



KIETOJO ATGAUTOJO KURO GRANULIŲ SAVYBIŲ TYRIMAI

Aistė RAMELYTĖ¹, Saulius VASAREVIČIUS²

VGTV AIF Aplinkos apsaugos ir vandens inžinerijos katedra

El. paštas: ¹aiste.ramelyte@stud.vgtu.lt; ²saulius.vasarevicius@vgtu.lt

Anotacija. Nuolat ieškoma būdų, kaip sumažinti sunaudojamo iškastinio kuro kiekius. Šiam tikslui įgyvendinti vis dažniau naudojamas kietasis atgautasis kuras. Tačiau naudojant šį produktą, būtina įvertinti jo charakteristikas – šilumingumą, peleningumą, drėgnumą ir cheminę sudėtį. Straipsnyje pateikiama informacija apie dviejų rūšių kuro – 2D ir popieriaus-kartono granuliu kuro tyrimo rezultatus. Tyrimai atlikti Lietuvos energetikos institute Kaune ir Gyvybės mokslų centre Vilniuje. Tyrimo metu nustatyta, kad 2D granulės pasižymi didesniu peleningumu nei popieriaus-kartono granulės (atitinkamai 18,47 % ir 9,67 %), o drėgmės kiekis 2D granulėse siekė 4,12 % ir 2,62 % popieriaus-kartono granulėse. Šilumingumo tyrimas parodė, kad abiejų rūšių kuro granulės pagal CEN TS 15359 standartą gali būti priskiriamos 4 klasei (2D granuliu apatinė šilumingumo vertė siekė 13,5 MJ/kg, popieriaus-kartono granuliu – 14,4 MJ/kg). Vertinant gyvsidabrio kiekį mėginiuose nustatyta, kad šio elemento kiekis abiejų rūšių granulėse buvo mažesnis nei 10 ppm (mažiau nei 0,001 % mėginio masės dalies), todėl, taikant CEN TS 15359 standarto klasifikaciją, kuras priskiriamas 1 klasei. Spektroskopinės analizės metu nustatyta, kad abiejų rūšių kuro granulėse vyraujančios cheminių junginių grupės yra eteriai, alkilai ir karboksirūgštys, o didžiausias pikų kiekis aptinkamas 1500–800 cm⁻¹ bangos ilgio intervale.

Reikšminiai žodžiai: apatinė šilumingumo vertė, kietasis atgautasis kuras, peleningumas, spektroskopinė analizė, termogravimetrinė analizė.

Įvadas

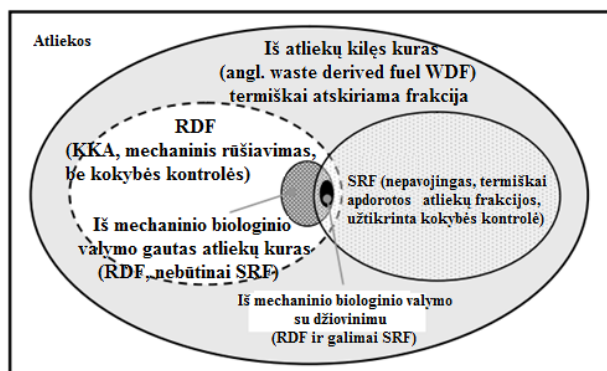
Nuolatos mažėjant pasauliniams iškastinio kuro šaltiniams, būtina ieškoti šio kuro alternatyvų, kurios užtikrintų energijos gamybą. Šiam tikslui pasaulyje naudojamas kietasis atgautasis kuras. Europos Sąjungoje kietasis atgautasis kuras suprantamas kaip kuras, gautas iš kietųjų komunalinių atliekų, kuriomis siekiama deginimo proceso metu pašalinti pavojingas medžiagas, ir užtikrinti tinkamą apatinę šilumingumo vertę (LHV) bei techninių reikalavimų atitikimą (Rada ir Ragazzi, 2015). Šis produktas yra klasifikuojamas pagal CEN TS 15359 standartą, kuriame numatytos penkios kuro klasės pagal pagrindinius jo parametrus: apatinę šilumingumo vertę, chloro kiekį ir gyvsidabrio kiekį.

Literatūroje pateikiamos dvi kietojo atgautojo kuro sąvokos: SRF (angl. *Solid Recovered Fuel*) ir RDF (*Refuse Derived Fuel*). Šios sąvokos apibūdina skirtingus produktus, nes RDF sąvoka vartojama kalbant apie kurą, kaip atliekas, o SRF santrumpa vartojama kalbant apie kurą, kaip produktą. 1 paveiksle pateikiama schema, vaizduojanti šių kuro rūšių ryšius.

Iš paveikslo matyti, kad RDF rūšiai nėra atliekama kokybės kontrolė, todėl galima teigti, kad produktas negali būti laikomas sertifikuotu kuru, nes jo pagrindinės savybės, kurios reikalingos kuro naudingumui įvertinti, nėra nustatytos. Priešingai yra su SRF tipo produktu, nes šis kuras gaminamas laikantis kokybės kontrolės reikalavimų. Dėl šios priežasties SRF kuras gali būti vadinamas gaminiu ar produktu, kuris gali būti klasifikuojamas pagal tarptautinius standartus.

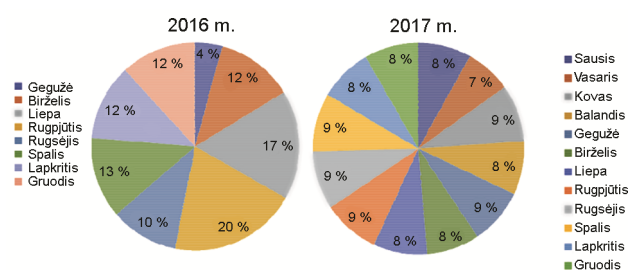
Šiuo metu Lietuvoje taip pat aktyviai tiriamos kietojo atgautojo kuro panaudojimo galimybės. Vilniuje nuo 2016 m. gegužės mėn. 3 d. pradėjo veikti mechaninio-biologinio valymo įrenginiai, kuriuose tvarkomos ir apdorojamos Vilniaus regiono komunalinės atliekos. Pagal VAATC duomenis, 2016 m. surinktų komunalinių atliekų kiekis mechaninio biologinio valymo įrenginiuose siekė 110230,48 t, o 2017 m. – 156617,03 t (VAATC, 2018). Procentinis kiekvieno metų mėnesio atliekų kiekis vaizduojamas 2 paveiksle, kuriame matyti, kad 2016 metais daugiausiai atliekų surinkta rugpjūčio mėnesį (21876,88 t),

o 2017 metais didžiausias atliekų kiekis surinktas rugsėjo mėnesį (14085,43 t).



1 paveikslas. SRF ir RDF sąvokų ryšys (parengta autorės, remiantis šaltiniu (Zotto, Tallini, Simone, Molinari ir Cedola, 2015))

Kadangi surenkamų komunalinių atliekų kiekiai dideli, būtina nagrinėti jų panaudojimo galimybes. Šiuo metu MBA gaminamas kietojo atgautojo kuro prototipas: dviejų rūšių kietojo atgautojo kuro granulės. Granulės dar nėra naudojamos energijos gamybai, nes nėra atlikti visi jų savybių tyrimai. Šiame straipsnyje aprašomi MBA operatoriaus gaminamų granulių tyrimai, kurie buvo atlikti Lietuvos energetikos institute Kaune ir Gyvybės mokslų centre Vilniuje.



2 paveikslas. Surenkamų komunalinių atliekų kiekiai Vilniaus regione 2016–2017 m. (sudaryta autorės, remiantis šaltiniu (VAATC, 2018))

Tyrimais buvo siekiama nustatyti dviejų rūšių kietojo atgautojo kuro pagrindines charakteristikas, kurios leistų nagrinėti kurą pagal tarptautinius standartus.

