eelnimetatud elementidele, on rohtse biomassi koostises täheldatud ka kõrgemat lämmastikusisaldust, mistõttu on lämmastikoksiidide (NO_x) sisaldus atmosfääri paisatavates põlemisgaasides rohtse biomassi põlemisel suurem kui samadel tingimustel puitbiomassi põlemisel. [10]

Tabel 3 – Rohtse biomassi keemiline koostis [7]

Parameeter	Ühik	Põhk (nisu, oder, rukkis)	Põhk (raps)	Terad (nisu, oder, rukkis)	Terad (raps)	Rohi üldiselt
Tuhasus A	wt% d.b.	5,0	5,0	2,0	5,0	7,0
C	wt% daf	49	50	46	63	49
H	wt% daf	6,3	6,3	6,6	7,5	6,3
O	wt% daf	43	43	45	25	43
N	wt% daf	0,5	0,8	2	4	1,4
S	wt% daf	0,1	0,3	0,1	0,1	0,2
Cl	wt% daf	0,4	0,5	0,1	-	0,8

F	wt% daf	0,0005	-	-	-	0,01
Al	mg/kg d.b.	50	50	-	-	200
Ca	mg/kg d.b.	4000	15000	500	-	3500
Fe	mg/kg d.b.	1000	100	-	-	600
K	mg/kg d.b.	10000	10000	5000	-	15000
Mg	mg/kg d.b.	700	700	1500	-	1700
Na	mg/kg d.b.	500	500	-	-	1000
P	mg/kg d.b.	1000	1000	4000	-	3000
Si	mg/kg d.b.	10000	1000	-	-	15000
As	mg/kg d.b.	<0,1	<0,1	<0,1	-	0,1
Cd	mg/kg d.b.	0,1	0,1	0,05	-	0,2
Cr	mg/kg d.b.	10	10	0,5	-	1
Cu	mg/kg d.b.	2	2	4	-	5
Hg	mg/kg d.b.	0,02	0,02	<0,02	-	<0,02
Ni	mg/kg d.b.	1	1	1	-	2
Pb	mg/kg d.b.	0,5	2	0,1	-	1
V	mg/kg d.b.	3	-	-	-	3
Zn	mg/kg d.b.	10	10	30	-	25

*daf – tuhavaba kuivaine(põlevaine), d.b – kuivaine, wt%- sisaldus massiprotsentides

1.2.1.1 Kütteväärtus

Võrreldes puitkütustega on rohtse biomassi kütteväärtus mõnevõrra madalam. See on eelkõige seotud madalama lingiini/süsinikusisaldusega ja kõrgema mineraalosa sisaldusega. Rohtse biomassi kütustel jääb ülemine kütteväärtus vahemikku 17-19 MJ/kg kuivaines, põhutüüpi kütuste alumine kütteväärtus tavaliselt vahemikku 14-16 MJ/kg. [10]

1.2.1.2 Lendosade sisaldus

Lendosade sisaldus rohtses biomassis on mõnevõrra kõrgem puidu omast. Põhjuseks on väiksem ligniini sisaldus. Ligniini termiline lagunemine toimub tavaliselt väga suure temperatuurivahemikus, mistõttu ta jääb tahke jäägi sisse. Kõrge lendosade sisalduse tõttu tuleb ka rohtse biomassi puhul tagada nende piisav koldes viibimise aeg, vältimaks mittetäielikku põlemist ja ebasoovitavate ühendite teket. [10]

1.2.1.3 Niiskus

Nii nagu kõigi kütuste korral on ka rohtse biomassi puhul niiskus kahjulik komponent, mis vähendab kütteväärtust, suurendab põlemisgaasi mahtu ning halvendab süttimist. Toore massi niiskus jääb vahemikku 30-60%, mida mõjutavateks teguriteks on kasvukoht, aastaaeg, liik ja vanus. [2] Põletamiseks sobilik niiskusesisaldus on alla 18-20%. Enne kasutamist kütusena tavaliselt kuivatatakse rohtset biomassi kütuselaos, kus tema niiskusesisaldus langeb vahemikku 2 – 6 %. [4]

1.2.1.4 Tuhasus

Võrreldes puitse biomassiga on rohtse biomassi tuhasus suurem. See on seotud eelkõige seotud mineraalosa elementide suuremast kontsentratsioonist (vt Tabel 3). Probleeme tekitab just tuha keemiline koostis, mistõttu esineb intensiivsem küttepindade ja resti šlakkumine, ummistumine ja korrosioon.

Käesolevas töös rohtse biomassi tuha keemiline koostis detailsema vaatluse alla ei tule, kuna suurevõimsuselistes seadmetes kasutatakse puidupõhiseid kütuseid.

1.3 Turvas

Turvas on bioloogilise päritoluga mass, mis on tekkinud taimejäänuste osalise kõdunemise tulemusena niiskes ja hapnikuvaeses keskkonnas. Turvas on küll bioloogilise päritoluga, kuid teda ei loeta taastuvaks biokütuseks vaid liigitatakse aeglaselt taastuva biomassi hulka, ka põletamisel tekkivat CO₂ ei arvestata kui keskkonna suhtes neutraalse gaasina, vaid loetakse kasvuhoonegaaside hulka nagu fossiilsetel kütustel. Turba sobivust küteturbaks hinnatakse lagunemisastme ja koostise järgi. [4] Kütusena kasutatakse eelkõige suurema lagunemisastmega turvast (H5-H10). Nagu puitkütuse ja rohtse biomassi korral jaotatakse turbakütus väärindamata ja väärindatud kütusteks. Väärindamata kütuste esindajad on frees- ja tükkturvas. Freesturvas on turbalasundi pinnalt freesitud ja õhu käes kuivatatud peen turbapuru, mille põhimassi moodustavad osakesed suurusega alla 3 mm. Tükkturvas on märjast turbamassist pressitud ja õhu käes kuivatatud turbatükid, mille pikkus on enamasti 100 - 200 mm, läbimõõt jääb vahemikku 50 –100 mm. Väärindatud turbakütuse esindajad on turbapelletid ja turbabriketid. [2]



Sele 1.4 Freesturvas [11]



Sele 1.5 Tükksturvas [12]

1.3.1 Turba keemiline koostis ja omadused

Tabel 4 Turba keemiline koostis [13]

Element	Ühik	Väärtus
Tuhasus A	wt% d.b.	3,8
C	wt% daf	57
H	wt% daf	6,27
N	wt% daf	2,16
O	wt% daf	35
S	wt% daf	0,29
Cl	wt% daf	0,04
Al	mg/kg d.b.	8000
Ca	mg/kg d.b.	4600
Fe	mg/kg d.b.	14500
K	mg/kg d.b.	300
Mg	mg/kg d.b.	1200
Na	mg/kg d.b.	200
P	mg/kg d.b.	900
Si	mg/kg d.b.	7900

*daf – tuhavaba kuivaine(põlevaine), d.b – kuivaine, wt%- sisaldus massiprotsentides

Turba keemiline koostis sõltub suuresti tema lagunemise astmest. Tabelis on toodud küteturbaks sobiliku lagunemisastmega (H5-H10) keemilise koostise keskväärtused. Võrreldes puitse ja rohtse biomassiga on turba keemilises koostises oluliselt rohkem räni (Si), alumiiniumi (Al), rauda (Fe), kaltsiumi (Ca), väävlit (S) ja oluliselt vähem kaaliumit (K). Kuna turvast kasutatakse suureenergeetikas peamiselt lisandkütusena puidu põletamisel, siis keemiliste elementide mõju ja käitumist koldeprotsessidele kirjeldatakse täpsemalt peatükis 4.2.2, kus uuritakse turba ja puidu koospõletamist.

1.3.1.1 Kütteväärtus

Suure niiskusesisalduse tõttu on turba tarbimisaine alumine kütteväärtus suhteliselt madal, jäädes vahemikku 8 - 14 MJ/kg (freesturbal ligikaudu 11 MJ/kg, tükkturbal 13 MJ/kg). [4]

1.3.1.2 Lendosade sisaldus

Turba lendosadesisaldus on oluliselt väiksem kui puitkütuste puhul. Turbakütuste lendainete sisaldus kuivaines jääb vahemikku 65 – 70%. [6] Kuiva turba süttimistemperatuur on ligikaudu 225 °C, pürolüüs algab juba 100-110 °C juures. [4]

1.3.1.3 Niiskus

Turba niiskusesisaldus on muutuv suurus, sõltudes kuivatamise tingimustest ja tagasiniiskumisest. Värskest korjatud turvas sisaldab kuni 90 % vett ja 10% kuivainet. [4] Tarbimisaine niiskusesisaldus on freesturbal 48%, tükkturbal 35% ja töödeldud turbabrikettidel 10 %. [6]

1.4 Biokütuste põletamise tehnoloogiad

Nagu eelnevalt mainitud leiab suurevõimsuselistes seadmetes kasutust peamiselt erinevad väärindamata puidupõhised kütused, mida põletatakse kas üksi või mõne teise kütusega (kivisüsi, põlevkivi, frees- või tükkturvas). Üldiselt on levinud tahkekütuse põletamine restil

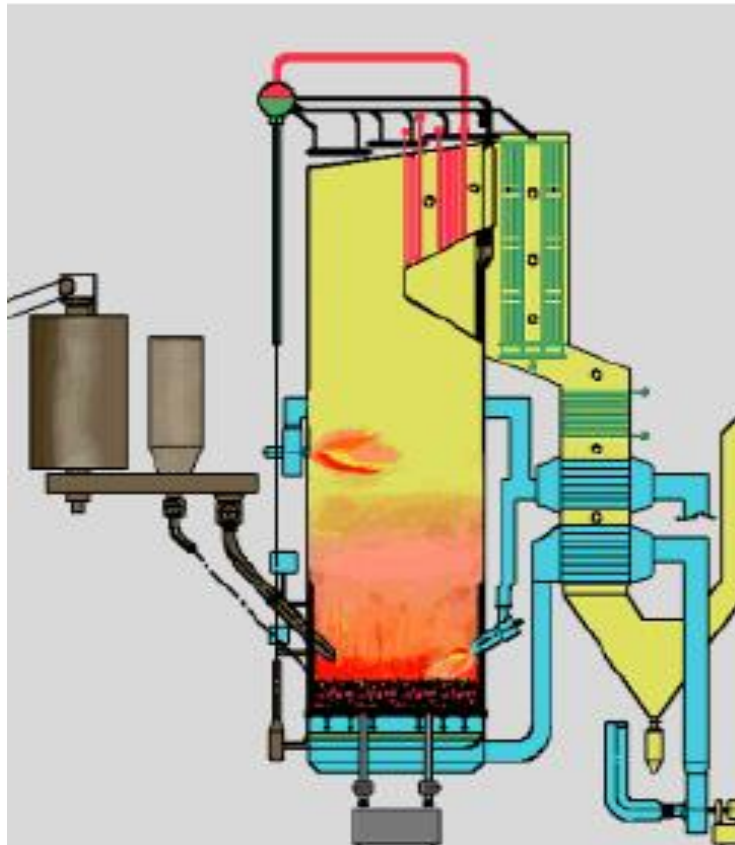
ehk restpõletustehnoloogia, kuhu kuuluvad väga erineva konstruktsiooniga lahendused. [4] Tahkekütuste restil põletamine on laiaulatuslikult kasutusel väikesevõimsuselistes katlamajades, kuna suure võimsuse saavutamist piirab vajalik resti pindala, mistõttu ongi restpõletustehnoloogia kõrval on üha rohkem populaarsust kogunud kütuse põletamine keevkihis. Keevkihttehnoloogial põhinevad katlad võivad töötada väga suures võimsuste vahemikus, alates 1MW kuni mitmesaja megavatini. Lisaks sellele on keevkihtkatelde kiire leviku põhjuseks võimalus kasutada madala kvaliteediga kütuseid, erinevate kütuste segusid ja seejuures vähendada kahjulikke atmosfääriheitmeid, eelkõige lämmastikühendite emissioone kolde madala temperatuuri tõttu (umbes 850 °C). Vääveloksiidide keemiliseks sidumiseks on võimalik kihti suunata ka erinevaid lisandeid. [4] Järgnevalt vaatleme enamtuntuid klassikaline- ehk statsionaarse- ja tsirkuleeriva keevkihiga kollet.

1.4.1 Statsionaarne keevkihttehnoloogia

Keevkihtkolde põhielemendiks on rest, mis erineb oma konstruktsioonilt tavaliselt kolderestist. Selle põhiülesandeks tagada ühtlane õhujaoitus kütuse põlemiseks ja keevkihi tekitamiseks. Keevkiht on suhteliselt ühtlase tükisuurusega peeneteralise materjali kiht, milles osakesed hõljuvad kihist läbijuhitava õhu kineetilise energia mõjul. Biokütuste ja turba puhul kasutatakse keevkihi moodustamiseks inertset materjali, milleks on tavaliselt kvartslüüv. Enne põhikütuse andmist koldesse kuumutatakse keevkihti, kas vedel- või gaaskütusepõletite abil süttimistemperatuurini (umbes 600°C-ni). Seejärel suunatakse kihti kütuseosakesed, mis hakkavad koos kihiga hõljuma ja süttivad. [3,4]

Statsionaarse keevkihi puhul on üheks olulisemaks puuduseks see, et peenemad ja kergemad osakesed kanduvad kihist välja ja võivad kolderuumist lahkuda lõpuni põlemata. Seetõttu on oluline tagada selline kütuse ettevalmistamise süsteem, mis takistaks väikeste osakeste tekke. Lisaks sellele on statsionaarses keevkihis temperatuuri hoidmiseks vajalik asetada soojusvahetuspinnad otse kihti, et tagada temperatuur vahemikus 800 – 900 °C. Üheks olulisemaks puuduseks on ka see, et kihi pinnaühiku soojustootlikkus sõltub seda läbiva õhu kiirusest, mida pole oluliselt võimalik tõsta ning suure võimsusega katelde resti pind kujuneb väga suureks. Ülalnimetatud puuduste tõttu ongi välja arendatud tsirkuleeriv ehk ringlev keevkiht. [3,14] Tüüpiline kaasaegne statsionaarse keevkihiga katelseade on kujutatud seel 1.6.

