

УДК: 62-684, УДК 536.24

ПАЛИВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТЕБЕЛ КУКУРУДЗИ УКРАЇНСЬКОГО ПОХОДЖЕННЯ**Антоненко В.О., Зубенко В.І., Епик О.В.***Інститут технічної теплофізики НАН України, вул. Желябова, 2а, Київ, 03680, Україна*<https://doi.org/10.31472/ihe.3.2018.11>

Представлено результати досліджень якісних показників стебел та стрижнів кукурудзи як палива з полів в Київській області. Досліджувались елементний склад (W, A, C, H, S, N, O, Cl), теплотворна здатність, температура плавлення золи та хімічний склад золи. Проведено порівняльний аналіз зразків із зарубіжними аналогами.

Представлены результаты исследования качественных показателей стебел и стержней кукурузы как топлива с полей в Киевской области. Исследовались элементный состав (W, A, C, H, S, N, O, Cl), теплотворная способность, температура плавления зола и химический состав зола. Проведен сравнительный анализ образцов с зарубежными аналогами.

The results of qualitative analysis of fuel properties of corn stover and cobs from a fields in the Kiev region are presented. Elemental composition (W, A, C, H, S, N, O, Cl), calorific value, ash melting temperature and chemical composition of ash were investigated. A comparative analysis of samples with foreign analogues was carried out.

Бібл. 7, табл. 2, рис. 2.

Ключові слова: біоенергетика, біомаса, стебла кукурудзи, елементний склад, хімічний склад, плавлення золи.

Україна – п'ята за величиною зернозбиральна країна в світі. Однією із основних зернових культур, що вирощуються на території України є кукурудза на зерно. Площа під цю культуру, відповідно до статистичних даних [1], оцінюється на рівні 25% від загальної площі сільськогосподарських земель і має тенденцію постійного щорічного збільшення в 1,2-1,3 рази. Під час вирощування кукурудзи на зерно утворюється значна кількість побічної продукції, що може бути використана для виробництва енергії. Енергетичний потенціал стебел кукурудзи становить 3,08 млн. т н.е. [1] і напряму залежить від кількості кукурудзи, що вирощується. В той же час, кукурудза є своєрідним паливом, і її паливні властивості, що включають елементарний склад, теплотворну здатність, температуру плавлення золи та хімічний склад золи, дещо відрізняються як від властивостей інших агрокультур, так і від властивостей дров та відходів деревини. Ці властивості напряму впливають на процес спалювання та продуктивність обладнання, що вимагає їх ретельного визначення для різних умов та способів вирощування кукурудзи.

Властивості стебел кукурудзи зазвичай залежать від різних факторів: наприклад, клімат, погода, властивості ґрунту, внесення добрив тощо. В Україні 44% площі покрито чорноземом. Більша частина сільськогосподарської діяльності зосереджена в чорноземних районах. Більш того, фермери використовують практику заорювання стебел кукурудзи в ґрунт, щоб мінімізувати внесення добрив. Тому, існує необхідність порівняльного аналізу властивостей палива з різних локацій. Метою дослідження є порівняння паливних властивостей стебел кукурудзи українського походження з аналогами та іншими видами біомаси.

Наприклад, вплив хлору (його висока концентрація в паливі на рівні 0,5-1% – типове явище для більшості агрокультур) на процес спалювання, полягає в тому, що під час горіння хлор повністю випаровується і утворює HCl, Cl₂ та багато лужних сполук. По мірі того, як температура газу зменшується, хлоридні луки конден-

суються на поверхнях металів, що викликає корозію. Дослідження [2], [3] показують, що утворення NO_x відбувається при температурах в межах 800-1100 °С і в основному залежить від вмісту азоту в паливі, конструкції камери згоряння та способу впуску повітря. Висока зольність агробіомаси (типово 3-6%, іноді до 10%) може викликати ускладнення при спалюванні в топці котлів та висуває додаткові вимоги до системи її видалення, що безпосередньо впливає на вибір обладнання та рівень викидів твердих частинок. Налипання (спікання) золи на поверхнях нагріву зменшує інтенсивність теплопередачі та може викликати корозію [4]. Це вимагає підтримання рівня температури продуктів згоряння вздовж поверхонь теплообміну нижче температури початкової деформації золи (t_a). Таким чином, чим вища температура початкової деформації золи, тим менша вірогідність її спікання в топці, і тим простіша конструкція топкової системи котла. На температуру плавлення золи впливає її хімічний склад. Вважається, що взаємодія різних елементів має вирішальне значення. Дуже ймовірно, що вміст Ca, K та Si є вирішальним для характеристик плавлення золи [5].