Tyrimų tikslas – nustatyti granulių peleningumą, drėgmės kiekį, apatinę ir viršutinę šiluminingumo vertes, cheminę sudėtį.

Metodika

Atliekant kietojo atgautojo kuro savybių tyrimus, naudotos dviejų rūšių kietojo atgautojo kuro granulės: 2D ir popieriaus-kartono granulės (3 paveikslas). Granulės pasižymi skirtinga sudėtimi: 2D granulės sudaro biodeg-

raduojanti komunalinių atliekų (daugiausiai maisto likučių) frakcija, 0–80 mm dydžio popieriaus-kartono skutai ir plastikų priemaišos, o popieriaus-kartono granulėse 90 % sudėties sudaro popierius-kartonas o likusiąją dalį sudaro įvairių rūšių plastikai.

Kadangi biodegruojanti frakcija dažniausiai pasižymi dideliu drėgmės kiekiu ir maža grynąja šiluminingumo verte (Iacovidou, Hahladakis, Deans, Velis ir Purnell, 2018), būtina imtis problemos sprendimo priemonių. Siekiant sumažinti drėgmės kiekį 2D granulėse, buvo taikomas biodžiovinimas.



3 paveikslas. Kietojo atgautojo kuro granulės (autorės nuotrauka)

Abiejų rūšių granulių gamybos procesas nebuvo identiškas. Popieriaus-kartono granulių gamyba pradėta automatinio rūšiavimo aparatais – NIR, kai srauto frakcijos dydis yra 80–300 mm. Linijos pradžioje yra įmontuotas maišelių plėšytuvai/dozatorius, kuris smulkina plastiko maišelius. Perėjęs šią linijos dalį, srautas pereina rankinio rūšiavimo kabiną ir yra nukreipiamas į būgninį sijotuvą (80–300 mm frakcijai), po kurio naudojamas pirmasis optinis separatorius. Šis separatorius atskiria popieriaus ir plastiko mišinį nuo bendro srauto, o popieriaus ir plastiko mišiniui perėjus antrąjį separatorių, srautas išskirstomas į popieriaus ir plastiko srautus. Po šio paruošimo popieriaus-kartono mišinys buvo smulkinamas ir granuliuojamas.

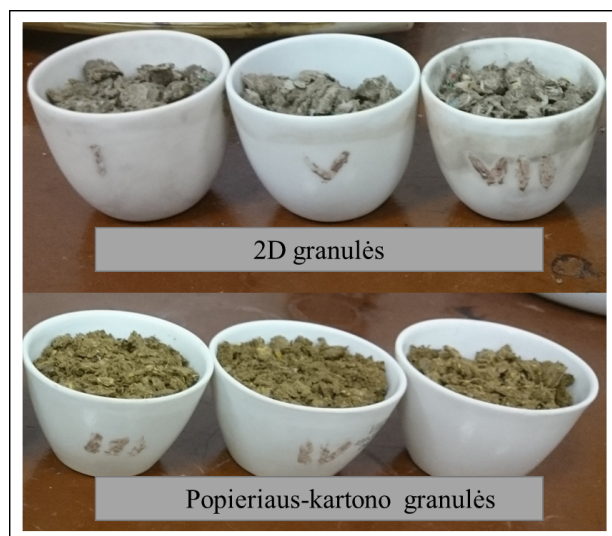
Ruošiant 2D granulės linijos pradžia yra analogiška popieriaus-kartono granulių linijai, tačiau po rankinio rūšiavimo kabinos naudojamas būgninis sijotuvai (0–80 mm frakcijai). Tuomet srautas patenka į biodžiovinimo tunelius, po kurių naudojant balistinį separatorių yra atskiriama lengvoji frakcija (likusios frakcijos: smulkioji 0–20 mm ir sunkioji 3D frakcija). Galiausiai atskirtoji frakcija yra susmulkinama ir granuliuojama.

Peleningumo tyrimas

Peleningumo nustatymo tyrimas atliktas pagal LST EN 15403:2013 „Kietasis atgautasis kuras. Pelenų kiekio

nustatymas“ metodiką. Kadangi visų rūšių kuras (nepriklausomai skystas ar kietas) pasižymi mineralinėmis priemaišomis, kurios degimo metu gali kisti įvairiai: netekti kristalinio vandens, skaidytis ar oksiduotis. Nustatyta, kad esant maždaug 800 °C temperatūrai baigiasi pagrindiniai mineralinių priemaišų kitimai, todėl ši temperatūra laikoma standartine, kurioje galima nustatyti kuro peleningumą (Puida, Buinevičius, Miliauskas ir Sudintas, 2014).

Peleningumui nustatyti buvo naudojamos smulkinotos granulės, kurios buvo pasvertos prieš ir po degimo. Mėginių schema pateikta 4 paveiksle.



4 paveikslas. Peleningumo nustatymo mėginiai (autorės nuotrauka)

Iš paveikslo matyti, kad 2D granulės pasižymi pilka spalva, o popieriaus-kartono granulėms būdingas gelsvas atspalvis, kurį lemia vyraujanti frakcija.

Peleningumo kiekiui nustatyti taikytos (1)–(2) formulės:

$$A^s = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100; \quad (1)$$

$$A^n = A^s \times \frac{(100 - W)}{100}, \quad (2)$$

čia: A^s – peleningumo kiekis neįvertinus mėginio drėgmės; A^n – peleningumo kiekis įvertinus mėginio drėgmę; m_1 , m_2 , m_3 – atitinkamai tuščios lėkštelės, lėkštelės su mėginiu ir lėkštelės su pelenais masė, g; W – drėgmės kiekis mėginyje.

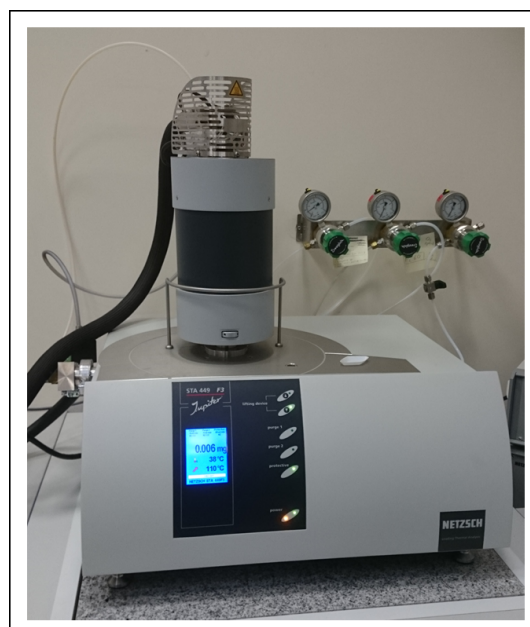
Atlikus mėginių deginimą, pelenai vėsinami normaliomis sąlygomis kambario temperatūroje. Po to pasveriami pelenai ir nustatomas mėginių peleningumas.

Terminė analizė

Terminės analizės tyrimas leidžia nustatyti medžiagos degimo proceso kitimus, priklausančius nuo proceso temperatūros, išsiskiriančios ar sunaudojamos šilumos energijos bei proceso kitimo greičio. Taikant termogravimetrinę analizę, galima nagrinėti įvairių medžiagų (tiek skystų, tiek kietų) kitimus.