Statsionaarset keevkihti kasutatakse Eesti juba mitmetes biokütusel (hakkepuit- ja freesturvas) töötavates koostootmisjaamades. Ühe olulisema näitena võib tuua Vao koostootmisjaama, mis on projekteeritud elektrilise võimsusega 25 MW ja soojusliku võimsusega 67 MW. Samadel kütustel töötavad ka Pärnu ja Tartu elektrijaamad. Pärnu freesturbal ja hakkpuidul töötava koostootmisjaamal on elektriline võimsus 24 MWe, soojuslik võimsus 48 MWs, Tartus aga vastavalt 25 MW ning 50 MW. [14]



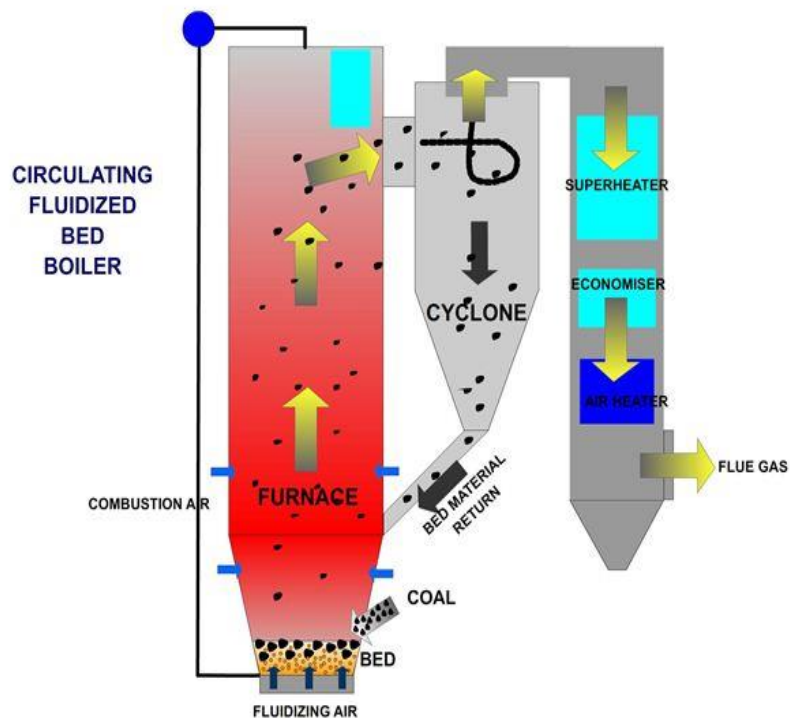
Sele 1.6 Statsionaarse keevkihiga katelseade [15]

1.4.2 Tsirkuleeriv keevkihttehnoloogia

Tsirkuleeriva keevkihi puhul on resti läbiva õhu kiirus veelgi (kaks või enam) korda suurem kui klassikalise keevkihi puhul, mistõttu põlevad kütuseosakesed liiguvad õhuvoolusega kaasa separaatorisse. Viimases eraldatakse jämedamad osakesed õhu ja gaasi voolusest ning suunatakse tagasi koldesse. Peenemad osakesed aga väljuvad separaatorist ning läbivad koos põlemisgaasiga katla konvektiiv küttepinnad. [3,14] Nimetus „tsirkuleeriv keevkiht“ ongi tulnud sellest, et põlev kütus ringleb pidevalt kolde ja tsüklon-separaatori vahel. [4]

Erinevalt statsionaarsest keevkihist, on vajalik resti pind oluliselt väiksem. Samuti on gaaside kiirus kihis ja kolde ristlõikes enamiku kütuseosakeste puhul suurem kui kriitiline kiirus, mistõttu osakesed kanduvad kihist välja ja täidavad kogu kolde mahu. Neile lisanduvad ka tuha ja koksi osakesed mis uuesti koldesse satuvad. Tsirkuleeriva keevkihi puhul kasutatakse paremini ära kogu kolde mahtu kütuse osakeste põletamiseks. Tsirkuleeriva keevkihiga kollet iseloomustab veel väike põlevaine kontsentratsioon ringlevas vooluses ning soojusvahetuspinna puudumine kihis erinevalt klassikalisest ehk statsionaarsest keevkihist. [3, 14]

Tsirkuleerivat keevkihttehnoloogiat kasutatakse Eestis praegusel hetkel peamiselt põlevkivi põletamiseks Narva Elektri jaamades. Tüüpiline kaasagne tsirkuleerival keevkihil töötav katelseade on kujutatud seel 1.7.



Sele 1.7 Tsirkuleeriv keevkiht [16]

2. MINERAALOSA KÄITUMINE PÕLEMISEL

2.1 Tuha moodustumine kütuse põlemisel keevkihis

Tuhk on kütuse mineraalses ja orgaanilises osas ümbruskonnas temperatuuri ja koostise mõjul toimuvate protsesside tagajärjel tekkinud tahke jääk. Tuhk moodustub eelkõige kütuse põlemisel mineraalosas, kuid tekkiva tuha koostist ja omadusi mõjutavad ka orgaanilisse ossa kuuluvad elemendid, mis reageerivad mineraalosa osistega või nende alusel tekkivate ühenditega. [17] Põhilisteks tuhka moodustavateks elementideks kütuse mineraalosas loetakse Si, Ca, Mg, K, Na, P, S, Cl, Al, Fe, ja Mn, mille kontsentratsioonid puitkütustes on antud Tabelis 1. Tuha moodustumise protsesside vaatlemise lihtsustamiseks saab antud loetelust välja jätta mõningad elemendid. Raud ja mangaan esinevad protsessides tavaliselt iseseisvate oksiididena ja mõju ülejäänud mineraalosa tuhka moodustavatele elementidele on tühine. Lisaks neile saame loetelust välja jätta ka Na. Põhjus seisneb selles, et Na ja K käituvad keemilistes reaktsioonides sarnaselt, kuid K kontsentratsioon puitkütustes on alati kõrgem. Lihtsustuste tulemusena saame mõnevõrra lühema loetelu: Ca, Mg, Si, P, K, S, Cl, Al. [18]

Tuha moodustumine ja põlemine on ajas kulgevad ja erinevaid staadiumeid läbivad protsessid, mida mõjutavateks teguriteks on temperatuur, hapniku kontsentratsioon ja kihti moodustav materjal. Tahkekütuse põlemist mistahes tehnoloogiaga koldes võib vaadelda kolmes põhilises etapis:

1. kütuseosakeste kuivamine ja kuumenemine
2. pürolüüs ehk kütuseosakeste termiline lagunemine
3. süsiniku ehk koksi põlemine [19]

Koos nende etappidega teeb olulise muutuse läbi mineraalosa. Toimub algmineraalide täielik või osaline aurustumine, lendumine, ühinemine aerosoolideks ja tekivad uusmineraalid keemiliste reaktsioonide tulemusena mineraalosa ja orgaanilise osa elementide vahel. [17] Põlemise esimeses staadiumis toimub kütuseosakese süttimiseelne kuumutamine ja niiskuse aurustumine (umbes 100 °C juures). Selles etapis mineraalosas muutusi ei toimu. Järgnevas etapis algab kütuseosakeste termiline lagunemine ja orgaanilise lendaine eraldumine ja põlemine. See staadium toimub juba mõnevõrra kõrgematel temperatuuridel. Puitkütuste puhul jääb süttimistemperatuur vahemikku 220 - 300 °C sõltuvalt puuliigist. [4] Kütuse termiline lagunemise ehk pürolüüsi käigus kaotavad biokütused ligikaudu 70 - 90% põlevaine

massist. Lisaks orgaanilisele osale hakkab pürolüüsi käigus eralduma ja aurustuma ka mitmeid hästilenduvad gaasilisi elemente. Lenduvus on mõistena mingi aine või keemilise elemendi omadus, mis näitab, kui kergesti see aine aurustub. Lenduvad gaasid moodustavad kütuseosakese ümber leegifrondi, mis takistab hapniku jõudmist kütuseosakeseni. Pärast suurema osa lendosa eraldumist leegifront kustub ja hapnik saavutab kütuseosakesega otsese kontakti ja algab süsiniku ehk koksi põlemise staadium. [19] Koksi põlemise staadiumis on temperatuurid kõige kõrgemad (vahemikus 850 – 1000 °C). [20] Kõrgemate temperatuuri tõttu jätkub ka selles astmes intensiivne kütuse mineraalelementide eraldumine, nende omavaheline reageerimine, erinevad taandumisprotsessid ja siirdumine põlemisgaasidesse, mille tulemusena moodustub CO₂ ja CO ja järele jääb mineraalse koostisega tahke jääk – tuhk, mis langeb restilt tuharuumi. Mitte kogu tuhk ei lange tuharuumi vaid teatud osa tuhaelementidest, mis on mõõtmelt väiksemad, liiguvad põlemisgaasidega koldest välja ja läbivad konvektiivküttepindu. Seetõttu tuleb eristada kahe mõistet: põhjatuhk ja lendtuhk (*ing. k. bottom ash and fly ash*). [19]

Kuna puidupõhised kütused sisaldavad suhteliselt vähe tuhka moodustavaid elemente võrreldes mõne fossiilse kütusega, nagu näiteks kivisüsi, kasutatakse keevkihi moodustamiseks täiendavat materjali, milleks on tavaliselt kvartslüüsi. Kihi materjalil, nagu näeme ka seel 2.1, on oluline mõju tuha moodustumise protsessidele, kuna kütuse- ja tuhaosakesed seovad ennast keemiliste reaktsioonide ja füüsiliste kokkupõrgete tulemusena kihi materjaliga. [20] Põhilisi muutusi mineraalosa elementidega koldeprotsessides saab vaadelda tinglikult kahe üksteisele järgnevate reaktsioonidena – primaar- ja sekundaarreaktsioonid. Primaarreaktsioonidega kirjeldatakse tuhka moodustavate elementidega toimuvaid reaktsioone sõltuvana hapnikust. Sekundaarreaktsioonidega kirjeldatakse aga primaarsetes reaktsioonides tekkinud ühendite edasist reageerimist omavahel või ümbritseva keskkonnaga, mille tulemusena siirduvad elemendid kas põhja- või lendtuha koostisesse. [18] Järgnevalt vaatamegi kuidas mineraalosa käitub eelnimetatud reaktsioone läbides.

2.1.1 Primaareaktsioonid mineraalosa

Kaltsium (Ca) on puitkütuse koostises reeglina suhteliselt stabiilse kaaliumoksiidi kujul. Koldeprotsessides kaaliumoksiid vabaneb mineraalosa põlemisgaasi üliväikeste osadena ja jääb kogu protsessi vältel tahkesse olekusse. Sama käib ka Mg ja MgO kohta. [18]

Räni (Si) sisaldub biokütuses kas amorfset ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) või lahustunud kujul $\text{Si}(\text{OH})_4$. Kütuse põlemisel vabaneb mineraalosa räni lahkuvatesse gaasidesse väikeste ränioksiidi SiO_2 osakestena, mis on tahked väga kõrge sulamistemperatuuri tõttu. Ränioksiid jääb reeglina kogu põlemisprotsessi vältel tahkesse olekusse, välja arvatud koksi põlemise staadiumis, kus temperatuurid on kõige kõrgemad. Sellisel juhul võib mingil hetkel kütuses sisalduv ränioksiid taanduda gaasiliseks ränimonooksiidiks (SiO), kuid kokkupuutel hapnikuga oksüdeerub kiirelt uuesti SiO_2 -ks. [18]

Fosfor (P) esineb biokütuses täielikult oksüdeeritud ühendina P_2O_5 (difosforpentaoksiid). Mineraalosa eraldub fosfor põlemise käigus hästilenduva ühendina P_4O_{10} . Sõltuvalt temperatuurist ja hapnikukontsentratsioonist võib fosfor taanduda ka P_2O_3 (difosfortrioksiidiks). [18]

Leelismetallid K ja Na moodustavad võrreldes teiste tuhka moodustavate elementidega kõige ebastabiilsemaid okside. Kõrgematel temperatuuridel taandub K_2O kaaliumi auraks, mis reageerides veega moodustab stabiilse, kuid kergesti lenduva kaaliumhüdroksiidi (KOH), mis sõltuvalt temperatuurist võib olla nii vedelas kui gaasilises olekus. [18] Leelismetallide vabanemine/lendumine algab juba põlemisprotsessi pürolüüsi staadiumis (alla 500°C). Selles etapis vabaneb ligikaudu 0,1 - 0,2% kütuses sisalduvatest leelismetallidest. Ülejäänud osa vabaneb aga kõrgematel temperatuuridel (üle 500°C) koksi põlemise staadiumis. [20] Enamus põlemisprotsessiga seonduvaid probleeme tekitabki just leelismetallid, kuna nad moodustavad nii primaar- kui ka sekundaarreaktsioonide käigus hästi lenduvaid ja madala sulamistemperatuuriga ühendeid.