Мінеральний та хімічний склад золи біомаси залежить від складу рослини. Проте, в реальних умовах кількість неорганічних елементів може бути доповнена додатковими компонентами з ґрунту та атмосферного пилу при зборі, транспортуванні та зберіганні палива [6]. Зольність біомаси в основному складається з оксидів неорганічних елементів: SO₃, P₂O₅, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, Mn₃O₅, TiO₂.

Оксиди калію K₂O та фосфору P₂O₅ є макроелементами і відіграють важливу роль у використанні золи як добрива. При збиранні соломи або стебел з поля відбувається відчуження певної кількості поживних речовин з ґрунту. Для того, щоб визначити реальну ціну цих продуктів, фермери повинні розглянути вартість добрив, що використовується для подальшого відшкодування поживних речовин, що були видалені [7].

Методологія

Зразки побічної продукції кукурудзи на зерно були взяті безпосередньо після збору врожаю. Місце знаходження: Київська обл., Северинівка. Дата: 16 листопада 2015 року, 12-00. Сорт рослин: КВС-380.

Зразки:

- стрижні (1);
- стебла (2).

Якісні показники палива та методи їх визначення представлені у табл. 1. Всі випробування, крім хімічного

складу золи, проводились згідно з ISO (Міжнародна організація з стандартизації). Методика визначення хімічного складу золи базується на ГОСТ 10538-87. Стандарти, що представлені в табл. 1, призначені для аналізу твердого мінерального палива (вугілля, лігніну тощо). Однак, авторами застосовано ці методи для аналізу побічної продукції кукурудзи, що може призвести до деякої неточності.

Табл. 1. Перелік показників та стандартів на методи їх контролювання

Ч/ч	Назва показника	Позначення та назва стандарту
1	Волога аналітична	ГОСТ 11014-81 Угли бурье, каменные, антрацит и горючие сланцы. Ускоренный метод определения влаги. ГОСТ 27314-91 (ИСО 589-81) Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги
2	Загальна волога на робочий стан палива	ГОСТ 11014-81 Угли бурье, каменные, антрацит и горючие сланцы. Ускоренный метод определения влаги. ГОСТ 27314-91 (ИСО 589-81) Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги
3	Зольність на сухий стан палива	ГОСТ 11022-95 (ИСО 1171-97) Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности
4	Загальна сірка на сухий стан палива	ДСТУ 3528-97 (ГОСТ 8606-93) (ИСО 334-92) Паливо тверде мінеральне. Визначення загальної сірки. Метод Ешка
5	Хлор на сухий стан палива	ДСТУ ГОСТ 9326:2003 (ИСО 587-97) Паливо тверде мінеральне. Методи визначання хлору
6	Вихід летких речовин на сухий беззольний стан палива	ГОСТ 6382-91 (ИСО 562-81) Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ
7	Температури плавкості золи (температура деформації t_A , температура півсфери t_B , температура розтікання t_C)	ГОСТ 2057-94 (ИСО 540-81) Топливо твердое минеральное. Методы определения плавкости золы
8	Вища теплота згорання на сухий беззольний стан палива	ДСТУ ISO 1928:2006 (ISO 1928:1995, IDT) Палива тверді мінеральні. Визначення найвищої теплоти згорання методом спалювання в калориметричній бомбі та обчислення найнижчої теплоти згорання
9	Нижча теплота згорання на робочий стан палива	ДСТУ ISO 1928:2006 (ISO 1928:1995, IDT) Палива тверді мінеральні. Визначення найвищої теплоти згорання методом спалювання в калориметричній бомбі та обчислення найнижчої теплоти згорання
10	Елементний склад на сухий беззольний стан палива:	
	- органічний вуглець	ГОСТ 2408.1-95 (ИСО 625-96) Топливо твердое. Методы определения углерода и водорода
	- органічний водень	ГОСТ 2408.1-95 (ИСО 625-96) Топливо твердое. Методы определения углерода и водорода
	- азот	ГОСТ 28743-93 (ИСО 333-96) Топливо твердое минеральное. Методы определения азота