Dažniausiai šis tyrimas analizuojant rezultatus leidžia nagrinėti degimo procesą suskirsčius jį į pagrindinius tris etapus: drėgmės netekimo, aktyvios ir pasyvios pirolizės (Slopiecka, Bartocci ir Fantozzi, 2012). Pagal Chen'ą (2015), terminės analizės procesas suskirstytas į tris etapus, kurie pasižymi vandens netekimu (I etapas) pagrindinės pirolizės vyksmu (II etapas) ir anglies turinčių medžiagų degradacija (III etapas). Tačiau nagrinėjant ypač sausus mėginius pastebėta, kad kaip atskiras etapas drėgmės išsiskyrimas nėra fiksuojamas. Kongkaew'as (2015), pritaikęs termogravimetrinę analizę, tyrė ryžių šiaudus ir tyrimo rezultatai šį procesą leido suskirstyti į du etapus: pasyviosios ir aktyviosios pirolizės.

Termogravimetrinė analizė gali būti susieta su *Fourier* spektroskopine analize, kuri leidžia identifikuoti tiriamosios medžiagos spektrą. Terminės analizės tyrimui atlikti buvo naudojamas vienalaikis termoanalizatorius NETZSCH STA 449 F3 Jupiter (5 paveikslas), kuris leidžia matuoti masės pokyčius ir šiluminį poveikį, kai temperatūros kitimo ribos yra tarp 150–2400 °C.



5 paveikslas. Termoanalizatorius NETZSCH STA 449 F3 Jupiter (autorės nuotrauka)

Terminės analizės metu tiriamosios granulės buvo susmulkintos metalo dilde, po to naudojant 250 μm sietą

išsijotos. Atlikus sijojimą, buvo paruošti mėginiai: naudojami aliuminio oksido tigliai, kuriuose buvo talpinamas 5–6 mg mėginys. Prieš mėginio talpinimą tiglyje buvo atliktas tuščio tiglio svėrimas, vėliau sveriamas tiglio su mėginiu (svėrimo tikslumas – 0,00001 g). Atlikus šias procedūras buvo vykdomas mėginio tyrimas sukuriant degimo procesą, kuris vyko septyniais etapais:

- Pradinės temperatūros sukėlimas iki 40 °C;
- Temperatūra keliama iki 110 °C, palaikomas temperatūros kėlimo greitis lygus 35 °C/min;
- Pasiekus 110 °C temperatūrą, temperatūrinis režimas išlaikomas 5 min.;
- Temperatūra keliama iki 950 °C, tuomet temperatūros kėlimo greitis lygus 35 °C/min;
- Pasiekus 950 °C temperatūrą, temperatūrinis režimas išlaikomas 7 min.;
- Temperatūra sumažinama iki 800 °C, temperatūros mažėjimo greitis lygus 35 °C/min;
- Pasiekus 800 °C temperatūrą, temperatūrinis režimas išlaikomas 15 min.;
- Pasibaigus procesui, vyksta natūralus mėginio atvėsimas.

Kadangi proceso metu pirolizei būtina sukurti tinkamą aplinką, į tiriamąją aplinką yra tiekiamos azoto dujos. Iki šeštojo proceso etapo azoto dujos tiekiamos 60 ml/min greičiu ir šiuo metu vyksta lakiųjų organinių junginių skilimo reakcijos, kurios TG kreivėje identifikuojamos pagal kreivės lūžius. Kadangi tyrimo pabaigoje būtina eliminuoti mėginyje esančią anglį (6 etapas), sukuriamos oksiduojančios sąlygos – į mėginį tiekiamos azoto (tiekimo greitis – 35 ml/min) ir deguonies (tiekimo greitis – 25 ml/min) dujos.

Terminės analizės tyrimo metu gautos keturios kreivės, kurios leidžia identifiкуoti didžiausius masės kitimo momentus, kuriuose pastebėtas drėgmės išnykimas ir anglies bei lakiųjų organinių junginių sudegimas. Šių medžiagų nustatymas vykdomas gautąsias kreives padalijus į etapus pagal temperatūrą (Striūgas, Skvorčinskienė, Paulauskas, Zakarauskas ir Vorotinskienė, 2017). Tačiau tai galima tik tuomet, kai proceso pabaigoje išlaikoma aukščiausia temperatūra. Kadangi tyrimo metu buvo vykdytas temperatūros kėlimas ir mažinimas, rezultatuose pateiktos kreivės, kuriose pavaizduota priklausomybė nuo laiko.

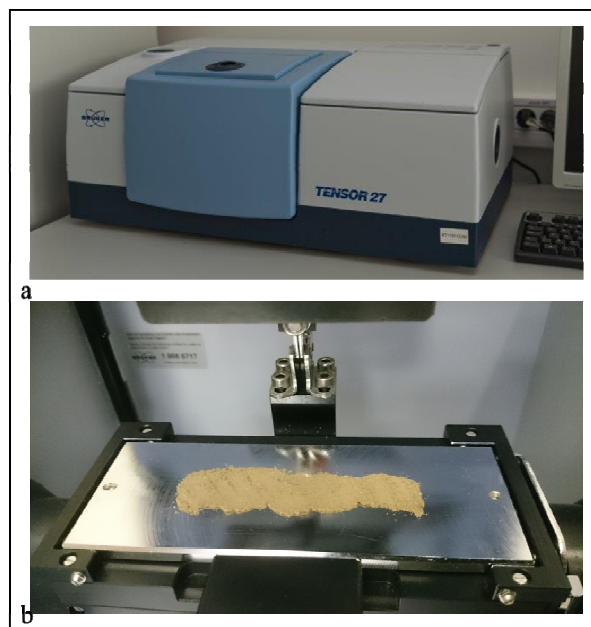
F-TIR spektroskopija

Dažniausiai analizuojant terminius procesus vertinga turėti informacijos apie mėginį sudarančius elementus ar jų grupes. Dėl šios priežasties greta termogravimetrinės

analizės yra atliekamas *Fourier* transformacinės infraraudonosios spektroskopijos tyrimas F-TIR. Naudojant šių dviejų tyrimų visumą, galima gauti informacijos apie masės nuostolius, kinetinius terminio skilimo parametrus bei tiriamosios medžiagos sudedamąsias dalis realiu laiku (Ma, Chen, Gu, Bao ir Zhang, 2015). Tačiau galimos ir kitos šio tyrimo sąlygos. Norint nustatyti judančio mėginio cheminę sudėtį, taikoma artimosios infraraudonosios spinduliuotės (NIR) spektroskopija. Šios spektroskopijos pagrindinis principas – kovalentiški cheminių jungčių virpesiai sugeria tam tikrus bangos ilgius infraraudonųjų spindulių spektre (Winn, Sivaram, Aslanidou, Skvaril ir Kyprianidis, 2017).

Atliekant analizuojamųjų granulių tyrimus, cheminių jungčių identifikavimui naudotas F-TIR tyrimas. Taikant F-TIR metodą, galima tirti kuro sudėtyje esančias medžiagas, kurios išsiskiria skirtinguose bangos ilgiuose ir esant skirtingai temperatūrai. Tyrimo metu naudotas spektroskopas *Bruker Tensor 27*, kuriame buvo naudojamos smulkintos granulės, paruoštos tokiu būdu, kuris buvo naudojamas terminės analizės mėginio suformavimui (6 paveikslas).

Paruošus granules tyrimui ant specialaus spektroskopio stiklo mėginys buvo paskleistas tolygiu sluoksniu, užpildžius visą tiriamąjį plotą. Spektroskopinės analizės tyrimo komandų suformavimui naudota *OPUS 6.5* programinė įranga. Naudojantis šia programine įranga, sukurtos tokios tyrimo sąlygos: rezoliucija – 4 cm⁻¹, skenavimo laikas – 16 s.