Kloor (Cl) moodustab väga nõrku okside, mis põlemisprotsessis pole püsivad. Seetõttu vabaneb kloor kütuse mineraalosa lahkuvatesse gaasidesse puhta Cl_2 -na, mis koldekeskkonnas reageerib põlemisel eraldunud veeauruga, moodustades HCl ehk soolhappe.

[12] Osa Cl₂ reageerib ka kaaliumi aurudega moodustades KCl, millel on väga madal sulamistemperatuur (umbes 500 °C) [18]

Väävel (S) eraldub kütuse mineraalosas puhta gaasilise väävlina (S₂) või vesiniksulfiidina (H₂S). Viimased reageerides hapnikuga moodustavad vääveldioksiidi (SO₂) või vääveltrioksiidi (SO₃) sõltuvalt hapniku kontsentratsioonist keskkonnas. [18]

2.1.2 Sekundaarreaktsioonid mineraalosas

Primaarreaktsioonide tulemusena tekkinud põhilised ühendid on toodud tabelis 5, kus need on jagatud kahte kategooriasse: põhilisteks ja happelisteks komponentideks, millede reaktiivsus väheneb ülalt alla. Selline jaotus on oluline, et saaksime paremini jälgida sekundaarreaktsioonide kulgemist, kuna tuha tekkeprotsess on tegelikkuses üsna keeruline. Esitatud järjekord on pigem teoreetiline, kus eeldatakse täielikku termodünaamilist tasakaalu. Reaalses elus võib siia lisanduda teisi keemilisi protsesse, sõltuvalt põletamistehnikast, puitkütuse tüübist ja päritolust, temperatuurist, põlemisgaaside kiirusest, põlemisõhu kogusest jne.

Tabel 5 - Põhilised ja happelised komponendid [18]

Põhilised komponendid	Happelised komponendid
KOH (v,g) (K ₂ O)	P ₂ O ₅ (g)
NaOH (v,g) (Na ₂ O)	SO ₂ (g) /SO ₃ (g)
CaO (t)	SiO ₂ (t)
MgO (t)	HCl (g) (Cl ₂)
H ₂ O (g)	CO ₂ (g)
	H ₂ O (g)

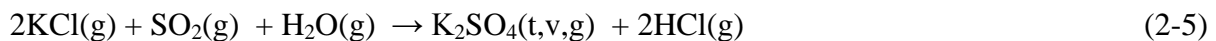
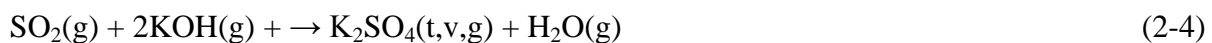
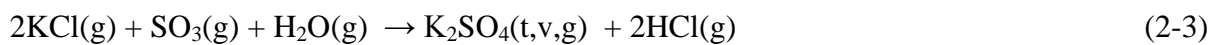
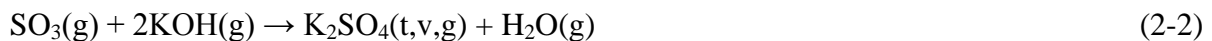
* Lühendid v-vedel, t-tahke, g-gaasiline

Eeldame ülaltoodud järjekorra põhjal, et kõigepealt hakkavad tekkinud kaaliumiühendid reageerima P₂O₅-ga (difosforpentaoksiidiga) ja kulgeb reaktsioon:



Tegemist on suhteliselt kiire reaktsiooniga, mille tulemusena tekkinud kaaliumfosfaat on sulas olekus ja suhteliselt lenduv, kuid kokkupuutel leelismuldmetalli oksiididega kondenseerub ja moodustuvad tahked kolmikfosfaadid, mis jäävad põhjatuhka. Sarnane reaktsioon kulgeb ka naatriumiga (Na). Reaalses olukorras pole K ja Na ainukesed, mis reageerivad fosforiühenditega. Ka CaO ja MgO võivad moodustada fosfaatühendeid. [18]

Peale fosfaatide reageerimist, algab reageerimine väävliühenditega, nii SO₂ kui ka SO₃ – ga. Kulgevad põhilised reaktsioonid:



Samuti võib reageerida ka kaltsiumoksiid, moodustades hapniku olemasolul kaltsiumsulfaadi:



K₂SO₄ võib sõltuvalt temperatuurist jääda tahkesse olekusse või olla sulafaasis. Väävliühendite kättesaadavus koldeprotsessides mõjutab otseselt KCl teket. Mida rohkem on väävliühendeid, seda vähem tekib kaaliumkloriidi, kuna suur osa puhtast kaaliumist reageerib väävliühenditega, moodustades kaaliumsulfaate. Võrreldes KCl-ga on K₂SO₄ oluliselt kõrgem sulamistemperatuur. [18]

Kaaliumkloriidi tekib ka veel KOH ja HCl reageerimisel.



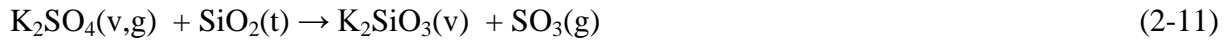
Kaaliumkloriid on gaasilises olekus reeglina üle 800°C juures ja vedelas olekus mõnevõrra madalamal temperatuuridel, umbes 500 °C ja tahkes olekus alla selle. [18]

Oluliseks võib kujuneda ka CaO ühinemisreaktsioon gaasifaasis kloorvesinikuga



Väävelühendite reageerimisele järgneb silikaatühendite reageerimine. Nagu eelnevalt mainitud sisaldub räni kütuse mineraalosas. Kuna puitkütuse põletamisel keevkihis kasutatakse kihi moodustamiseks kvartsi liiva, siis on ka see vägagi arvestavaks räni allikaks,

mis mõjutab tuha moodustumise protsesse. Koldeprotsesse ja soojusülekannet oluliselt mõjutavaks ühendiks on kaaliumsilikaat, mis tekib mitmel viisil: [18]



Samuti võib tekkida ka oluliselt stabiilsem kaltsiumsilikaat, mis on tahkes olekus.



Võrreldes kaltsiumsilikaadiga on kaaliumsilikaat probleemsem, kuna teda iseloomustab väga madal sulamistemperatuur (umbes 600°C), mistõttu esineb ta enamasti vedelas, hästikleepuvas olekus. Kütuseosakeste põlemisel võivad silikaatühendid omavahel ühineda moodustades suuremaid osakesi. Moodustunud osakesed võivad koldeprotsessides reageerida teiste leelismetallidega (Ca ja Mg), mis seal lahustuvad moodustades uue koosluse. Viimased elemendid mõjutavad tekkinud koosluse sulamistemperatuuri. Näiteks võivad Ca ja Mg välja tõrjuda K. Mida kõrgem on Ca ja Mg sisaldus koosluses, seda kõrgem on koosluse sulamistemperatuur. Ülal kirjeldatud reaktsioonid kulgevad järgnevalt: [18]



Madalate sulamistemperatuuride tõttu on kaaliumsilikaadid olulised nii küttepinna saastumise kui ka keevkihi paakumise seisukohast. Paakumisnähtusi käesolevas töös ei uurita.

Nagu mainitud ülalpool, koosneb puitkütuse tuhk sisemisest ja välimisest tuhast. Välimine tuhk on moodustunud välisest mineraalosast. Väliseks mineraalosaks võib olla puidu töötlemisel või ladustamisel sinna sattunud mulla, liiva või savilisandid. Viimase koostistesse kuulub tihtipeale arvestatav kogus alumiiniumi (Al). Väga tõenäoline on alumiiniumsilikaatide teke. Need ühendid on näiteks KAlSi_2O_6 ja KAlSiO_4 , mida iseloomustab kõrge termodünaamiline tasakaal ja sulamistemperatuur. [18] Tekkinud alumiiniumsilikaatide hulk puhta kütuse põlemisel on väike, kuid selle ühendi osakaalu ja positiivset mõju kaaliumi sidumiseks saab suurendada täiendavate lisandite või koospõletamise teel.

Kõige viimasena leiab aset karbonaatühendite moodustumine. See on võimalik eelkõige siis, kui ülekaalus on aluselised oksiidid. [18] Näiteks CaO reageerib CO₂ ja tekib CaCO₃.



Samuti võivad tekkida ka kaaliumkarbonaadid kaaliumiühenditest:

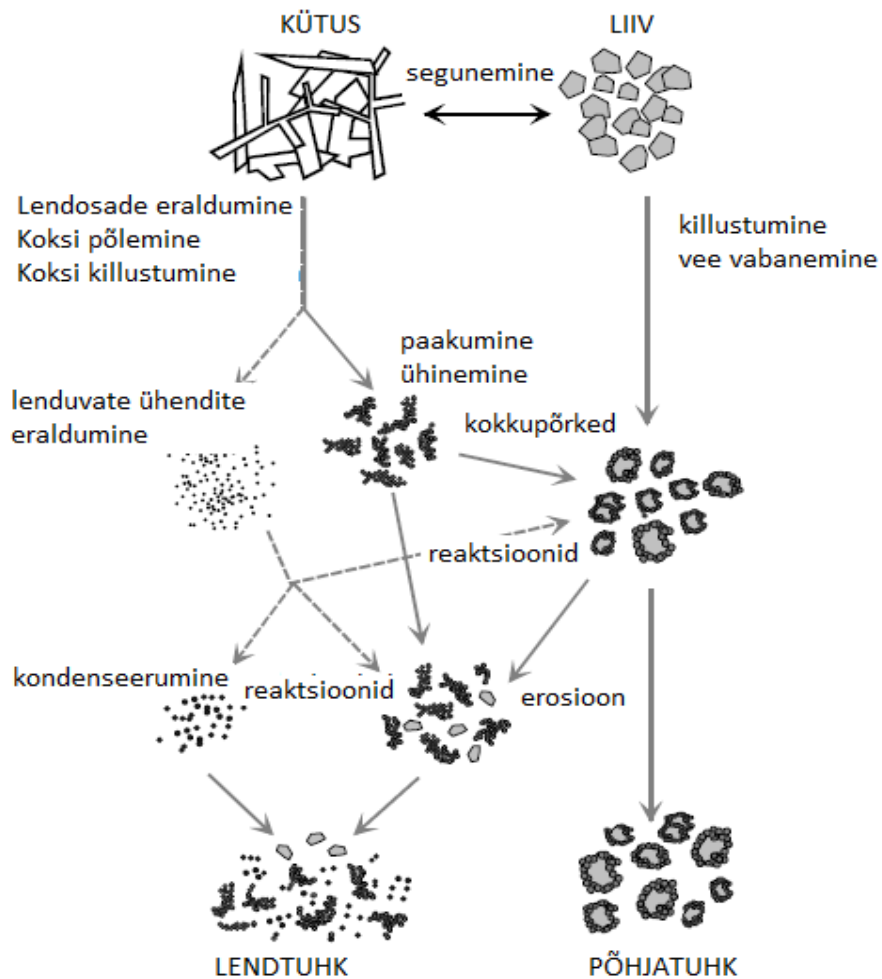


Ületoodud reaktsioonid on põhilised, mis toimuvad kütuse mineraalosaga põlemisprotsessi käigus. Nende tulemusena tekkinud ühendid siirduvad koos kihi materjaliga, kas põhja- või lendtuha koostisesse.

2.1.3 Põhja- ja lendtuhk

Biokütuse põletamisel keevkihis esinevad pidevad kokkupõrked tuhaosakeste ja kihti materjaliga, milleks on kvartslüv. Tuhaosakesed võivad ennast liivaga siduda kahel moel. Mittelenduvad osakesed ladestuvad liiva pinnale otseselt kokkupõrgete tulemusena või toimuvad keemilised reaktsioonid lenduvate tuhakomponentide ja liivaosakeste vahel. Esimesel juhul moodustavad tuhaosakesed liivaosakeste pinnale poorse kihi, milles olevad komponendid on tahkes olekus ehk ei esine lenduvaid ega sulas olekus ühendeid (vt sele 2.1). Porse kihi suurus kasvab pidevalt ajas, kuni lõpuks on osakeste mõõtmed niivõrd suured, et nad ei suuda enam ülejäänud keevkihiga kaasa minna ning vajuvad kolde põhja põhjatuha, mis moodustab ligikaudu 15% kogu keevkihis moodustunud tuhast. Põhjatuha tekkel mängivad rolli just mittelenduvad ühendid, näiteks erinevad oksiidid CaO, SiO₂, MgO, fosforiühendid. Erinevalt näiteks kivisöe põletamisest keevkihis, sisaldab puitkütuste puhul põhjatuhk vähesel määral väävlit. Põhjus seisneb selles, et puitkütuste üldine väävlikontsentratsioon on madalam ja pole vaja kasutada täiendavad lisandeid väävliühendite sidumiseks. Seega väävlit leiab põhjatuha koostisest minimaalselt, kuna suurem osa suundub koldekeskkonda lenduva gaasina. Sama käib ka kloori kohta, mida põhjatuha koostises üldse ei esine. [19] Lendtuha osakesed on reeglina väga väikesed, millest väiksemad on läbimõõduga alla 10 µm ja suuremad kuni 850 µm. Need osakesed liiguvad koos põlemisgaasidega koldest välja ja läbivad järelküttepindu. [19,21] Just lendtuhk, tema mineraloogiline koostis ja kontsentratsioon põlemisgaasides on see, mille tõttu toimub katla küttepindade saastumine. Lendtuhk moodustub keevkihtpõletusel kolmel viisil. Esiteks keevkihimaterjali (SiO₂) killustumisel, jämedamate (850 µm) tuhaosakeste eraldumisel ja

ühinemisel koksi põlemisel ning lenduvate, eelkõige leeliseliste ühendite kondenseerumisel ja kristalliseerumisel suuremateks kooslusteks. [19] Mineraalsete elementide ja ühendite sattumine kas põhja- või lendtuhka sõltub mitmest asjaolust, eelkõige põletustehnoloogiast ja koldeportsesside füüsikalistest omadustest. Restpõletusel moodustab põhjatuhk suurema osa, ligikaudu 70-85%, seevastu tolmipõletusel ja keevkihtpõletusel domineerib lendtuhk, moodustades 90-95 % tuhast. [22] Tuha moodustumist keevkihis kirjeldab sele 2.1.