	- кисень	ГОСТ 2408.3-95 (ИСО 1994-76) Топливо твердое. Методы определения кислорода
	- органічна сірка	ГОСТ 30404-2000 (ИСО 157-96) Топливо твердое минеральное. Определение форм серы
11	Хімічний склад золи (двоокис кремнію, оксид алюмінію, оксид заліза, оксид магнію, оксид кальцію, оксид марганцю, оксид титану, триоксид сірки, оксид фосфору, оксид калію, оксид натрію)	ГОСТ 10538-87 Топливо твердое. Методы определения химического состава золы

Результати та обговорення

Елементний склад, теплотворна здатність, температура плавлення та хімічний склад золи для зразків побічної продукції кукурудзи українського походження сорту КВС-380: стрижень (1) та стебла (2); а також

середні значення тих самих показників для трьох різних видів біомаси: стебла кукурудзи (3), солома пшениці (4), тріска сосни (5), згідно з базою даних ECN Phyllis, представлені в табл. 2.

Табл. 2. Характеристики зразків побічної продукції кукурудзи українського походження в порівнянні із середніми значеннями для стебел кукурудзи, соломи пшениці та соснової тріски

	Побічна продукція кукурудзи українського походження сорту КВС-380		Середні значення згідно бази даних		
	Стрижень	Стебла	Стебла кукурудзи	Солома пшениці	Тріска сосни
Номер проби/ усередненого палива	1	2	3	4	5
Вологість, W_p , %	7,7	10,5	6,25	9,71	8,83
Зольність, A_{dp} , %	2,1	5,6	6,37	6,08	0,7
Летючі, V_{daf} , %	85,3	81,9	81,31	81,37	84,26
Вуглець, C_{daf} , %	49,08	50,04	42,76	48,72	52,01
Водень, H_{daf} , %	6	6,07	5,36	5,97	6,25
Азот, N_{daf} , %	1,0	1,0	1,17	0,72	0,14
Кисень, O_{daf} , %	43,69	42,78	39,83	44,39	41,43
Сірка, S_{daf} , %	0,23	0,11	0,23	0,14	0,1
Хлор, C_{ld} , мг / кг	100	1500	2098	4479	603
Теплота згорання					
Вища, Q_{daf}^s , МДж / кг	18,963	19,377	18,4	19,2	20,68
Нижча, Q_{ir} , МДж / кг	15,767	15,016	17,11	17,99	19,36
Температури плавкості золи					
Початок деформації, t_a , °C	1200	1160	989	924	1200
Напівсфера, t_b , °C	1250	1180	1 203	1161	1252
Розтікання, t_c , °C	1330	1260	1 243	1224	1259

Хімічний склад золи, %					
SO ₃	3,65	4,36	5,99	3,7	1,62
P ₂ O ₅	1,66	3,37	4,88	3,55	3,39
SiO ₂	67,36	55,9	59,01	53,47	36,2
Fe ₂ O ₃	4,99	3,99	4,34	1,01	2,74
Al ₂ O ₃	5,08	4,46	1,99	0,88	6,86
CaO	2,8	9,45	2,93	7,02	27,56
MgO	3,53	4,28	4	2,28	3,26
Na ₂ O	0,85	1,3	0,44	1,11	0,67
K ₂ O	5,75	7	11,84	18,01	7,57
Mn ₃ O ₅	0,09	0,12	NA	0,1	NA
TiO ₂	0,45	0,24	NA	0,06	0,12

Елементний склад

За елементним складом всі представлені види біомаси суттєво не відрізняються за вмістом летких V_{daf} вуглецю C_{daf}, водню H_{daf} та кисню O_{daf}. Вміст сірки S_{daf} в дослідних зразках стрижня (1) і стебел (2) складає 0,23% та 0,11% відповідно. Дані показники є характерними для інших видів твердої біомаси аграрного (3, 4) і, що особливо важливо, деревного походження (5). Вміст сірки впливає на формування оксидів сірки SO_x та лужних сульфатів які можуть конденсуватися на поверхнях нагріву та частках летючої золи. Вища теплота згоряння Q_{daf} зразків (1) та (2) складає близько 19 МДж/кг. Вміст азоту N_{daf} в дослідних зразках (1) та (2) складає 1,0%, що є характерним для біомаси аграрного походження. Натомість у деревині вміст азоту є дещо нижчим і складає в середньому 0,14% для сосни (5).

Суттєві відмінності від інших видів біомаси спостерігаємо за вмістом золи та хлору, що проілюстровано на рис. 1.