6 paveikslas. a – Spektroskopas *Bruker Tensor 27*; b – ant spektroskopio tiriamojo ploto paskleistas mėginys (autorės nuotraukos)

Spektroskopinės analizės metu gautieji duomenys apdoroti *Spectra Mate IR Pro* programa, kuri leidžia identifikuoti spektro pikų chemines jungtis bei cheminių junginių grupes.

Atliekant *Fourier* analizę, būtina numatyti, kokiame bangos ilgio intervale bus atliekamas spektro tyrimas. Šiuo atveju pasirinkta, kad analizuojamasis intervalas apims $3900\text{--}700\text{ cm}^{-1}$.

Kaloringumo tyrimas

Vienas iš pagrindinių parametrų, charakterizuojančių kurą – kaloringumas, kuris išreiškiamas apatine šilumingumo verte. Ši vertė apibūdina kuro šilumos kiekį, išsiskiriantį sudegus vienam kuro masės vienetui. Dažniausiai kuro šilumingumas priklauso nuo kuro sudėties, drėgmės kiekio kure bei kuro sudėtyje esančių priemaišų.

Apatinė šilumingumo vertė nustatoma pagal (3) formulę, kurioje įvertinama viršutinė šilumingumo vertė, drėgmės ir vandenilio kiekis analizuojamame ėminyje:

$$Q_a^{s.k.} = Q_v^{s.k.} - 2441 \times \left(\frac{8,936 \times H_2}{100} \right), \quad (3)$$

čia: $Q_a^{s.k.}$ – sauso kuro apatinė šilumingumo vertė; $Q_v^{s.k.}$ – sauso kuro viršutinė šilumingumo vertė; H_2 – vandenilio kiekis sausame bandinyje, %.

Kietojo atgautojo kuro šilumingumas gali būti nustatomas empiriškai ir eksperimento metu. Naudojant empirines formules ir žinant kuro elementinę sudėtį, nustatomas apytikslis šilumingumas, nes tikslus šilumingumas gali būti nustatomas tik eksperimentiniu būdu naudojant specialius kalorimetrus.

Šio tyrimo metu buvo naudojamas kalorimetrijos metodas, kai kuro bandinys sudeginamas deguonies pripildytoje kalorimetrinėje bomboje. Tyrimui naudotos įrangos schema pateikta 7 paveiksle. Kalorimetrinės bombos tyrimas atliktas pagal *LST EN-15400:2011 „Kietasis atgautasis kuras. Šilumingumo nustatymas“* standartą. Tarptautiniu mastu gali būti taikomas *EN-15400:2011* standartas, kuriuo remdamasis tyrimą atliko Recari's (2016).

Atliekant kaloringumo tyrimą, būtina užtikrinti, kad degant kuro ėminiui visa išsiskyrusi šiluma būtų perduota aplink kalorimetrinę bombą esančiam vandeniui, o aplinkos įtaka matavimo sistemai būtų minimali. Dėl šių priežasčių vandens indas dedamas į gerai izoliuotą kalorimetrinį indą, o automatiniam adiabatines aplinkos palaikymo užtikrinimui naudojamas šildytuvas ir šaldytuvas (Puida et al., 2014).



7 paveikslas. Kalorimetrinio prietaiso schema (autorės nuotrauka)

Tyrimo metu ėminys formuojamas iš kietų granulių. Kadangi tyrimui naudojamos pagamintos kietojo atgautojo kuro granulės, ėminio paruošimui nereikalingas presas. Keraminis indelis pasveriamas, tuomet į jį dedama kuro granulė, ėminys dar kartą pasveriamas $0,00001\text{ g}$ tikslumu.

Indelis su kuro ėminiu įdedamas į laikiklį, sujungiami uždegimo vielyte elektrodai, ant vielytės užvyniojamas medvilninis siūlas ir bomba uždaroma. Naudojantis deguonies užpylimo stotele, bomba pripildoma 20 bar deguonies kiekio, tada bomba įdedama į vidinį indą, esantį kalorimetriniame prietaise. Indas pripildomas apie 1800 g vandens, kurio temperatūra artima 25 °C . Įdėjus indą į prietaisą, kalorimetro dangtis uždaromas ir bandymas pradedamas.

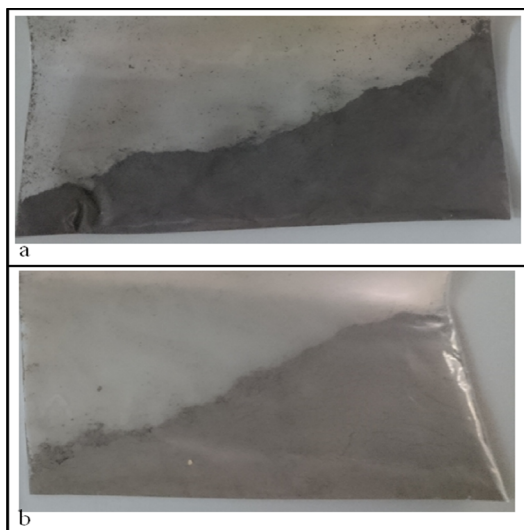
Vykstant degimui, bombos viršus tampa žymiai karštesnis nei kitos bombos dalys, todėl svarbu virš bombos išlaikyti pakankamą gerai išmaišyto vandens sluoksnį, kuris staigiai didėjant temperatūrai užtikrintų gana mažą vandens kalorimetre temperatūros gradientą.

Nusistovėjus kalorimetro režimui (nesikeičiant temperatūrai), pradedamas deginimo bandymas. Tuomet užrašoma pradinė santykinės temperatūros reikšmė ir lengvai paspaudžiamas uždegimo jungiklis. Kuro ėminys akimirksniu sudega bomboje ir palaipsniui pradeda kilti vandens, kuriame buvo panardinta bomba, temperatūra. Nesikeičiant santykinės temperatūros reikšmei matavimo skalėje arba jai pradėjus mažėti, užrašoma reikšmė ir tyrimas laikomas baigtu.

Rentgenofluorescencinė analizė (XRF)

Atliekant kuro cheminės analizės tyrimą, galima taikyti rentgenofluorescencinės (XRF) analizės metodą. Šios analizės metu nustatomi elementai, esantys tiriamajame ėminyje. Rentgenofluorescencinės analizės tyrimas gali būti taikomas analizuojant perdirbamųjų metalų iš fluorescencinių lempų sudėtį (Yang, Kubota, Baba, Kamiya ir

Goto, 2013), įvairių HDPE plėvelių sudėtį (Kumar, Prakash, Murugan ir Singh, 2013). Tyrimo metu būtina užtikrinti, kad mėginys būtų homogeniškas. Dėl šios priežasties tiriamąjį mėginį būtina sumalti iki atitinkamo smulkumo frakcijos (Birloaga, Michelis, Ferella, Buzatu ir Veglio, 2013).



8 paveikslas. Kietojo atgautojo kuro pelenai: a – 2D granulių; b – popieriaus-kartono granulių (autorės nuotraukos)

Atliekant kietojo atgautojo kuro granulių cheminės sudėties tyrimą, buvo naudojami šio kuro pelenai, gauti atliekant peleningumo nustatymo tyrimą. Gautieji pelenai buvo malami specialiu malūnu iki homogeniškos masės – susmulkinant iki 125 μm dydžio dalelių. Paruoštų mėginių pavyzdžiai pateikiami 8 paveiksle.

Iš paveikslu matyti, kad 2D granulių pelenai yra tamsesnės spalvos, lyginant su popieriaus-kartono granulių pelenais. Mėginiui suformuoti buvo reikalingas 3–5 g tiriamosios medžiagos kiekis. Sausi homogenizuoti pelenai buvo suberti į specialias analizei paruoštas kapsules, kurios buvo įstatytos į spektrometrą. Tyrimui atlikti buvo naudojamas *Thermo Scientific Nitron® XL2* serijos rent-

geno spindulių fluorescencinis spektrometras (RFS). Optimalus tyrimo laikas – 600 sekundžių.