Sele 2.1 Tuha moodustumine keevkihis [19]

3. TUHASADESTISTE TEKKEMEHHANISMID

Tuhasadestiste tekkemehhanismid on tegelikkuses üsna keerukad protsessid, mille kõiki detaile pole suudetud tänase päevani lahata. [17] Sadestumise või saastumise all mõeldakse eelkõige põlemisgaasis sisalduvate ja erinevas olekus olevate tuhaosakeste kinnitumist katla soojusvahetuspindadele. Tuhasadestiste teke on mitmeastmeline füüsikalise-keemiline nähtus – tahked (ka sulas olekus) ja mõõtmelalt erinevad tuhaosakesed kanduvad pinnale erinevate jõudude toimetel, gaasilises keskkonnas olevad lenduvad ühendid kondenseeruvad või desublimeeruvad katla torudel, osakesed kinnistuvad toru pinnale sõltuvalt pinna enda või osakese kleepuvusest ning toimuvad täiendavad muutused sadestiste kihis keemiliste reaktsioonide ja omavahelise paakumise näol. [9] Sadestiste tekke intensiivsust ja kuju mõjutavad mitmed tegurid: tuhaosakeste suurus ja kontsentratsioon põlemisgaasis, põlemisgaasi temperatuur, kiirus, küttepinna toru välispinna temperatuur ja konstruktsioon. [21]

3.1 Tuhaosakeste kandumine gaasivoolusest toru pinnale

3.3.1 Inertsiline kokkupõrge

Inertsilise jõu või inertsilise kokkupõrke tulemusena liiguvad pinnale põlemisgaasis sisalduvad suuremad tuhaosakesed, mille läbimõõt on suurem kui 10 µm. [21] Tuhaosakese kokkupuutumise tõenäosust pinnaga inertsilise kokkupõrke tulemusena, saab hinnata Stokes'i arvuga. Väikse Stokes'i arvu korral järgivad osakesed kergesti vooluse suunda, kuid suuremate väärtuse korral on tõenäoline, et osakesed ei järgi voolust ja puutuvad kokku pinnaga. Seega suurematel osakestel on ka suurem Stokes'i arvu väärtus ($St > 1$). Stokes'i arvu määramiseks kasutatakse valemit:

$$St = \frac{D_p^2 \rho_p u}{9\mu D_t} \Psi \quad (3-1)$$

Kus D_p – osakese läbimõõt, ρ_p – osakese tihedus, u – osakese liikumiskiirus, μ – põlemisgaaside kiirus, D_t – küttepinna toru läbimõõt, Ψ – parandustegur [22]

Inertsiline kokkupõrke tulemusena langevad suuremad tuhaosakesed tavaliselt toru esiküljele. Erinevalt termoforeesi ja difusiooni protsessidest on inertsilise kokkupõrke tulemusena seostunud osakesed jaotunud pinnal ebaühtlasemalt. [21]

3.3.2 Termoforees

Tuhaosakesed suurusega alla 1 μm ($St \ll 1$) jäävad põlemisgaasi voolusesse ja nende sadestumine pinnale toimub teiste mehhanismide kaudu, millest üheks võib olla termoforees. Üldiselt, mida väiksem on osake seda seda suurem on tõenäosus, et osakesele mõjub termoforees või difusioonjõud. Termoforees on mõistelt osakeste liikumine temperatuurigradiendi väljas ja osakeste sadenemist pinnale termoforeesi tulemusena nimetatakse termopretsipiatsiooniks, kusjuures osakeste liikumine toimub alati kõrgemalt temperatuurilt madalamale. Temperatuurivahe määravad ära põlemisgaaside temperatuur ja pinnatemperatuur. Osakeste mitteisotermises keskkonnas mõjub temperatuurigradiendile vastasuunaline jõud, mis on põhjustatud erinevate liikumishulkade ja energia ülekandest osakeste kokkupõrkel gaasi molekulidega kuumalt ja külmalt poolelt. [17] Seega, kuna gaaside temperatuur on kõrgem toru pinna temperatuurist, saavad osakesed torupinna suunelise jõu. Termoforeesjõud on tavaliselt kõige suuremad sadestise algstaadiumil, kus kohalikud temperatuurigradiendid on küige suuremad.

Osakesele mõjuvat termoforeesjõudu on võimalik kirjeldada alljärgneva valemiga.:

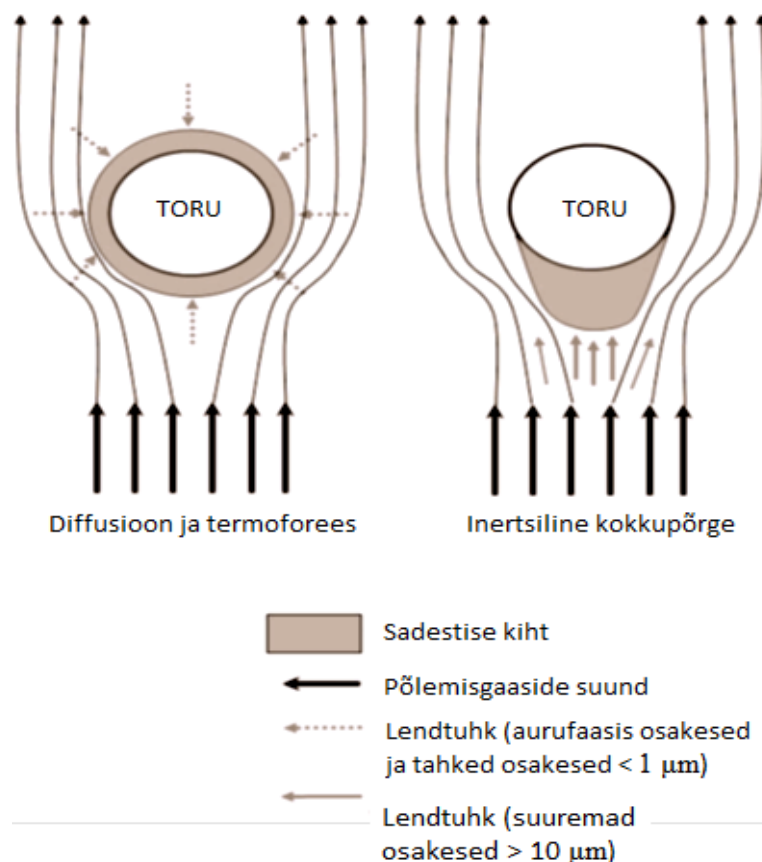
$$F_T = -6\pi\mu_g d_p f(Kn)\Delta T_g \quad (3-2)$$

Kus μ_g - põlemisgaaside kiirus, d_p – osakese läbimõõt, Kn – Knudseni dimensioonita arv , ΔT_g – põlemisgaaside ja pinna temperatuuride vahe. [21, 22, 23]

3.3.3 Diffusioon

Difusioon on mehhanism, mille käigus kantakse väiksemad, alla 1 μm tuhaosakesed, mis võivad olla nii auru- kui tahkefaasis toru pinnale, mis on põhjustatud lokaalsest konsentratsioonigradiendist. Osakese jõudmisel pinnale ja läbides toru ümbritsevat termilist piirikihti, saavad aurufaasis olevad osakesed kondenseeruda toru pinnale, eelvalt moodustunud sadeste kihile või läbi pooride sadestise kihi sisse. Heterogeenne kondenseerumine on mõistelt faasimuutuse protsess, mille käigus aurufaasis olevad osakesed

kondenseeruvad pinnale, mille temperatuur on madalam kui põlemisgaaside temperatuur.[22] Siinkohal mängivad olulist rolli leelismetallide lenduvad ühendid (KCl, K₂SO₄, KOH, jt), mis on peale sekundaarreaktsioone koldeprotsessides aurufaasis või juba kondenseerunud suuremate tuhaosakeste pinnale, muutes nad kleepuvaks. Kondenseerumine on võimalik kui ühendi aururõhk jaheda pinnaga kokkupuutel langeb. Kui rõhk langeb alla küllastusrõhu, siis ühend kondenseerub pinnale. Kui aga toru pinna temperatuur on kõrgem kui ühendi kastepunkti temperatuur, siis kondenseerumist ei toimu. Tekkinud kondensaat võib käituda kui „liim“, mille tulemusena ülejäänud tuhaosakesed kinnituvad sellele ja algab sadestise kihi järkjärguline kasv. Inertsilist kokkupõrget, termoforeesi ja difusiooni kirjeldab alljärgnev sele.



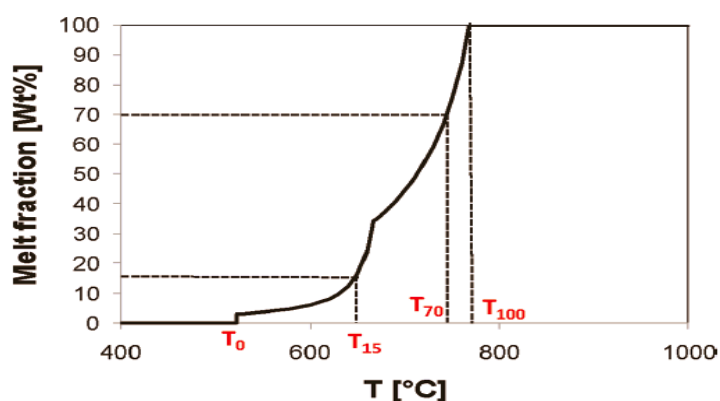
Sele 3.1 Tuhaosakeste seostumine pinnaga [22]

3.2 Temperatuuri mõju sadestiste tekkele

Kuna põlemisgaaside temperatuur langeb pidevalt liikumisel mööda gaasikäiku, siis ka sadestiste struktuur pole mitte kõikide küttepindade ulatuses ühesugune. Temperatuur on tegur, mis määrab ära millistes faasilistes vahetahkedes tuhaosakesed pinnale kanduvad. [22] Kõrgedel temperatuuridel on domineerivaks auru- ja sulafaasis olevad ühendid, seevastu madalatel temperatuuridel tahkemas ja kondenseerumisel ning sublimeerumisel tekkinud

ülipeened osakesed. Samuti mõjutab temperatuurirežiim ka toru pinna temperatuuri ja osakeste liikumise kiirust. Kõrgemate temperatuuride korral seostuvad tuhaosakesed paremini pinnaga ning pinnal ja kihis toimuvad reaktsioonid on tõenäolisemad kulgema. Madalamate temperatuuride alas moodustunud sadestised kipuvad olema pinnaga halvemini seotud, mistõttu nende eemaldamine on lihtsam. [21] Selle põhimõtte alusel võib sadestised klassifitseerida puistesadestisteks, seotud sadesisteks, šlakksadestisteks ja seotud-šlakksadestisteks. Puistesadestised moodustuvad eelkõige tahkefaasis olevate osakeste põhjal ja küttepinnaga hoiavad neid koos peamiselt mehhaanilised jõud. Seotud sadestised moodustuvad samuti tahkefaasis olevatest osakestest, kuid nendega võib kaasneda ühendite kondenseerumine ja sublimeerumine, mistõttu on nad pinnaga keemiliste ühenditega seotud. Šlakksadestis moodustub pehmenevatest ja sulavatest tuhaosakestest. Tekkinud sadestistes toimuvad reeglina täiendavad keemilised reaktsioonid. Selliselt on eelkõige kattunud ekraantorud. [17] Kõige kõvemaks sadestiseks loetakse seotud-šlakksadestist, mille moodustumine toimub pehmenevate ja sulavate osakeste ning keemilise reaktsioonide koosmõjul.

