1. KÜTUS

Kütus on energeetilises mõttes aine, mille keemilisel ühinemisel hapendajaga, milleks on tavaliselt hapnik, eraldub suurel hulgal soojust.

Kütusteks (kütteaineteks) loetakse aineid, mis täidavad järgmisi põhilisi tingimusi:

– küllaldane varu või taastuvus looduses,
– hea kättesaadavus ja suhteliselt lihtne tootmine,
– reageerimine oksüdeerijaga toimub kiiresti ja suure kasuteguriga,
– põlemissaadused ei saasta ohtlikult keskkonda.

Nendele tingimustele vastavad ennekõike maakoores leiduvad orgaanilise päritoluga põlevmaavarad ja bioloogilise päritoluga taastuvad kütteained ning nende töötlemise saadused.

Reaktiivmootoreis kasutatavate metallkütuste (termiidi tüüpi segude) tootmiseks on vaja kulutada suurel hulgal energiat, mistõttu nad ei ole tavapärased energiaallikad.

Kütused jagunevad oma agregaatolekult tahketeks, vedelateks ja gaasilisteks (küttegaas).

Kõik tahked, vedelad ja gaasilised kütused võivad olla kas *looduslikud* või *tehiskütused*.

Looduslikud tahked kütused on puit, turvas, pruunsüsi, ligniit, kivisüsi, antratsiit, põlevkivi jne. Tahke tehiskütus on näiteks koks.

Looduslik vedelkütus on nafta, tehisvedelkütused aga raske kütteõli (masuut), kerge kütteõli (ahjukütus, küttepetrool), diiselkütus, bensiin, põlevkiviõli jne.

Looduslik gaaskütus on looduslik gaas, tehisgaasid aga generaatorgaas, kõrgahjugaas, põlevkivigaas jne.

Fossiilkütuste all mõeldakse põlevkivi, erinevaid söeliike, naftat, maagaasi ja teisi mittetaastuvaid fossiilsest orgaanilisest ainest pärinevaid kütusena kasutatavaid põlev-maavarasid.

Biokütuste all mõeldakse bioloogilist päritolu ja organismide elutegevuse tagajärjel tekkinud ning taastuvuse piirides otseselt kütustena kasutatavaid või spetsiaalselt kütusteks töödeldud (vääristatud) tahkeid, vedelaid või gaasilisi aineid.

Seega kuuluvad biokütuste hulka puit, roog, energeetilised kultuurid, bioloogilise päritoluga põllumajandus-, tööstus- ja olmejäätmed ning nende tahked, vedelad ja gaasilised töötlemissaadused, kuid täna mitte turvas – isegi siis, kui teda kasutatakse taastuvuse piirides.

Tahkete kütuste puhul huvitab meid eeskätt kütuse kütteväärtus, elementaarkoostis, niiskus, mineraalosa sisaldus, lendosised, koks ja tuhasisaldus. Joonisel 1.1 on toodud tahkete kütuste võrdlus sõltuvalt põhiliste põlevate komponentide (süsiniku ja vesiniku) sisaldusest.

Vedelkütuste puhul tuleb arvestada mõningaid vedelikele iseloomulikke omadusi, nagu viskoossus, hangumistemperatuur, leekpunkti temperatuur, süttimistemperatuur jne.

1.1. Kütuste tekkest

Levinud on arvamus, et kõikide fossiilsete kütuste lähtematerjaliks on orgaaniline aine taimedest ja mikroorganismidest, mis elasid Maal 0,5–500 miljonit aastat tagasi.

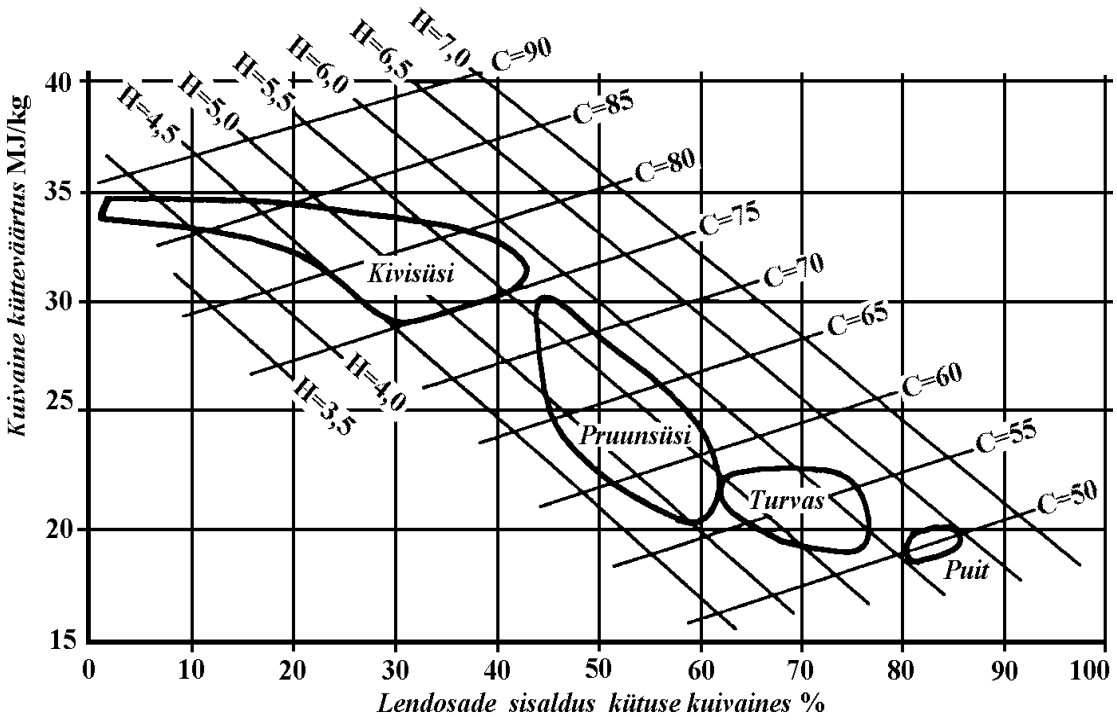
Kütuste füüsikalised ja keemilised erinevused on tingitud orgaanilise aine tüübist, nende kuhjumis- ja settimistingimustest ning geoloogiliste tingimuste muutumisest vajalikus suunas.