Rezultatai ir jų analizė

Peleningumo tyrimo metu gautieji rezultatai parodė, kad 2D granulių sausos medžiagos peleningumas yra didesnis 1,94 karto nei popieriaus-kartono granulių (1 lentelė). Lyginant kuro naudojamosios masės peleningumą nustatyta, kad 2D granulių peleningumas didesnis 1,91 karto.

Vertinant peleningumo tyrimo duomenis, pastebėta, kad deginant 2D granules susidarytų beveik du kartus didesnis pelenų kiekis, todėl šiuo aspektu vertingesnės popieriaus-kartono granulės.

Termogravimetrinė analizė

Atlikus termogravimetrinės analizės tyrimą, gautieji duomenys naudojami pagrindinių kreivių sudarymui. Kadangi tyrimo metu atlikta 6 mėginių analizė, nagrinėjamos dvi kreivių grupės – viena 2D granulėms ir viena popieriaus-kartono granulėms (9 paveikslas). Duomenų apdorojimas atliktas *MC Excel* programiniu paketu.

Pagal popieriaus-kartono granulių (9 paveikslas a) termogravimetrinės analizės duomenis A kreivėje matyti, kad procesą galima skirstyti į septynis etapus pagal temperatūros kėlimą, kuris pradėtas pasiekus pradinę temperatūrą. Vertinant masės sumažėjimą (B kreivė) pastebima, kad granulėse užfiksuotas 2,62 % drėgmės kiekis pirmojo masės mažėjimo etapo metu. Sekant masės mažėjimą užfiksuota, kad proceso metu iš mėginio išsiskyrė 4 lakieji organiniai junginiai, kurie pašalinti naudojant azoto dujas. Taip buvo sukurtos sąlygos, kurios procesą pavertė pirolize ir eliminavo aplinkos poveikį. Tačiau į mėginį patiekus deguonies, užfiksuotas anglies junginių sudegimas (8,29 % mėginio masės). Pašalinus anglį, likutinė mėginio masė lygi pelenų masei – 22,70 %.

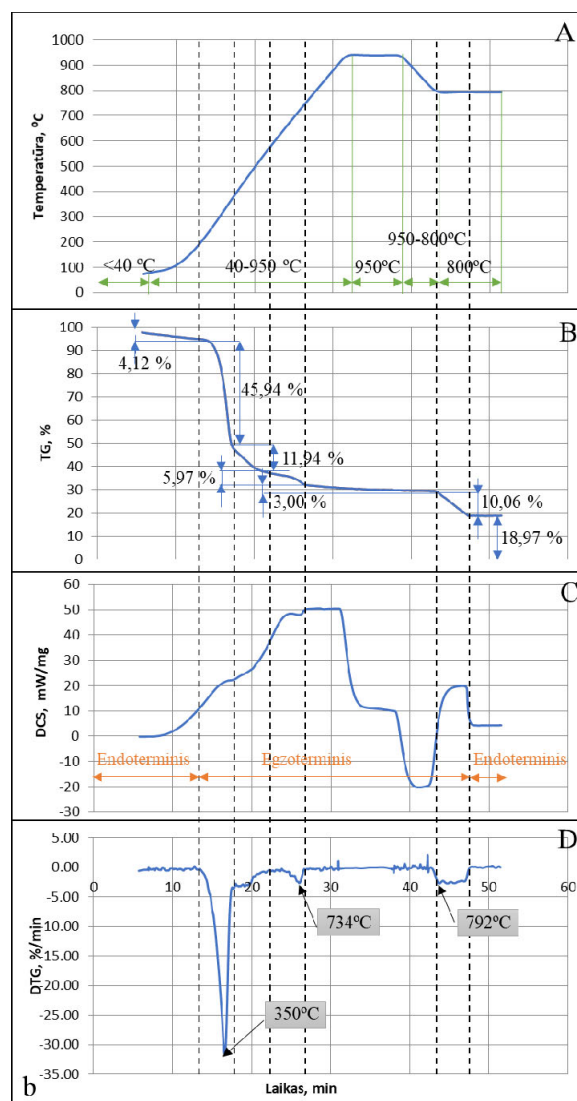
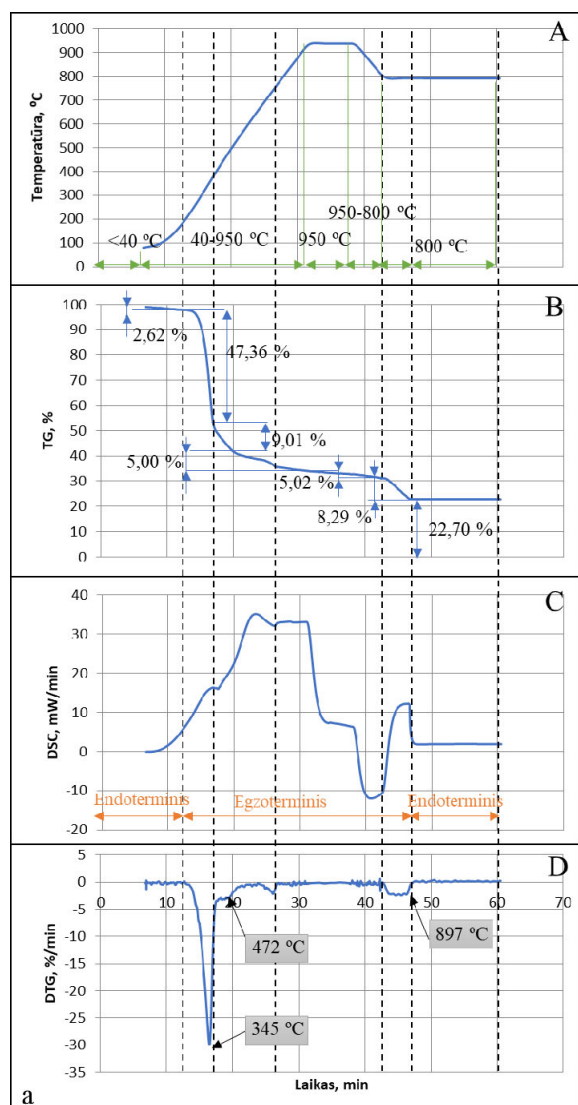
1 lentelė. Peleningumo tyrimo rezultatai

	2D granulės			Popieriaus-kartono granulės		
	Mėginys Nr. 1	Mėginys Nr. 2	Mėginys Nr. 3	Mėginys Nr. 4	Mėginys Nr. 5	Mėginys Nr. 1
Sausos medžiagos peleningumas, %	19,53	17,96	19,81	10,43	9,79	9,40
Aritmetinis vidurkis	19,10			9,87		
Kuro naudojamosios masės peleningumas, %	18,89	17,37	19,16	10,22	9,59	9,21
Aritmetinis vidurkis	18,47			9,67		

Vertinant C kreivę identifiukuota, kad drėgmės šalinimo metu vyko endoterminis procesas, kuris užfiksuotas ir pelenų susidarymo metu. Viso proceso metu, kai iš mėginio išsiskyrė lakieji organiniai junginiai ir anglis, vyko egzoterminis procesas.