Вміст золи A_d в дослідних зразках (1) та (2) становить 2,1 та 5,6% відповідно, що характерно для біомаси аграрного походження. Концентрація хлору Cl_d в дослідному зразку кукурудзяного стебла (2) становить 1500 мг/кг, що вище, ніж середнє значення для сосни (5), проте нижче ніж середнє значення для стебла кукурудзи (3) та соломи пшениці (4). Проте вміст хлору у дослідному зразку стрижня кукурудзи (1) становить 100 мг/кг, що навіть нижче середнього значення для тріски сосни (5). Порівняно низький вміст хлору в зразках українського походження призводить до зниження ризику утворення HCl, Cl₂ та лужних сполук при горінні, що є перевагою у порівнянні із іншими видами біопалива.

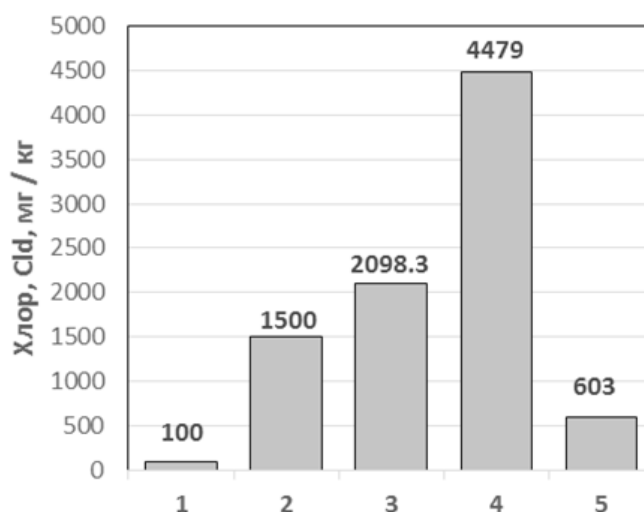
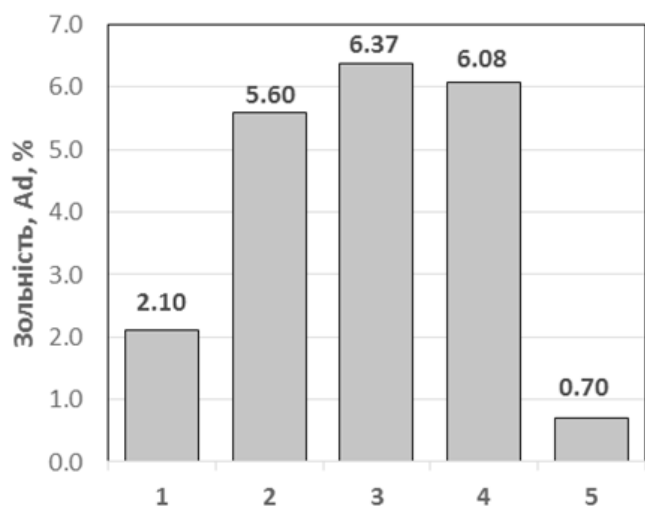


Рис. 1. Відмінності у вмісті золи та хлору: 1 – стрижень кукурудзи (Київська обл.); 2 – стебла кукурудзи (Київська обл.); 3 – усереднені стебла кукурудзи (база даних ECN Phyllis); 4 – усереднена солома кукурудзи (база даних ECN Phyllis); 5 – усереднена тріска сосни (база даних ECN Phyllis)