Temperatuur mõjutab otseselt ka tuhaosakeste vedelfaasi hulka. Seetõttu on kasutusele võetud mõiste „kleepumise tõenäosus“. Viimane väljendab seda, et kui osake või pind (sadestise pind) pole üldse kleepuvad siis suure tõenäosusega osake sellega ei seostu ja põrkab eemale, kui aga vastupidi, siis seda suurem on tõenäosus, et osake haakub pinnaga. [20,23] Selel 3.2 kujutatakse just K ja Na soolade (sulfaatide ja kloriidide) vedelfaasi protsentuaalset osakaalu sõltuvust temperatuurist. Joonisel T_0 on temperatuur, mille korral kõik komponendid on tahkes olekus, T_{100} aga näitab sellist temperatuuri, kus kõik nimetatud ühendid on 100% sulanud olekus (umbes 800 °C juures). Temperatuuride T_{15} ja T_{70} juures on vedelfaasi hulk segus vastavalt 15% ja 70%. Seda vahemikku nimetatakse kleepuvusvahemikuks. [20]



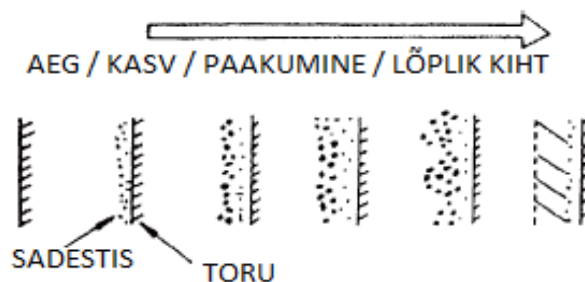
Sele 3.2 Vedelfaasi protsentuaalne sisaldus ühendis sõltuvana temperatuurist [20]

Seega võib järeldada, et mida kõrgemad on temperatuurid seda suurem on tõenäosus sadetiste tekkeks ja kasvuks, kuna osakeste kleepuvusomadused suurenevad temperatuuri kasvuga.

3.3 Sadestise kujunemine ajas - paakumine ja reaktsioonid sadestise kihis

Puhas küttepinna toru kogub põlemisgaasidest erineva suurusega ja erinevates faasides, nii aurufaasis osakesi, mis pinnal otseselt kondenseeruvad, kui ka tahkeid ja kleepuvaid tuhakomponente. Viimased tekivad lenduvate ühendite kondenseerumisel otseselt tuhaosakesele, muutes selle kleepuvaks kõrge temperatuuri piirkonnas. Sulas olekus osakesed puutudes kokku toru pinnaga esialgselt jahtuvad ja tahkuvad. [22] Kuna põlemisgaaside temperatuurid on kõrged, siis tahke faas ei püsi kuigi kaua ja osakesed lähevad uuesti sulasse olekusse, moodustades soodsa aluspinna ülejäänud tuhaosakeste nakkumiseks. Peale tuhaosakese kinnitumist torule algab osakeste omavaheline sidumine ja keemilised reaktsioonid, mis annavadki sadestisele struktuuri. Seda protsessi nimetatakse paakumiseks. Selle käigus moodustuvadki kõva struktuuriga ja kihilised kooslused või materjalid toru pinnale. Paakumist mõjutab oluliselt leeliseliste ühendite sisaldus sadestise kihis. Mida suurem on nende sisaldus seda madalamatel temperatuuridel hakkab sadestise kiht paakuma. Kuna paakumine on ajas kulgev protsess, siis mida kauem saab see toimuda, seda tihedamaks muutub sadestise struktuur ja seda keerulisem on seda tahmapuhuritega eemaldada. [21]

Sadestise kujunemist ajas kujutab sele 3.3.



Sele 3.3 Sadestise kihi tekkimine [24]

Paakumise ajal toimub sadestise kihis mitmeid reaktsioone lisaks osake-osakesele ühinemisega. Võimalikud keemilised reaktsioonid on sulfaatumine ja oksüdeerumine. Tihtipeale toimuvad reaktsioonid just leelismetallidega seotud kloriidiühenditega, mis peale sadestumist sulfaatuvad. Ühe põhiliste näitena sadestise kihis võime tuua vääveldioksiidiga

(SO₂) ja kaaliumkloriidiga (KCl) seonduva keemiliste reaktsiooni. Juhul kui sadestise kiht sisaldab kaaliumkloriidi, siis võib see reageerida vääveldioksiidiga, mis sisaldub põlemisgaasides või on juba diffundeerunud sadestise kihti. Selle reaktsiooni tulemusena lõhutakse K-Cl sool ja kloor (Cl₂) eraldub ning väävlisisaldus väävliühendite näol sadestiste kihis kasvab, mistõttu väheneb ka sulafaasi hulk sadestise kihis, kuna tekkinud kaaliumsulfaasi sulamistemperatuur on oluliselt kõrgem kui kaaliumkloriidil. [21,22]

Sadestise kihis toimuvad reaktsioonid võivad ka põhjustada metalli kõrgetemperatuurilist korrosiooni küttepindadel. Kõrgetemperatuuriliste küttepindade all mõeldakse, kolde ekraanpindu ja ülekuumendi astmeid. Kõik katlad töötavad teatavasti keskkonnas, kus hapnikusisaldus on kõrge nii koldes kui ka koldejärgsetes gaasikäikudes. Toru pinnal kulgevad seetõttu reaktsioonid, mille tulemusena moodustuvad oksiidid Fe₃O₄ või Fe₂O₃ ehk tekib oksiidikiht, mis kaitseb toru pinda. Kõrgetel temperatuuridel võivad aga kulgeda reaktsioonid, mis lõhuvad kaitsva kihi ja algab intensiivne korrodeerumine. Põhilisteks ühenditeks, mis seda soodustavad on sadestise kihis esinev vedelfaasis olev KCl, HCl ja ka vähesel määral kihi sulfaatumisel eraldunud Cl₂. Kuna sadestise kihis on KCl sulanud/vedelas olekus, siis see kiirendab protsesse. Kloor diffundeerub läbi oksiidikihi ja moodustab metallkloriidi Fe₂Cl. Kulgeb reaktsioon:



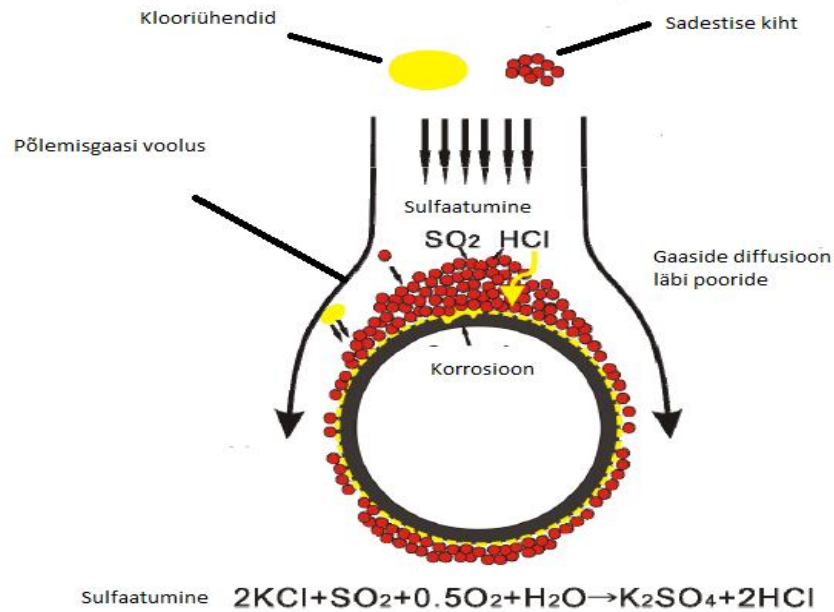
Kus M tähistab metalli.

Tekkinud raudkloriid Fe₂Cl diffundeerub sadestise kihi pinnale (Joonis 10), kus ta hapniku toimel oksüdeerub, moodustades raudoksiidi.



Nagu näha võrrandist eraldub siin taaskord kloor, mis võib uuesti läbi sadestise kihi diffundeeruda ja seejuures protsessi korrata. [21]

Lisaks kõrgetemperatuurilisele korrosioonile võib küttepindadel esineda ka madalatemperatuurilist korrosiooni, mis tekib peamiselt põlemisgaasis sisalduvate gaasiliste komponentide, eelkõige vääveltrioksiidi kondenseerumisel. Kondenseerumisele järgneb reaktsioon veega, kus moodustub väävelhape, mis lahustab kaitsvat oksiidikihti. Madalatemperatuuriline korrosioon esineb peamiselt ökonomaiseri ja õhuelsoojendi astmetes. [21]



Sele 3.4 Sulfaatamine ja korrosioon [24]

3.4 Sadestise struktuur eri küttepindadel

Sadestiste struktuur ja paksus muutub erinevatel küttepindadel (ülekuumendid, ökonomaiser, õhuelsoojendi), mis nagu eelnevalt mainitud on otseselt sõltuvuses põlemisgaaside temperatuurist, kiirusest lendtuha kontsentratsioonist ja küttepinna konstruktsioonist (korridoorne või malekorras). Samuti, kui vaadata igat küttepinda eraldi, ei ole sadestise kiht toru perimeetrite ulatuses ühesugune. Seda asjaolu arvestades saab sadestised veel toru ulatuses jagada esi- ja tagakülgede sadestisteks. Põlemisgaaside poolsele toru küljel on sadestised reeglina mitmeid kordi paksemad ja tihedamad kui tagaküljel (vt sele 3.2). Suuremad osakesed üle 10 µm saavad seostuda ainult toru esipinnaga inertsiga toimel. Väiksemad osakesed alla 10 µm võivad toruga seostuda terve perimeetri ulatuses termoforeesi või difusiooni tulemusena. Seega võib öelda, et toru esiküljel koosneb nii suurematest kui ka väiksematest tuhaosakestest, aga toru tagaküljele kogunevad voolusest ainult väiksemad osakesed, mis jaotuvad pinnale ühtlaselt. See ongi põhjuseks, miks esiküljel on sadestiste kiht alati paksem. [21] Uuringus [21] jõuti järeldusele, et esikihi paksus on umbes 10 korda suurem kui tagaküljel.

Koldes on temperatuur kõige kõrgem, keevkihtkateldel kuni 900 °C. Sellisel juhul on enamus leeliselisi ühendeid aurufaasis ja lendtuhas sisalduvad suuremad osakesed valdavalt sulanud

olekus. Kogu kolde ekraanpind on täies ulatuses kaetud sadestise kihiga, mille pealmine pind on sulas olekus soodustades osakeste kandumist selle pinnale ja sadestise kihi kiiret kasvu, paakumist ja keemilisi reaktsioone. Koldes on reeglina kõige paksemad ja toru pinnaga tihedalt seotud sadestised.

Koldest väljumisel on esimeseks küttepinnaks tavaliselt aruülekuumendi astmed. Põlemisgaaside temperatuur on seejuures reeglina üle 800°C, mistõttu ka enamik leelismetallühendeid aurufaasis ja suuremad tuhaosakesed, nagu koldes, sulanud olekus. Puutudes kokku külma toru pinnaga aurufaasis olevad ühendid jahtuvad ja kondenseeruvad toru perimeetri ulatuses, suuremad osakesed kleepuvad inertsilise jõu toimele otseselt toru esipinnale. Tekkinud kondensaat koos sulafaasis olevate osakestega moodustab pinnale kleepuva massi ehk sadestiste aluskihi. Ülejäänud põlemisgaasides sisalduvad tuhaosakesed ei kondenseeru ega kinnitu enam mitte toru pinnale vaid otseselt sadestise kihile ehk algab sadestise kihi kasv. Kuna ülekuumendi esimeses astmes on veel põlemisgaaside temperatuur ja tuhaosakeste kontsentratsioon kõrge, siis ka sadestise kihis toimuvad reaktsioonid (sulfaatumine ja oksüdeerimine) ja paakumisnähtused toimuvad suhteliselt kiirelt, mis viib väga kõvade sadestiste tekkeni, seetõttu on ülekuumendi torud kattunud eelkõige tugeva seotud-šlakksadestisega, mille eemaldamine tahmapuhuritega on raskendatud. Lisaks sellele mõjutab kogu paketi saastumist ka selle konstruktsioon. Näiteks, kui torud on paigaldatud korridooriselt, siis võib tekkida olukord, kus eespool olev toru kasvab kokku tema taha jääva toru esikülje sadestisega, muutes paketi põlemisgaasidele väga halvasti läbitavaks. [21]

Ülekuumendi järgnevates astmetes on põlemisgaasi temperatuurid mõnevõrra alanenud, mistõttu eelnevalt aurufaasis olnud ühendid võivad olla sulafaasis üliväikeste osakestena või suuremate osakeste pinnal. Sellisel juhul osakesed liiguvad pinnale ja kleepuvad otseselt sinna külge. Kleepunud olek soodustab ülejäänud tuhaosakeste kinnitumist toru pinnale ja sadestise kasv ja reaktsioonid kulgevad sarnaselt ülekuumendi esimesele astmele. Madalamate temperatuuride tõttu võivad reaktsioonid ja paakumisnähtused olla küll mõnevõrra aeglasemad, kuid siiski on tegemist suhteliselt tiheda struktuuriga sadestisega.

Ülekuumendi astmetele järgnevad reeglina ökonomaiseri ja õhuelsoojendi astmed. Põlemisgaaside temperatuur on siin niivõrd madal, et reeglina enamik leelismetallühendeid sisaldavad väiksemad alla 10 µm tuhaosakesed on tahkes olekus, mistõttu nad ei kleepu ega kondenseeru toru perimeetri ulatuses. Nendes astmetes katab sadestise kiht peamiselt toru esikülgi, mille põhjuseks võib olla see, et mõningad suuremad osakesed suurusega üle 10 µm, mis sisalduvad põlemisgaasis on veel jäänud sulasse faasi ja inertsi tõttu kandunud pinnale ja

on seal jahtunud. Reeglina nendes astmetes olevad sadestised ei ole omavahel nii hästi paakunud, neil on poorne struktuur ja neid hoiavad koos peamiselt mehaanilised jõud. Selliseid sadestisi nimetatakse puistesadestisteks ja nende eemaldamine tahmapuhuritega väga efektiivne võrreldes ülekuumendi ja kolde küttepindade sadestistega.