D kreivė rodo pagrindinius pikus, kurių metu užfiksuoti didžiausi masės pokyčiai mėginyje (užfiksuoti 3 pikai). Pirmasis pikas pasireiškė išsiskyrus pirmajam lakiajam organiniam junginiui, kai piko temperatūra siekė 345 °C, o masės mažėjimo greitis pasiekė 29,92 %/min. Antrojo piko metu temperatūra buvo lygi 472 °C, o masės mažėjimo sparta siekė 3,04 %/min, šiuo metu taip pat vyko lakiojo organinio junginio išsiskyrimas. Paskutinysis pikas užfiksuotas sudegus angliai, kai mėginio temperatūra pasiekė 897 °C, o masės mažėjimo greitis buvo lygus 2,53 %/min.

2D granulių (9 paveikslas b) kreivės rodo panašų proceso kitimą. A kreivėje pastebimas identiškias temperatūros etapų kitimas, kuris užfiksuotas popieriaus-kartono granulėms. Šių granulių sudėtyje taip pat užfiksuoti drėgmės, lakiųjų organinių junginių ir anglies išsiskyrimo etapai (B kreivė). 2D granulėse užfiksuotas 4,12 % drėgmės kiekis, kuris yra didesnis nei popieriaus-kartono granulėse. Iš šio mėginio išsiskyrė 4 lakieji organiniai junginiai. Anglies kiekis 2D granulėse siekė 10,06 % mėginio masės (1,77 % daugiau nei popieriaus-kartono granulėse). C kreivė rodo, kad viso tyrimo metu du kartus užfiksuotas endoterminis procesas (tyrimo pradžioje ir pelenų susidarymo stadijoje) o egzoterminis procesas užfiksuotas lakiųjų organinių junginių išsiskyrimo metu.



9 paveikslas. Termogravimetrinės analizės kreivės: a – popieriaus-kartono granulių; b – 2D granulių (sudaryta autorės)

Vertinant D kreivės duomenis matyti, kad šiame mėginyje taip pat pastebimi trys ryškūs pikai – lakiųjų organinių junginių ir anglies pasišalinimo metu. Atitinkamai pirmojo piko temperatūra siekė 350 °C, o masės mažėjimo sparta buvo lygi 31,56 %/min, antrojo – 734 °C ir 2,74 %/min, trečiojo – 792 °C ir 2,81 %/min.

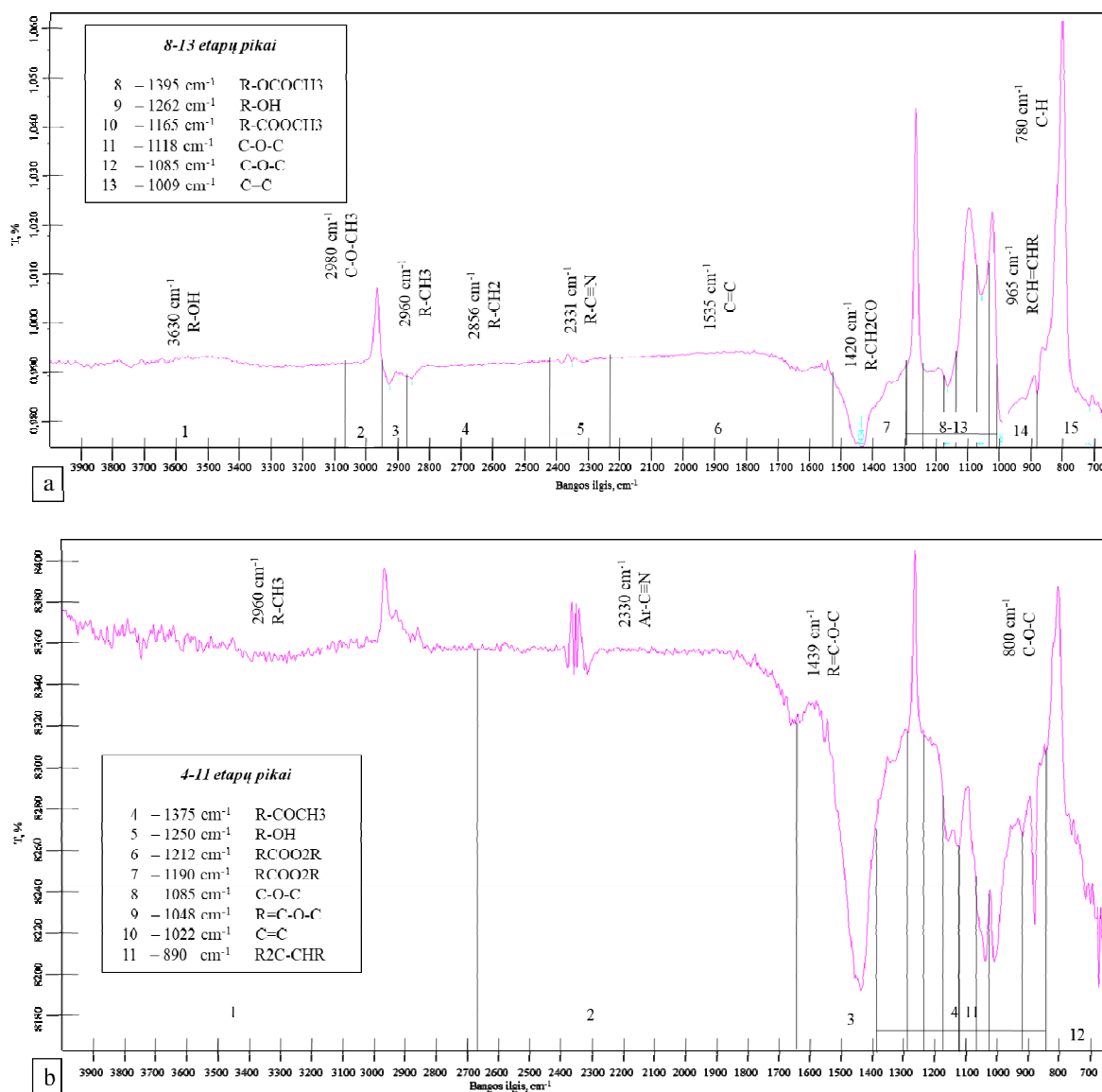
F-TIR spektroskopija

Atlikus transformacinės infraraudonosios spektroskopijos tyrimą nustatyta, kokie cheminiai junginiai sudaro nagrinėjamasias granules. 10 paveiksle vaizduojami granuliu spektrai, suskirstyti į 14–12 etapų, kuriuose išskiriama po vieną ryškiausią piką. Matoma, kad daugiausiai pikų užfiksuota 1500–800 cm^{-1} bangos ilgio intervaluose. Analizuojant chemines jungtis pastebima, kad vyraujančios cheminių junginių grupės 2D granulėse yra ete-

riai, alkenai ir esteriai, o popieriaus-kartono granulėse vyrauja eteriai ir alkilai. 2D granuliu pikuose užfiksuotas C-O-C ir RCOO2R cheminių jungčių pasikartojimas. Popieriaus-kartono granulėse užfiksuotas C-O-C, C=C ir R-OCOCH₃ cheminių jungčių pasikartojimas.

Kaloringumo tyrimas

Bet kokios rūšies kuro kaloringumas laikomas vienu svarbiausių parametru, apibūdinančių kuro panaudojimo galimybes. Vertinant kaloringumą, skaičiuojami du parametrai: apatinė ir viršutinė šilumingumo vertės. Kadangi tyrimo metu buvo analizuojami šeši mėginiai, kiekvienos rūšies trijų mėginių rezultatų vidurkis laikomas kuro kaloringumo vidutinėmis vertėmis. 2 lentelėje pateikiamo 2D ir popieriaus-kartono granuliu kaloringumo vertės.