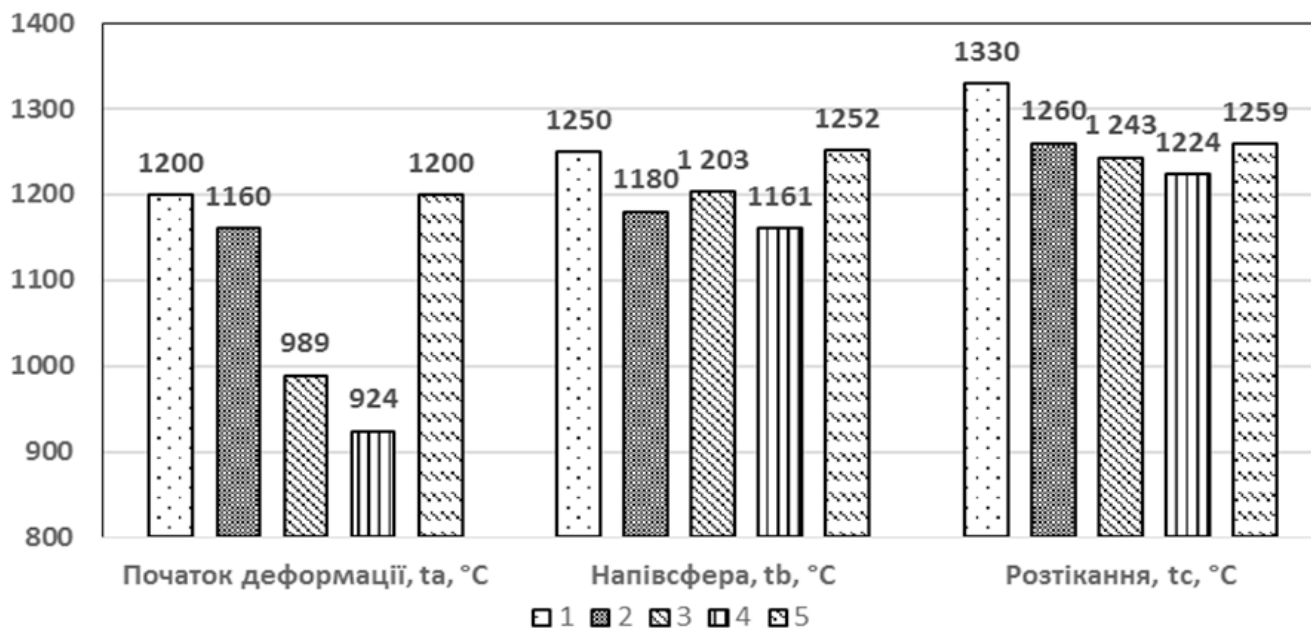


Рис. 2. Температури плавлення золи: 1 – стрижень кукурудзи (Київська обл.); 2 – стебла кукурудзи (Київська обл.); 3 – усереднені стебла кукурудзи (база даних ECN Phyllis); 4 – усереднена солома кукурудзи (база даних ECN Phyllis); 5 – усереднена тріска сосни (база даних ECN Phyllis)

Плавістість золи

На рис. 2 показано температури плавлення золи у дослідних зразках побічної продукції кукурудзи українського походження в порівнянні з усередненими показниками для декількох видів біомаси. Дослідні зразки стрижня (1) та стебел (2) кукурудзи характеризуються високою температурою початкової деформації золи, на відміну від усереднених значень для стебел (3) та соломи пшениці (4), і близькі до деревної тріски (5).

Порівняно висока температура плавлення золи для зразків побічної продукції кукурудзи українського походження може бути пов'язана з особливостями ґрунту, кліматичними умовами та методами ведення сільськогосподарства (внесення добрив, сівозміна, тощо). Висока температура плавлення золи знижує вимоги до додаткових систем котла та до якості сталі. Отже, побічна продукція кукурудзи українського походження може бути використана як паливо у відносно дешевих та простих за конструкцією котлах для спалювання деревини.

Хімічний склад золи

Виявлено, що вміст K_2O у досліджуваних зразках (1) та (2) дещо нижчий за середні значення для сільськогосподарської біомаси (3) та (4). Проте, вплив хімічного складу золи на температуру плавлення золи в даній роботі не досліджувався.

Висновки

Побічна продукція кукурудзи є більш складним паливом у порівнянні з деревиною завдяки високому вмісту золи та, у деяких випадках, хлору. Проведені в роботі дослідження показують, що зразки побічної

продукції кукурудзи українського походження сорту КВС-380 мають елементний склад аналогічний іншій сільськогосподарській біомасі. Проте концентрація хлору значно нижча, ніж середні значення для агробіомаси і близька до величин характерних для деревної тріски (сосна). Порівняно низький вміст хлору відіграє важливу роль у запобіганні корозії сталевих елементів.

Температура плавлення золи зразків побічної продукції кукурудзи українського походження сорту КВС-380 на 170-270 °C вище, ніж усереднені значення для сільськогосподарської біомаси і близька до значень, характерних для деревини. Висока температура плавлення золи дає можливість використовувати традиційні дров'яні котли для спалювання побічної продукції кукурудзи.