Sadestise kiht ei kasva lõplikult ning seda mõjutavaks nähtuseks on erosioon. Viimane on seotud peamiselt suuremate tahkete tuhaosakestega, mis ennast sadestise kihiga ei seo vaid põrkuvad sealt eemale. Sõltuvalt osakese kineetilisest energiast ja nurgast võib kokkupõrke tulemusena osake teatud hulga kihi materjali ära lõigata, mis aga teatud aja pärast asendub sinna kanduvate uute osakestega. Protsess on korduv ja seetõttu ei saa sadestise kiht lõplikult kasvada. Erosioon on arvatavasti üheks põhjuseks, miks toru esiküljel oleva sadestise kuju on laineline (vt sele 3.5) ja võib olla ka üheks põhjuseks, miks laskuvgaasikäigus olevate küttepindade sadestised on oluliselt väiksema paksusega. [21]



Sele 3.5 Lainelise kujuga seotud-šlakksadestis [26]

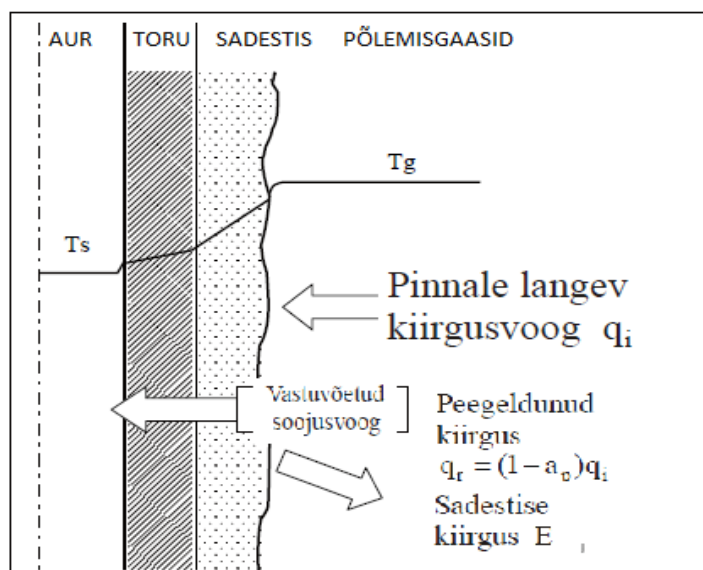
4. TUHASADESTISTE MÕJU KATLA TÖÖLE

Küttepinna torudele tekkinud sadestise kiht mõjutab katla tööd mitmel viisil. Esiteks suurendab pinnale tekkinud sadestiste kiht keskkondadevahelist (põlemisgaasi ja soojuskandja) soojustakistust, mille tulemusena põlemisgaaside temperatuur suureneb ja mõjub negatiivselt katla soojusbilansile. [24] Tekkinud sadestised võivad paketi erinevate torude vahel kokku kasvada, mistõttu põlemisgaasid ei suuda pakette läbida ja tulemuseks on suured mehhaanilised kahjustused kogu süsteemile. Biokütustel töötavatel kateldel on väga oluline osa leelismetallsooladel, milles üheks probleemsemaks peetakse kaaliumkloriidi (KCl). Lisaks madalale sulamistemperatuurile soodustab kloor (Cl) küttepindade torude kõrgetemperatuurilist korrosiooni, mistõttu tuleb teatud olukordades terve pakett välja vahetada või keevitada. Tekkinud sadestise ja nendega seonduvate probleemide tõttu võib esineda planeerimata katla seiskumisi, mis võivad kesta väga pikka aega enne lahendusteni jõudmiseni. Järgnevalt vaatleme, kuidas mõjutab sadestise kiht soojusülekanne koldes ja konvektiivküttepindadel ning seadme kasutegurit.

4.1 Mõju soojusülekandele

Omavahel erinevad soojusülekanne koldes ja soojusülekanne konvektiivküttepindadel. Koldes on domineerivaks kiirgussoojusülekanne, seevastu konvektiivne soojusülekanne osutub tähtsaks ainult paksemate sadestiste korral, mistõttu teatud arvutustes jäetakse konvektiivsoojusülekanne arvestamata (näiteks vedel- või gaasikütusekatlad). Konvektiivsoojusülekanne osutub aga peamiseks komponendiks kolde järelküttepindades, kus põlemisgaaside temperatuur väheneb koos kiirgusvoo vähenemisega. [27]

Koldes on kütuse põlemisel lähtuv soojus (T_g) vaja kanda üle aru-vee segule ehk kuumutatavale (T_s) keskkonnale läbi ekraantorude. Nagu näha jooniselt 12 soojus kandub kõigepealt põlemisgaasidest ja leegist sadestise pinnale kiirguse ja konvektsiooni teel, mis seejärel läbib nii sadestise kihti kui ka toru seina soojusjuhtivuse teel. Küttepinna toru sisepinnalt antakse soojus edasi vee-auru segule konvektsiooni teel. Peamiseks takistuseks on aga sadestise kiht, mis käitub kui isolatsioonimaterjal. [24] Soojusülekanne läbi sadestise kihi kujutab alljärgnev sele.



Sele 4.1 Soojusülekanne läbi sadestise kihi [24]

Sadestise termilised omadused s.o soojusjuhtivus ja pinna kiirgusvõime on väga olulised, et saaks kirjeldada soojusülekannet läbi sadestise kihi. Soojusülekanne läbi sadestise kihi sõltub tugevalt sadestise struktuurist - pinna omadustest (värvus, osakeste jaotumine pinnal), osakeste soojusjuhtivustegurist, paakumise astmest ja paksusest. [24,27] Osakeste soojusjuhtivustegur on kirjeldatav valemiga.

$$\lambda = \delta \frac{1}{R} \text{ (W/m}^2\text{K)} \quad (4-1)$$

Valemist on näha, et sadestise soojusjuhtivustegur seondub nii sadestise kihi paksuse (δ) kui ka selle termilise takistusega (R). Kuna sadestise kihis olevad tuhaosakesed on erinevates faasilistes olekutes, siis sadestise kogusoojusjuhtivusteguri leidmisel tuleb arvestada nii tahke, gaasilise kui ka vedela faasi soojusjuhtivusega. Sadestiste soojusjuhtivustegur suureneb reeglina temperatuuri tõusul, kuna osakesed paisuvad ja poorsus väheneb paakumisnähtuste tulemusena. [24]

Olulist mõju kiirgussoojusülekannde avaldab pinna mustsusaste, mis on otseselt seotud pinna omadustega eelkõige osakeste suuruse, jaotuse, faasiline oleku ja keemilise koostisega. Reeglina mida suuremad on osakesed sadestise kihi pinnal, seda suurema osa kiirgusest neelatakse. Algsadestise ehk toru pinnale kandunud algse leelismetallide ühendite kondenseerumisel moodustuv õhuke kiht on reeglina väga madala mustsusastmega, mis pärsib kiirgussoojusülekannet. Pinna mustsusaste suureneb reeglina temperatuuri kasvuga ja

kihi paakumisel ja paksenemisel ajas, mille tulemusena osakesed suurenevad ja poorsus väheneb. [24]

4.2 Mõju kasutegurile

Katla kasuteguri arvutamise aluseks on soojusbilansi võrrand. Soojusbilanss näitab kuidas jaguneb katlasse sisenev soojus. Kuna kogu sisalduv soojus ei kandu katlas edasi veele ja aurule, siis on võrrandi olulisteks komponentideks soojuskaod. Tähistades soojushulga protsentides sõltuvalt kütuse kütteväärtusest, saame võrrandi:

$$q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_6 = 100\% \quad (4-2)$$

Kus q_1 -soojushulk, mida kasutatakse auru tootmiseks, q_2 - soojuskadu katlast lahkuva põlemisgaaside füüsikalise soojusega, q_3 - soojuskadu keemiliselt mittetäielikust põlemisest, q_4 - soojuskadu mehhaaniliselt mittetäielikust põlemisest, q_5 - soojuskadu katla välisjahtumisest, q_6 - jääkaod (tuha füüsikalise soojusega).

Soojuskandjale üle antud soojushulka ja põlemisel vabaneva soojushulga suhet nimetatakse katla kasuteguriks. Väljendades kasuteguri auru tootmiseks kulutatud soojuse kaudu, siis $\eta = q_1$ ja kehtib võrrand, mille järgi kasutegur on võrdne 100% miinus kadude summa protsentides: [28]

$$\eta = q_1 = 100 - (q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_6) \quad (4-3)$$

Sadestise kiht vähendab soojusülekanne põlemisgaasi ja soojuskandja vahel, mille tulemuseks on koldest lahtuvate põlemisgaaside temperatuuride kasv. Nagu näha võrrandist (4-3), kui soojuskadu lahkuvate gaasidega (q_2) suureneb, siis ka kadude summa suureneb, mõjudes negatiivselt kasutegurile.

5. MEETODID SADESTISTE EEMALDAMISEKS JA VÄLTIMISEKS

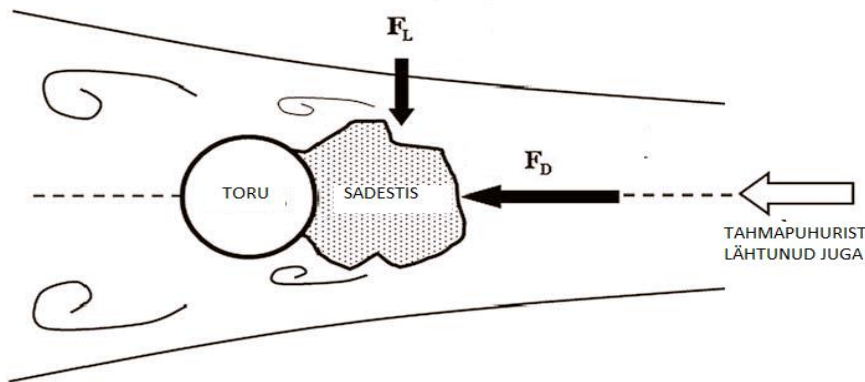
5.1 Puhastusseadmed

Biokütustel töötavate katelde küttepindade saastumine on reeglina paratamatu, mistõttu on kaasaegsed katelseadmed varustatud erinevate seadmetega piiramaks sadestiste kasvu ajas tagamaks efektiivne soojusülekanne, kõrge kasutegur ja vältimaks korrosiooni kahjulikku mõju pakettidele. Suurtes katelseadmetes on kasutusel väga palju erinevaid puhastusseadmeid, millest levinumaid on tahmapuhurid, mis töötavad, kas õhu-, auru- või veejoa toimel. Lisaks nendele kasutatakse veel akustilisi puhastusseadmeid, plahvatuse lööklainel töötavaid seadmeid, haavelpuhastusseadmed ja vibropuhastusseadmeid.

5.1.1 Tahmapuhurid

Konvektiivküttepinna torudele tekkinud tuhasadestised eemaldatakse tavaliselt mehaaniliselt tahmapuhuritega. Tahmapuhurid kasutavad kas kõrgsurvelist vett, õhku või auru, mis puutudes kokku torupinnaga kutsuvad sadestise kihis esile mehaanilised või termilised pinged, mille tulemusena sadestis eemaldub toru pinnalt. Selleks, et sadestist eemaldada peab tahmapuhurist lähtuv surve olema oluliselt kõrgem kui sadestise mehaaniline tugevus ja teda toru pinnaga kooshoidev jõud. Nagu eelnevalt mainitud on sadestise tekkimine ning paakumine ajas kulgevad ja temperatuurist sõltuvad protsessid. Mida vähem on sadestis paakunud, seda kergem on teda tahmapuhuritega eemaldada. Tugevalt paakunud sadesis koosneb reeglina suurtest osakestest, mistõttu tahmapuhuri mõju sadestise eemaldamisele on suhteliselt aeglane ja peale puhastustsükli lõppu ei pruugi toru pind jääda täielikult puhtaks ning sadestis hakkab uuesti kiirelt kasvama. [22] Seetõttu on tahmapuhurite seadme ja asukoha valikul on väga oluline teada seadestise iseloomu ja kasvamist ajas. Näiteks veepuhureid või veekahureid kasutatakse reeglina väga tihedalt paakunud šlakksadestiste eemaldamiseks, eelkõige koldekeskkonnas. Auru- ja õhupuhureid pigem konvektiivküttepindadel.

Tahmapuhurist töösükli ajal lähtunud lähtunud kõrgerõhuline auru- vee- või õhujuga avaldab otseselt mõju sadestise pinnale. Kuna sadestise kihi temperatuurid on tavaliselt suhteliselt kõrged võrreldes joa temperatuuridega, siis juga, puutudes kokku kuuma pinnaga, jahutab sadestise pinda kiirelt. Selle tulemusena kutsutakse kihis esile termilised pinged ja sadestis mureneb ning eemaldub toru pinnalt. Teisalt avaldab juga sadestisele mehaanilist jõudu. Juhul kui kihi pinna ja joa kokkupuutel tekkivad jõud ületavad sadestise sisemisi jõude, siis sadestis rebitakse toru küljest lahti. Alljärgnev sele iseloomustab tahmapuhurist lähtunud joa mõju sadestisele.