10 paveikslas. Kietojo atgautojo kuro spektrai: a – popieriaus-kartono granuliu; b – 2D granuliu

2 lentelė. Kaloringumo tyrimo rezultatai

	Popieriaus-kartono granulės			2D granulės		
	Mėginys Nr. 1	Mėginys Nr. 2	Mėginys Nr. 3	Mėginys Nr. 4	Mėginys Nr. 5	Mėginys Nr. 1
Sauso kuro masės viršutinis kaloringumas, J/g	15521,6	15504,8	15498,4	14601,7	14591,4	14585,3
Aritmetinis vidurkis	15508,3			14592,8		
Sauso kuro masės apatinis kaloringumas, J/g	14426,3	14414,7	14403,7	13511,51	13500,7	13495,1
Aritmetinis vidurkis	14414,7			13502,4		

Lentelės duomenys rodo, kad 2D granulių rūšis pasižymi mažesniu viršutiniu (1,06 karto) ir apatiniu (1,07 karto) kaloringumu. Tai gali lemti įvairios kurą sudarančios priemaišos, kurios mažina išsiskiriančią šiluminę vertę.

Gavus apatines kuro šilumingumo vertes, pagal *CENTS 15359* standartą, granulių rūšis galima suklasifikuoti į 5 grupes. Kadangi abiejų granulių rūšių kaloringumo vertės yra tarp 10–15 MJ/kg, granulės priskiriamos 4 grupei, kurios šilumingumas yra >10 MJ/kg. Gautieji rezultatai rodo, kad abi granulių rūšys pasižymi panašiomis šilumingumo vertėmis.

Rentgeno fluorescencinės analizės rezultatai

Pasinaudojus XRF analizės tyrimu nustatyta, kokie cheminiai elementai buvo aptikti analizuojamų granulių pelenuose. Šio tyrimo rezultatai pritaikyti norint nustatyti, kokiai grupei vertinant kietojo atgautojo kuro chloro ir gyvsidabrio kiekį gali būti priskirti tiriamieji produktai. Ši klasifikacija ir jos sąlygos yra pateikiamos *CEN TS 15359* standarte.

Siekiant palyginti pelenų cheminę sudėtį, 3 lentelėje pateikiami duomenys apie tiriamųjų granulių ir J. Seniūnaitės (2016) atlikto komunalinių atliekų degini-

mo šlako mėginių tyrimų duomenis. Palyginimas atliktas siekiant nustatyti, kokių cheminių junginių panašus kiekis aptinkamas visuose mėginiuose.

Pastebėta, kad visuose lyginamuose mėginiuose aptiktas sieros ir rubidžio kiekis yra panašus (atitinkamai sieros kiekis svyruoja tarp 0,559–1,276 %, tuo tarpu rubidžio kiekis – 0,001–0,006 %). 2D granulėse ir komunalinių atliekų deginimo dugno pelenuose aptiktas artimas titano (0,333–0,478 %) ir stroncio (0,039–0,049 %) kiekis. Vertinant popieriaus-kartono granulių ir komunalinių atliekų deginimo dugno pelenų sudėtį panašumus lemia kalcio (9,964–13,072 %) ir geležies (4,101–7,808 %) kiekis mėginiuose.

Didžiausi skirtumai galimi todėl, nes komunalinių atliekų deginimo dugno pelenai gauti sudeginus komunalines atliekas, kurios nebuvo specialiai apdorotos, kaip buvo apdorotos tiriamosios granulės. Dėl šios priežasties granulių sudėtyje galimas mažesnis sudedamųjų dalių kiekis. Tačiau analizuojant S. Kumar'o (2013) tyrimo rezultatus, kuriuose pateikiama informacija apie HDPE plėvelių cheminės sudėties analizę, pastebėta, kad šiose medžiagose aptinkamas žymiai mažesnis (lygus 0,080 %) sieros kiekis, lyginant su straipsnyje nagrinėjamais mėginiais.

3 lentelė. XRF tyrimo rezultatai (sudaryta autorės pagal šaltinį (Seniūnaitė ir Vasarevičius, 2016))

Medžiaga		Elementų dalis mėginiuose, %													
		S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Rb	Sr	Sn	Ba	Pb
2D granulės		1,242	4,072	18,247	0,372	0,013	0,062	3,144	0,012	0,028	0,006	0,042	0,009	0,165	0,034
Popieriaus-kartono granulės		0,889	10,805	9,964	0,139	0,015	0,080	6,529	–	0,023	0,005	0,028	0,006	0,086	0,055
Komunalinių atliekų deginimo šlakas	I partija	0,996	1,061	11,598	0,391	0,033	0,109	5,933	0,018	0,080	0,001	0,049	0,024	0,281	0,068
	II partija	1,276	1,072	13,072	0,385	0,029	0,071	4,101	0,016	0,040	0,003	0,047	0,022	0,338	0,117
	III partija	0,827	0,954	11,582	0,443	0,039	0,116	5,499	0,027	0,041	0,003	0,039	0,123	0,419	0,080
	IV partija	0,559	0,941	10,307	0,478	0,031	0,099	7,808	0,035	0,067	0,001	0,035	0,020	0,369	0,176
	V partija	0,663	1,058	11,222	0,333	0,034	0,070	4,114	0,019	0,051	0,003	0,045	0,017	0,295	0,067
	VI partija	0,673	0,952	11,339	0,378	0,038	0,116	5,353	0,023	0,063	0,002	0,037	0,021	0,278	0,084

Šio tyrimo metu buvo siekiama nustatyti gyvsidabrio kiekį mėginiuose, tačiau tyrimo rezultatai parodė, kad gyvsidabrio kiekis nagrinėjamos granulės yra mažesnis nei 0,001 % mėginio masės ir į 3 lentelės duomenis nebuvo įtrauktas. Pagal *CEN TS 15359* standartą analizuojant gyvsidabrio kiekį tiriamosios granulės buvo priskirtos 1 klasei.

Išvados

1. Kietasis atgautasis kuras yra potencialus produktas, kuris gali padėti sumažinti sunaudojamo iškastinio kuro kiekius energijai gaminti. Dėl šios priežasties iškoma alternatyvių gamybos būdų, kurie leistų pagerinti šio produkto savybes. Lietuvoje šiuo metu kietasis atgautasis kuras naudojamas Klaipėdos *Fortu* termofikacinėje jėgainėje, tačiau dėl produkto trūkumo Klaipėdos regione vykdomas pervežimas iš Vilniaus. Šis kuras nėra specialiai apdorojamas, tačiau pradedamas gaminti granuliuotas kuras.

2. Siekiant ištirti Vilniuje gaminamų dviejų rūšių kuro granuliu – 2D ir popieriaus-kartono savybes, buvo atlikti peleningumo, kaloringumo, cheminės sudėties ir terminės analizės tyrimai. Tyrimai atlikti Lietuvos energetikos institute Kaune ir Gyvybės mokslų centre Vilniuje.

3. Peleningumo tyrimo rezultatai parodė, kad 2D granulės pasižymi $1,91 \pm 0,03$ % didesniu peleningumu, lyginant su popieriaus-kartono granulėmis. Tai gali lemti šių granuliu sudėtis, kurioje vyraujanti biodegraduojančių atliekų frakcija.

4. Atlikus termogravimetrinės analizės tyrimą nustatyta, kad abiejų rūšių granulėse aptikta po 4 lakiuosius organinius junginius. 2D granulėse užfiksuotas 4,12 %, o popieriaus-kartono granulėse – 2,62 % drėgmės kiekis. Pelenų kiekis 2D granulėse siekė 18,97 %, o popieriaus-kartono granulėse siekė 22,70 %. Galima paklauda (lyginant pelenų kiekio nustatymo metodą) atsirado dėl mėginio masės skirtumo.