ЛІТЕРАТУРА

1. Т. Желзна, Г. Гелетуха, Перспективи використання відходів сільськогосподарства для виробництва енергії в Україні // Аналітична записка БАУ №7
2. Leckner, B. and Karlsson, M., Gaseous emissions from circulating fluidised bed combustion of wood // Biomass and Bioenergy, 1993, vol 4, no 5, pp 379–389.
3. Kilpinen, P. Kinetic modelling of gas-phase nitrogen reactions in advanced combustion processes // 1992, Report 92–7, PhD thesis, Abo Academy University, Abo, Finland.
4. Michal Holubcik, Jozef Jandacka, Milan Malcho Ash Melting Temperature Prediction From Chemical Composition Of Biomass Ash // ISSN 1848-0071, Faculty of Mechanical Engineering, University of Žilina, Žilina, Slovakia.

5. *J. van Soest, J. Renirie, S. Moelchand, A. van der Meijden and J. Plijter* New Insights in the Ash Melting Behavior and Improvement of Biomass Energy Pellets Using Flour Bond, 2011 // *Journal of Energy and Power Engineering*, № 5, pp. 685-691.

6. *Wanda Wilczyńska-Michalik, Renata Gasek, Marek Michalik* // Mineral and chemical composition of the biomass ash. Goldschmidt 2012 Conference Abstracts.

7. *David D. Tarkalson, Brad Brown, Hans Kok, and Dave L. Bjerneberg*, Impact of Removing Straw from Wheat and Barley Fields // A Literature Review <<http://eeca-ru.ipni.net/article/EECARU-2184>>.

FUEL PROPERTIES OF UKRAINIAN CORN STOVER

V.O. Antonenko, V.I. Zubenko, O.V. Epik

Institute of Engineering Thermophysics of the National Academy of Sciences of Ukraine, vul. Zhelyabova, 2a, Kyiv, 03680, Ukraine

<https://doi.org/10.31472/ihe.3.2018.11>

In order to provide reliable and efficient thermal conversion, it is necessary to understand the physical and chemical properties of corn stover. The properties of corn stover depend on species, climatic and weather conditions, soil type, fertilizer input etc. Thus, it is necessary to study the fuel from various locations.

The present paper describes analysis results of corn stover from a single location in Kyiv region, Ukraine. The soil was fertilized with anhydrous ammonia 80 kg/ha. Elemental composition (W, A, C, H, S, N, O, Cl), calorific values, ash melting temperatures and ash chemical composition of the samples have been tested.

The comparative analysis of the samples with foreign analogues has been carried out. It is shown that the test samples of corn stover from Kyiv region are characterized by ash initial deformation temperatures of 1160 - 1200 °C. These temperatures are higher than the average agricultural biomass values and typical for woody biomass. The relatively high ash melting temperature reduces risks of sintering and deposit formation on the furnace inner surface.

References 7, tables 2, figures 2.

Key words: bioenergy, biomass, corn stover, calorific value, elemental composition, ash melting, ash chemical composition.

1. *T. Zheliezna, G. Geletukha*, Perspektyvy vykorystannia vidkhodiv silskoho hospodarstva dlia vyrobnytstva enerhii v Ukraini // UABio Position Paper N7, February 2014.

2. *Leckner, B. and Karlsson, M.*, Gaseous emissions from circulating fluidised bed combustion of wood // *Biomass and Bioenergy*, 1993, vol. 4, no 5, pp. 379–389.

3. *Kilpinen, P.* Kinetic modelling of gas-phase nitrogen reactions in advanced combustion processes// 1992, Report 92–7, PhD thesis, Abo Academy University, Abo, Finland.

4. *Michal Holubcik, Jozef Jandacka, Milan Malcho* Ash Melting Temperature Prediction From Chemical Composition Of Biomass Ash // ISSN 1848-0071, Faculty of Mechanical Engineering, University of Žilina, Žilina, Slovakia.

5. *J. van Soest, J. Renirie, S. Moelchand, A. van der Meijden and J. Plijter* New Insights in the Ash Melting Behavior and Improvement of Biomass Energy Pellets Using Flour Bond, 2011 // *Journal of Energy and Power Engineering*, no 5, pp. 685–691.

6. *Wanda Wilczyńska-Michalik, Renata Gasek, Marek Michalik* // Mineral and chemical composition of the biomass ash. Goldschmidt 2012 Conference Abstracts

7. *David D. Tarkalson, Brad Brown, Hans Kok, and Dave L. Bjerneberg*, Impact of Removing Straw from Wheat and Barley Fields // A Literature Review <<http://eeca-ru.ipni.net/article/EECARU-2184>>.

Отримано 07.06.2018

Received 07.06.2018