Sele 5.1 Tahmapuhuri tööpõhimõte [22]

Peamiseks puuduseks tahmapuhurite kasutamisel on see, et suure kiiruse ja survega juga kulutab küttepinna torusid, mõjudes hävitavalt näiteks toru pinda kaitsvale oksiidikihile soodustades sadestise poolt tekitavat korrosiooni. Tahmapuhurite efektiivsus sõltub suuresti sadestise iseloomust. Katla operaatorite ülesandeks on puhumistsükkel jagada ära nii, et paakumisreaktsioonid ei saaks sadestise kihis toimuda. Vastasel juhul on sadestise kihti hoidvad jõud niivõrd suured, et tahmapuhuri mõju on väga väike. Samuti see meetod eeldab suurtes kogustes õhu, vee või auru kasutamist ja energiamahukat ettevalmistamist.

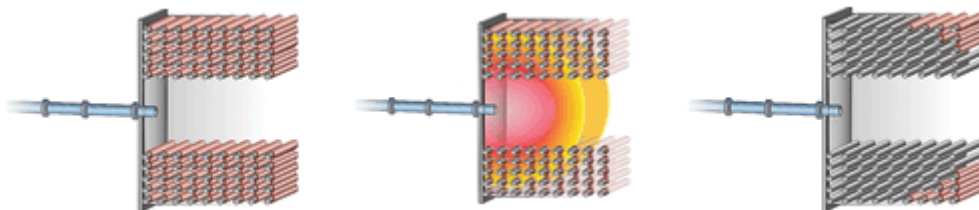
5.1.2 Akustilised puhastusseadmed

Käesoleval ajal koguvad järjest populaarsust akustilised puhastusseadmed. Erinevalt tahmapuhuritest ei kahjusta helilained toru pindu ja samuti ei vaja energiamahukat auru, vee või suruõhu ettevalmistamist ning seadme hoolduskulud on oluliselt väiksemad. Akustiline pasun tekitab helilaineid sageduse vahemikus tavaliselt 125 - 250 Hz, mis põhjustab

tuhaosakeste võnkumist sadestise kihis. [22] Selle tulemusena sadestise kihis sidemed nõrgenevad ja kiht eemaldub toru pinnalt. Üheks eeliseks võrreldes tahmapuhuritega on see, et helilained levivad ka sellistesse kohtadesse, kuhu tahmapuhurist lähtuv juga ei pruugi ulatuda ehk „pimedatesse kohtadesse“. Akustiliste pasunate arv seadmes sõltub eelkõige katla ehitusest ja sadestise tekkekiirusest ja omadustest. Akustilised pasunad on kõige efektiivsemad laskuvgaasikäigus, kuna seal on põlemisgaaside temperatuurid madalad ja tuhasadestis ei sisalda sulafaasi erinevalt ülekuumendi ja kolde küttepindadest.

5.1.3 Plahvatuse lööklainel töötavad seadmed

Plahvatuse lööklainel töötavad seadmed täidetakse spetsiaalses kambris kütuse ja oksüdeerija (gaasi ja õhu) seguga ja seejärel süüdatakse. Plahvatuslaine liigub ühelikiirusel seadme põlemiskambris, millest väljumisel muutub lööklaineks, mis levib avatud keskkonnas (katla gaasikäikudes). Lööklaine suure energia tõttu eemaldatakse sadestised küttepindadelt. Võrreldes tahmapuhuritega ja akustiliste puhastusseadmetega on sellised seadmed efektiivsemad, kuna lööklaine energia on niivõrd suur, et ta võib eemaldada tihedalt paakunud sadestised. Samuti pääseb lööklaine sellistesse kohtadesse kuhu vee- või aurujuga ei ulatu. Lisaks sellele pole vaja enegriamahukat vee, auru, või õhu ettevalmistamiseks ja kahjulik mõju toru pinnal on väike. [29]



Sele 5.1 Plahvatuse lööklainel töötav puhastusseade [29]

Plahvatuse lööklainel töötavate seadmete eeliseks loetakse väikeseid hoolduskulusid nagu ka akustiliste seadmete puhul. Plahvatustsükkel kestab tavaliselt reeglina mõne sekundi ja seadmel on põhilisteks vaheteatavateks osadeks süüteküünlad ja kütusefiltrid. Seevastu tahmapuhuritel on palju liikuvosaid ja nad viibivad puhastustsükli ajal kõrgetemperatuurilises keskkonnas mitu minutit, sõltuvalt katla konstruktsioonist ja sadestumise iseärasustest, mistõttu tuleb pidevalt vahetada düüse, mis on sulanud, moonduvad või korrodeerunud kõrgetemperatuurilises keskkonnas.

5.1.4 Haavel ja vibropuhastus

Haavelpuhastust kasutatakse reeglina laskuvgaasikäikude küttepindade puhastamiseks. Haavlid on tavaliselt erinevate mõõtudega terasest või malmist tükid, mida hoitakse katla gaasikäigu ülaosas paiknevas punkris. Puhastustsükli käigus kukuvad haavlid gravitatsioonijõu mõjul punkrist alla läbides küttepindu ja eemaldades sadestised. Haavelpuhastuse puuduseks on võimalus kahjustada küttepinna torusid, millel sadestise kihti pole. [22]

Viborpuhastusseadmeid paigaldatakse tavaliselt horisontaalgaasikäikudesse, kus asuvad ülekuumendi astmed. Seadmed töötavad mehaaniliste haamrite või silindrite abil, mis kutsuvad paketi esile vibratsiooni, mille tulemusena küttepinna vabaneb sadestistest. [22]

5.2 Muud meetodid sadestiste vältimiseks

5.2.1 Lisandid

Lisandid on kemikaalid või mineraalid, mis muudavad tuha keemilist koostist vähendades seega kahjulike lisandite, eelkõige lenduvate leelismetallühendite kontsentratsiooni ja tõstavad tuha sulamistemperatuuri. Kuna kaaliumkloriidi (KCl) peetakse üheks kahjulikumaks komponendiks, siis enamike lisandite eesmärgiks on selle sisalduse vähendamine. Praegusel hetkel on kasutusel nelja tüüpi lisandeid: Al-Si lisandid (alumiiniumsilikaat lisandid), S-lisandid (väävlilisandid), Ca-lisandid (kaltsiumilisandid) ja P-lisandid (fosforsilisandid). [25]

Alumiiniumsilikaatlisanditest on kõige enam levinud kaoliniit, mis on savimineraal, mille keemiline valem on $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$. Kaoliniidi ja kaaliumkloriidi reaktsioon kulgeb järgnevalt:



Reaktsiooni saadusteks võib olla nii kaltsiit KAlSiO_4 kui ka leutsiit KAlSi_2O_6 . [30] Võrreldes kaaliumkloriidiga on neil oluliselt kõrgemad sulamistemperatuurid, vastvalt 1600°C ja 1500°C , mistõttu koldeprotsessides jäävad nad enamasti tahkefaasi ja ei ole võimalised pinnale kondenseeruma ega kleepuma.

Väävli põhiste lisandite eesmärgiks on suurendada K_2SO_4 ehk sulfaatumisprotsessi teket. [25,30] Sulfaatumisprotsessi kirjeldab võrrand:



Tekkinud kaaliumsulfaadil on võrreldes KCl oluliselt kõrgem sulamistemperatuur, ligikaudu 840°C, mille sadestumine küttepinna peale vähem intensiivsem. Sulfaatumisprotsessid leiavad tavaliselt aset sadestise kihis. Reaktsiooni tulemusena tekkinud Cl eraldub ja suuremas osas liigub koos põlemisgaasidega edasi, vähendades seega kõrgetemperatuurilise korrosiooni tekkimist. Väävlililandid viiakse kütusesse tavaliselt lahuseks, mis lagunevad suhtelises suures temperatuurivahemikus.

Kaltsiumipõhiste lisandite eesmärgiks on kaaliumkloriidi ja kaaliumsilikaadi sulamistemperatuuri tõstmine ja seega kleepuvus ja paakumisomaduste vähendamine. [30] Kaaliumipõhiste lisanditest kasutatakse peamiselt kahte. Esimest tüüpi materjal sisaldab CaO, CaCO₃ ja Ca(OH)₂. Kuna kaltsium on leelismetall, siis ta saab lahustuda kaaliumsilikaadis, mille tulemusena kaltsiumi kontsentratsioon koosluses tõuseb ja puhas kaalium eraldub auruna. Kulgeb reaktsioon



Teine kaltsiumipõhine lisand, mida kasutatakse, esineb keemilisel kujul CaHPO₄·2H₂O. [25,30]



Reaktsiooni tulemusena tekkinud kaltsiumirikas fosfaat on tunduvalt stabiilne ja kõrgema sulamistemperatuuriga kui kaaliumkloriid.

Fosfaatlisandeid kasutatakse peamiselt keevkihi paakumise vältimiseks. Põhiline fosforilisand on fosforhape. Fosforhape reageerib otseselt kaaliumiga, mille tulemuseks on kaaliumirikas fosfaat. Kaaliumi sidumine fosforhappega aitab vähendada kaaliumsilikaatide teket, mis on kahjulik lisand, soodustades nii keevkihi materjali kui ka sadestise paakumist. [25]

Tänaseks päevaks on koostatud väga paljusid uuringuid lahendamaks tuhaga seotud probleeme biokütusel töötavates kateldes. Siiani pole leitud täiuslikku lisandit, mis seoks biokütuse põletamisel tekkivad probleemid, kuna tuha moodustumise ja käitumise protsessid on väga keerukad, raskesti kontrollitavad ja kohati veel arusaamatud. Täiuslik lisand peaks vastama mitmele kriteeriumile:

1. Kõrge reaktiivsus vähendamaks kahjulike komponentide sisaldust
2. Kõrge termiline tasakaal.

3. Suhteliselt kõrge sulamistemperatuur, ilma et lisand ise käituks kahjuliku komponendina.
4. Lisandid ei tohiks tõsta katlamaja ekspluatatsiooni ja hoolduskulutusi kütuse eeltöötlemise näol lisanditega, vaid peaksid alandama neid käitudes probleemilahendajatena.
5. Lisanditele ja kemikaalidele peaks olema ohutud ladustamise ja doseerimise võimalused vältimaks keskkonna- ja terviseriske. [30]

5.2.2 Koospõletamine

Eelnevalt mainitud kriteeriumite tõttu pole puhtad lisandid ennast täielikult õigustanud, seetõttu on üheks alternatiiviks kasutada koospõletamist. Koospõletamise eesmärgiks on probleemse kütuse põletamine sellise kütusega, mille mineraalosas sisalduvad ühendid suudaks siduda ja vähendada koldeprotsessides tekkivate kahjulike ühendite kontsentratsiooni, kui põhikütuse üksi põletamisel. Nii nagu lisandite korral, on ka koospõletamise kohta tehtud süstemaatiliste uuringute arv suhteliselt väike ning tuha moodustumise ja käitumise keemia pole tänase päevani täieliku selguseni jõudnud. Seetõttu paljud koospõletamise tehnoloogiad põhinevad peamiselt aastatepikkusest praktikast. Paljusid uuringuid on läbi viidud kivisöe ja biomassi, nii puitse kui ka rohtse biomassi koospõletamise kohta, kuid näiteks turba ja puidu koospõletamise kohta leitavad andmed on suhteliselt tagasihoidlikud.

Eestis ei ole kivisöe kasutamine koospõletamisel väga populaarne. Põhilise lisandkütusena kasutatakse väga paljudes biokütusel töötavates katlamajades freesturvast. Kahe kütuse koospõletamisel on oluline teada nii põhikütuse kui ka lisandkütuse keemilisi omadusi ja koldekeskkonda sisestamise vahekorda. Vastasel juhul võib sadestumist vähendav kütus käituda hoopis negatiivselt ja tulemuseks on veelgi intensiivsem küttepindade saastumine või liiga vähesel doseerimisel on tema mõju tühine. Puidupõhiste kütuste ja turba segu on tavaliselt vahekorras lisatakse tavaliselt 20% ja 80%, kus väiksema osa moodustab turvas.

Turba mõju sadestiste tekke vähendamisele on seotud eelkõige tema mineraalosaga. Peatükis 1.3.1 kirjeldati kütuseks sobiva turba keemilist koostis. Sellest lähtuvalt on näha, et turvas sisaldab erinevalt puidust rohkem väävlit (S), alumiiniumi (Al), räni (Si) ja oluliselt vähem (K) kaaliumi. Koldeprotsessidel tekkinud kaaliumühendid seotakse tänu turba kõrgele Al-Si

sisaldusele kaaliumalumiiniumsilikaatideks, mille keemilised valemid on $KAlSi_2O_6$ ja $KAlSiO_4$. Nende ühendite sulamistemperatuurid on kaaliumkloriidi omadest oluliselt suuremad, mistõttu nende seostumine keevkihi temperatuuride juures küttepindadega on ebatõenäoline.