5. *Fourier* transformacinės spektroskopijos tyrimas parodė, kad abiejų rūšių granulėse daugiausiai aptikta eterio grupės cheminių junginių. Didžiausias pikų skaičius užfiksuotas $1500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ bangos ilgio intervale.

6. Kaloringumo tyrimo rezultatai leido nustatyti, kad popieriaus-kartono granulės pasižymėjo didesne apatine šilumingumo verte (atitinkamai 14,41 MJ/kg ir 13,50 MJ/kg) nei 2D granulės. Remiantis *CEN TS 15359* standartu, abi granuliu rūšys priskirtos 4 grupei.

7. XRF tyrimo metu nustatyta, kad gyvsidabrio kiekis granulėse yra mažesnis nei 0,001 % mėginio masės,

todėl, taikant *CEN TS 15359* klasifikaciją, abiejų rūšių granulės priskirtos 1 grupei. Duomenis palyginus su J. Seniūnaitės ir S. Vasarevičiaus (2016) tyrimo duomenimis, nustatyta, kad komunalinių atliekų deginimo dugno šlako pelenų cheminė sudėtis yra artima tiriamųjų granuliu sudėčiai.

Padėkos

Dėkojame Mechaninio-biologinio apdorojimo (MBA) įrenginių operatoriaus – UAB „Energessmann“ direktoriui Donatui Majui už suteiktus kietojo atgautojo kuro mėginius, kurie leido atlikti tyrimus. Už pagalbą atliekant kietojo atgautojo kuro tyrimus dėkojame Lietuvos energetikos instituto Degimo procesų laboratorijos vedėjui dr. Nerijui Striūgui ir laboratorijos darbuotojams bei Gyvybės mokslų centro Ekologijos ir aplinkotyros centro darbuotojui lekt. dr. Vaidotui Valskiui už pagalbą atliekant cheminės mėginių sudėties nustatymą.

Literatūra

- Birloaga, I., Michelis, I. D., Ferella, F., Buzatu, M., & Veglio, F. (2013). Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. *Waste Management*, 33(4), 935-941. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.01.003>
- Chen, Z., Hu, M., Zhu, X., Guo, D., Liu, S., Hu, Z., Xiao, B., Wang, J., & Laghari, M. (2015). Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis. *Bioresource technology*, 192, 441-450. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.062>
- Iacovidou, E., Hahladakis, J., Deans, I., Velis, C., & Purnell, P. (2018). Technical properties of biomass and solid recovered fuel (SRF) co-fired with coal: Impact on multi-dimensional resource recovery value. *Waste Management*, 73, 535-545. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.001>
- Yang, F., Kubota, F., Baba, Y., Kamiya, N., & Goto, M. (2013). Selective extraction and recovery of rare earth metals from phosphor powders in waste fluorescent lamps using an ionic liquid system. *Journal of Hazardous Materials*, 254-255, 79-88. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.026>
- Kongkaew, N., Pruksakit, W., & Patumsawad, S. (2015). Thermogravimetric kinetic analysis of the pyrolysis of rice straw. *Energy Procedia*, 79, 663-670. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.11.552>
- Kumar, S., Prakash, R., Murugan, S., & Singh, R. K. (2013). Performance and emission analysis of blends of waste plastic oil obtained by catalytic pyrolysis of waste HDPE with diesel in a CI engine. *Energy Conversion and Management*, 74, 323-331. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.05.028>
- Lietuvos standartizacijos departamentas. (2011 m. liepos mėn.). *Kietasis atgautasis kuras. Šilumingumo nustatymas* (LST EN 15400). 58 p.

- Lietuvos standartizacijos departamentas. (2013 m. kovo mėn.). *Kietasis atgautasis kuras. Pelenų kiekio nustatymas* (LST EN 15403). 13 p.
- Ma, Z., Chen, D., Gu, J., Bao, B., & Zhang, Q. (2015). Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA-FTIR and model-free integral methods. *Energy Conversion and Management*, 89, 251-259. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.09.074>
- Puida, E., Buinevičius, K., Miliauskas, G. ir Sudintas, A. (2014). *Kietojo kuro tyrimų laboratoriniai darbai: Mokomoji knyga*. Kaunas, 32 p.
- Rada, E. C., & Ragazzi, M. (2015). RDF/SRF evolution in the MSW sector: coexistence of bmt and selective collection. *WIT Press*, 10(1), 109-119. <https://doi.org/10.2495/SDP-V10-N1-109-119>
- Recari, J., Berruoco, C., Abello, S., Montane, D., & Farriol, X. (2016). Gasification of two solid recovered fuels (SRFs) in a lab-scale fluidized bed reactor: Influence of experimental conditions on process performance and release of HCl, H₂S, HCN and NH₃. *Fuel Processing Technology*, 142, 107-114. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.10.006>
- Seniūnaitė, J., & Vasarevičius, S. (2016, October). Leaching of copper, lead and zinc from municipal solid waste incineration bottom ash. In *Energy Procedia. International Scientific Conference "Environmental and Climate Technologies", CONECT 2016* (Vol. 113 (2017), pp. 442-449). Riga, Latvia. Amsterdam: Elsevier Ltd.
- Slopiecka, K., Bartocci, P., & Fantozzi, F. (2012). Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. *Applied Energy*, 97, 491-497. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.12.056>
- Striūgas, N., Skvorčinskienė, R., Paulauskas, R., Zakarauskas, K., & Vorotinskienė, L. (2017). Evaluation of straw with absorbed glycerol thermal degradation during pyrolysis and combustion by TG-FTIR and TG-GC/MS. *Fuel*, 204, 227-235. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.05.063>
- Vilniaus apskrities atliekų tvarkymo centras (VAATC). (2018). Prieiga per internetą: <http://www.vaatc.lt/i-mba-priimtu-atlieku-kiekiai/>
- Winn, O., Sivaram, K., T., Aslanidou, I., Skvaril, J., & Kyprianidis, K. (2017). Near-infrared spectral measurements and multivariate analysis for predicting glass contamination of refuse-derived fuel. *Energy Procedia*, 142, 943-949. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.151>
- Zotto, D. L., Tallini, A., Simone, D. G., Molinari, G., & Cedola, L. (2015). Energy enhancement of solid recovered fuel within systems of conventional thermal power generation. *Energy Procedia*, 81, 319-338. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.12.102>

INVESTIGATION OF SOLID FUEL GRINDING PROPERTIES

A. Ramelytė, S. Vasarevičius

Summary

There is a constant search for ways to reduce the amount of phosphorus used. For this purpose, recovered fuel is increasingly used. However, the use of this product requires knowledge of its characteristics – calorific value, profitability, humidity and chemical composition. The paper provides information on the re-evaluation of two types of fuel – 2D and paper-carbon pellet fuel. Studies were carried out in the Lithuanian Energy Institute in Kaunas and the Centre for Life Sciences in Vilnius. The study found that 2D granules contained more ash than paper-based bead pellets (18.47% and 9.67% respectively), while the moisture content of 2D granules was 4.12% and 2.62%, respectively, in paper-cardboard beads. The heat dissipation test showed that both types of fuel pellets can be classified under class 4 (2D granules have a lower calorific value of 13.5 MJ/kg, and 14.4 MJ/kg of paper-based carton beads). Mercury content in both pellets was less than 10 ppm (less than 0.001% of the weight of the sample) and, therefore, in accordance with CEN TS 15359, the cluster is classified under class 1. Spectroscopic analysis showed that the chemical groups predominant in both types of fuel pellets are ethers, alkyls and carboxylic acids, while peaks are found at 1500–800 cm⁻¹ in the wavelength range.

Keywords: solid recovered fuel, lower calorific value, thermogravimetric analysis, spectroscopic analysis, ash content.