Kuna turba koostises on oluliselt suurem väävlisisaldus siis soodustab see sulfaatumisprotsesse, mille tulemusena tekib kõrgema sulamistemperatuuriga K_2SO_4 , millel on oluliselt väiksem tõenäosus siduda küttepindadega. Kui sulfaatumisreaktsioon toimub sadestise kihis, siis vähendab see Cl - ühendite kontsentratsiooni. Kaaliumkloriidsoola lagunemisel eraldunud kloor liigub reeglina põlemisgaasidega koldest välja, vähendades seega sadestise enda sulafaasi ja tõenäosust tekitada kõrgetemperatuurilist korrosiooni.

Koospõletamisel tuleb tagada lisaks põhikütusele ka lisandkütuse hea kvaliteet. Kuna turvas on suhteliselt niiske kütus, siis enne kasutamist tuleb seda piisaval määral kuivatada. Vastasel juhul võib niiskus oluliselt alandada kolde temperatuure, mille tulemuseks on mittetäielik põlemine ja soovimatute ühendite teke.

KOKKUVÕTE

Biomassi kasutamisel kütusena kaasaegsetes suurenergeetilistes keevkihtkateldes on üheks olulisemaks probleemiks küttepindade kattumine tuhasadestistega. Põhjused seisnevad kütuse mineraalosa keemilises koostises ja selle käitumisel põlemisel. Biokütused, sealhulgas ka puit, sisaldavad suurtes kogustes leelismetallühendeid, eelkõige kaaliumit. Koldeprotsesside käigus toimuvate reaktsioonide käigus moodustuvad leeliselised elemendid hästi lenduvaid ühendeid, millest probleemsemaks loetakse kaaliumkloriidi (KCl). Viimane eraldub põlemisgaasidesse aurufaasis või on kondenseerunud tuhaosakeste pinnale, alandades drastiliselt nende sulamistemperatuuri ja soodustades seega seostumist küttepindadega.

Tuhasadestiste tekkimine on väga keerukas ja mitmeastmeline füüsikalise-keemiline protsess, mille käigus põlemisgaasidest lähtunud erinevas olekus ja suuruses tuhaosakesed seostuvad küttepindadega. Tuhaosakeste kandumist gaasivoolusest toru pinnaga on võimalik seletada kolme põhilise mehhanismi kaudu, milleks on inertsiline kokkupõrge, termoforees ja difusioon. Sadestiste teke on otseses sõltuvuses põlemisgaaside temperatuuri, lenduha kontsentratsiooni, katla konstruktsiooni ja põlemisgaaside kiirusega. Kuna temperatuurid pole kogu gaasikäigu ulatuses ühtlased, siis on ka eri küttepindadel erineva iseloomu ja struktuuriga sadestised, kusjuures kõrgetemperatuurilises piirkonnas domineerivad tihedalt seotud sulafaasis olevad paksemad sadestised, kuid madalatemperatuurilises piirkonnas nõrgemate sidemetega, õhemad ning puistelise struktuuriga sadestised.

Sadestisi käsitletakse kahjuliku komponendina katla tööle. Tekkinud sadestise kiht käitub kui isolatsioonimaterjal toru pinnal, mille tulemusena väheneb soojusülekanne põlemisgaasidelt kuumutatavale keskkonnale. Tulemuseks on lahkuvate põlemisgaaside temperatuuri suurenemine, mõjudes seega kahjulikult katla kasutegurile. Sadestis pole pelgalt ainult isolatsioonikiht toru ümber vaid tema kihis kulgevad reaktsioonid, mis võivad viia küttepindade pakettide kõrgetemperatuurilise korrosioonini ja seega nende hävimiseni, mille tõttu võib esineda soovimatuid katla seiskumisi remonditööde ajaks. Piiramatult kasvavad sadestised võivad muuta ka kogu paketi põlemisgaasidele läbimatuks, mille tulemusena tekivad suured mehhaanilised kahjustused.

Sadestise eemaldamiseks ja vältimiseks on välja töötatud paljusid tehnoloogiaid, millest osa vajavad veel täiustamist ja täiendavaid uuringuid. Kõik kaasaegsed katelseadmed on varustatud seadmetega, mis perioodiliselt eemaldavad sadestise kihi küttepindadelt. Erinevat tüüpi sadestiste eemaldamiseks kasutatakse tahmapuhureid, plahvatuse lööklainel töötavaid seadmeid, akustilisi puhastusseadmeid, haavel- ja vibropuhastusseadmeid. Sadestiste teket on võimalik vähendada ka kütuse eelneva töötlemisega lisanditega ja kemikaalidega või koospõletamisel kütusega, mis seob põhikütuse põlemisel tema mineraalosast kahjulikke komponente. Eestis on paljudes keevkihttehnoloogial töötaval katelseadmetel lisandkütuseks freesturvas, mida viiakse koos põhikütusega koldsesse kindlates vahekordades saavutamaks soovitud efekti.

Üldiselt vajavad biokütuse tuhaga seonduvad protsessid ja sadestiste tekkemehhanismid veel täiendavaid uuringuid. Kui katlaoperaatorid teaksid nende nähtuste täpset kulgu ja sõltuvusi erinevatest parameetritest oleks võimalik tekkivaid probleeme veelgi hõlpsamalt vältida.

SUMMARY

The use of biomass in modern fluidized bed utility boilers has encountered many difficulties. The problems are related to the chemical composition of mineral matter in woody biomass. Biomass fuels usually contain large amounts of alkali metals, in particular potassium, which is transformed into volatile compounds during combustion. One of the most problematic compounds is potassium chloride (KCl), which will be released into the flue gas in vapor state as submicron particles or condensed on other fly ash particles reducing their melting temperature drastically. Molten particles along with vapors attach on the surface of heat-exchanger tubes forming unwanted deposits.

The formation of fireside ash deposits is a complicated physical-chemical process, which is not yet very well understood. Generally, the main transporting mechanisms of gaseous and solid ash components to a cylindrical heat exchanger tubes are inertia, thermophoresis and diffusion, which are followed by chemical reactions and sintering inside the deposit layer. The forming of ash deposits is dependent upon the flue gas temperature, fly ash concentration in flue gases, boiler construction, velocity of flue gas and time. The temperature of flue gases is not constant within the boiler, thus, the structure of deposits varies on every part of the boiler. In high temperature section, deposits are usually highly sintered, molten and strongly attached to the surface of the tube, whereas, low temperature deposits are loose and solid phase is predominant.

Deposits are usually considered as unwanted components, which strongly affect the performance of the boiler. Ash deposits act as a heat resistance for heat transfer between the flue gas and a working fluid. As a result increasing combustor exit gas temperatures and therefore reducing the boiler efficiency. In addition, deposits are not only reducing the heat transfer, they can also lead to high temperature corrosion due to the reactions in the deposit layer. Deposits may also cause serious operational and mechanical problems, such as decreasing or completely blocking the paths for the flue gas through the boiler

There are many methods for reducing and removing fireside deposits, but some of them still need further research. Modern boilers are usually equipped with different technologies for deposit removal, including sootblowing devices, detonation wave cleaning systems, acoustic cleaning systems and also shot cleaning and rapping gear devices. Additionally, the formation of deposits can be reduced by pre-treating fuels with additives or co-firing with low fouling

tendency fuels. In Estonia many power plants that use fluidized bed technology for biofuel combustion, use wood chips as a main fuel and peat as an additional fuel, which is considered a low fouling tendency fuel when used in required ratio.

In general the ash-related issues in biomass fired boilers need extensive studies. If boilers operators knew the course of fouling and ash transformation phenomena well, the occurring problems would be solved more easily or completely avoided.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. Biokütus [WWW] <http://entsyklopeedia.ee/artikkel/biok%C3%BCtus> (02.04.2015)
2. Paist. A . Kütused ja põlemine. I osa. Tallinn, 2014
3. A.A.Khan, W.de Jong, P.J.Jansens, H.Spliethoff, Biomass Combustion in Fluidized Bed Boilers: Potential Problems and Remedies - *Fuel Processing Technology* (90) 2009 , 21 – 50 [Online] Sciencedirect (03.04.2015)
4. Biokütuse kasutaja käsitaamat / V.Vares, Ü. Kask, P. Muiste, T. Pihu, S. Soosaar. Tallinn: TTÜ kirjastus, 2005
5. Hakkpuit [WWW] <http://www.vapo.ee/wp-content/uploads/2013/07/hakkepuit.jpg> (03.04.2015)
6. Wood-pellets [WWW] http://www.siteselection.com/issues/2013/jul/images/WoodPellets_Silh.jpg (03.04.2015)
7. I. Obernberger, T. Brunner, G. Bärnthaler, Chemical properties of solid biofuels—significance and impact— *Biomass and Energy* (30), 2006, 973-982 [Online] Sciencedirect (05.04.2015)
8. Pilliroo energeetilise kasutamise tehnoloogiad ja seadmed [WWW] http://www.eby.ee/raamat/Pilliroo_kasutamine.pdf (05.04.2015)
9. Wheat straw [WWW] <http://www.southernmulch.com/myimages/wts.jpg> (06.04.2015)
10. Herbaceous Biomass [WWW] <http://bisoplan.bioenarea.eu/html-files-es/04-02.html> (06.04.2015)
11. Freesturvas [WWW] <http://www.vapo.ee/wp-content/uploads/2013/06/freesturvas.jpg> (09.04.2015)
12. Tükkturvas [WWW] <http://www.vapo.ee/wp-content/uploads/tykkTURVAS2.jpg> (09.05.2015)
13. Finnish peat (#1397) [WWW] <https://www.ecn.nl/phyllis2/Browse/Standard/ECN-Phyllis#peat> (09.05.2015)
14. Paist. A . Katlatehnika. Tallinn, 2014
15. Bubbling fluidized bed [WWW] <http://image.slidesharecdn.com/liquidtransportationfuelsvialarge-scalefluidisedbedgasificationoflignocellulosicbiomass-130807072854-phapp02/95/liquid-transportation-fuels-via-large-scale-fluidised-bed-gasification-of->

- lignocellulosic-biomass-illka-hannula-ja-esa-kurkela-28-638.jpg?cb=1375878585
(23.04.2015)
16. CFB Boiler [WWW]
http://img.bhs4.com/43/C/43C7DF4741C0A047C9F993BD535ED4E62DE206B5_large.jpg (23.04.2015)
 17. Ots A. Põlevkivi põletustehnika. Tallinn: Tallinna Raamatu Trükikoda, 2004
 18. D.Boström, N.Skoglund, A.Grimm, C.Boman, M.Öhman, M.Broström, R.Backman, Ash Transformation Chemistry during Combustion of Biomass. - *Energy and Fuels*, (26), 2012, 85 - 93 [Online] ACS Publications (27.04.2015)
 19. T. Lind, Ash formation in circulating fluidised bed combustion of coal and solidbiomass. - *VTT PUBLICATIONS*, 1994, 378, 1 – 81 [WWW]
<http://www.vtt.fi/inf/pdf/publications/1999/P378.pdf?origin=publication> (27.04.2015)
 20. M. Huppa, Ash-Related Issues in Fluidized-Bed Combustion of Biomasses: Recent Research Highlights. - *Energy and Fuels* (26) 2012, 4-14 [Online] ACS Publications (27.04.2015)
 21. J. Sandberg, Fouling in Biomass Fired Boilers.- *Mälardalen University Press Dissertations*, 2011, 116, 1 – 132 [WWW] <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:452326/FULLTEXT02.pdf> (27.04.2015)
 22. A. Zbogar, F. Frandsen, P.A. Jensen, P. Glarborg, Shedding of ash deposits - *Energy and Combustion Science* (35), 2009, 31–56 [Online] Sciencedirect (28.04.2015)
 23. J. Sandberg, U. Sand, R. Bel Fdhila, Measurements, Theories and Simulations of Particle Deposits on Super-Heater Tubes in a CFB Biomass Boiler. - *International Journal of Green Energy*, (3), 2006, 43-61[Online] (28.04.2015) Taylor & Francis (28.04.2015)
 24. A. Zbogar, F. J. Frandsen, P. A. Jensen, P. Glarborg, Heat transfer in ash deposits: A modelling tool-box. - *Energy and Combustion Science* (31), 2005, 371– 421 [Online] Sciencedirect (13.05.2015)
 25. Y. Shao, J.Wang, F. Preto , J. Zhu, C. Xu, Ash Deposition in Biomass Combustion or Co-Firing for Power/Heat Generation. - *Energies* (5), 2012 , 5171 - 5189 [WWW]
<http://www.mdpi.com/1996-1073/5/12/5171>(13.05.2015)
 26. Lainelise kujuga sadestis [WWW] <http://www.bioenergy.at/typo3temp/pics/1056fb011e.jpg> (21.05.2015)

27. A.Vaht, Tuhasadestise mõju soojusülekandele katla küttepindades. – Tallinna Tehnikaülikool, 2002, 1-18 [WWW]
http://www.alanvaht.eu/AV/Kirjatukid_files/Tuhasadestiste%20moju%20soojusulekande%20katla%20kuttepindades.pdf (15.05.2015)
28. Aurukatlad /A.Irak, H. Veide. Tallinn: Valgus 1974
29. Harness detonation waves to clean boiler tubes [WWW]
<http://www.powermag.com/harness-detonation-waves-to-clean-boiler-tubes/?pagenum=4> (25.05.2015)
30. L. Wanga, J. E. Hustada, Ø. Skreibergb, G. Skjevraka, M.Grønli, A critical review on additives to reduce ash related operation problems in biomass combustion applications. - *Energy Procedia* (20) , 2012, 20 – 29 [Online] Sciencedirect (26.05.2015)