Tekketingimustelt võib fossiilsed kütused jagada kaheks:

- söerida, sedimentogeense orgaanilise ainega rikastatud kivimeid nimetatakse ka kaustobioliitideks;
- naftarida, migratsiooni tõttu oma algsest tekkekohast lahkunud ja süsivesinikfluidumeist tekkinud vedelad ja gaasilised ained.

Söerida jaotatakse omakorda kahte gruppi:

- humiidid,
- sapropeliidid.



Joonis 1.1. Tahkete kütuste võrdlus, süsiniku (C) ja vesiniku (H) sisaldused kütustes

Huumuskütused on tekkinud soostunud maismaal kõrgematest taimedest. Huumuskütuste (humiitide) tekkerida võiks olla järgmine:

maismaataimed → turvas → pruunsüsi → kivisüsi → antratsiit

Sapropeelsöe ja põlevkivi lähtematerjaliks on veekogude põhja settinud primitiivsete ainuraksete, bakterite, järvede ja merede vetikate, teiste füto- ja zooplanktoni esindajate biomassist moodustunud orgaaniline aine. Sapropeelkütuste (sapropeliitide) tekkerida on järgmine:

ainuraksed, alamad taimed → sapropeel → sapropeelsüsi ehk põlevkivi

Turvas on tekkinud soodes surnud taimeosadest. Turba tekkes on oluline osa mikroorganismide osavõtul toimuval biokeemilisel humifitseerumisel. Turbalasundi vajumine nooremate kihtide raskuse all ning hapnikuvaegus viib turbatekke protsessi üle söestumiseks. Temperatuuri ja rõhu mõjul suureneb lasundi tihedus, väheneb niiskus, hapniku, vesiniku ja lämmastiku sisaldus ning suureneb süsiniku sisaldus.

Turvas muutub pruunsöeks, see omakorda kivisöeks ja antratsiidiks. Looduses leidub kõikide söerea kütuste leiukohti.

1.2. Kütuste varudest

Selle sajandi alguses hinnati söevarusid maailmas *ca* 984 miljardile tonnile (984 10^9 t), millest kivisöed moodustavad 509 10^9 tonni ja pruunsöed 474 10^9 tonni. 2/3 varudest on USA-s, Venemaal, Hiinas, Austraalias, Indias ja Saksamaal. Tänast tarbimist ja tarbevarusid arvestades

jätkuks sellest keskmiselt 230 aastaks. Prognoosvarusid arvestades aga jätkuks praeguse tarbimismahu juures sütt rohkem kui 450 aastaks.

Nafta ja gaasikondensaadi tarbevarud on maailmas hinnatud 146 miljardile tonnile ($146 \cdot 10^9$). Viimastel aastatel on tarbevaru täienenud (avastatud on uusi leiukohti, täpsustatud reservvaru) keskmiselt 3...4 miljardit tonni aastas. 2/3 varudest on Lähis-Idas, 8% Põhja- ja Lõuna-Ameerikas, 7% Euroopas, 7% Aafrikas, 6% Aasias, 1% Okeaanias. Riikidest on suurimad varud Saudi Araabial, Iraagil; Venemaa varud moodustavad maailmavarudest *ca* 13%. Suuremad naftatootjad on Saudi Araabia 12%, USA 10% ja Venemaa 9%. Suuremad naftatarbijad aga USA 25%, EL 18%, Jaapan 8%, Hiina 6%.

Gaasivarusid on maailmas hinnatud 147 triljonit m^3 ($146 \cdot 10^{12}$ m^3), millest $48 \cdot 10^{12}$ m^3 paikneb Venemaa territooriumil.

Põlevkivi aktiivsest varust (arvutatuna elektrijaamade tehnilistele tingimustele) jätkub praeguse tarbimismahu juures 60 aastaks.

Tegutsevate kaevanduste ja karjääride aktiivsest varust jätkub küttepõlevkivi praeguse tarbimismahu (*ca* 10 mln t/a) juures 2025. aastani.

1.3. Kütuse analüüsid

Tahkete kütuste omaduste määramiseks kasutatakse kahte tüüpi analüüse: tehnilist analüüsi ja elementaaranalüüsi.

Tehniline analüüs annab informatsiooni tahkete kütuste omadustest nende kuumutamisel: kui palju eraldub kütusest lendosiseid, kui palju on analüüsitavas kütuses koksi. Tehnilise analüüsi tulemusena saame teada kütuse niiskuse, tuhasuse ja küttevääртuse.

Kütuse elementaaranalüüsi tulemusena määratakse põlevaine süsiniku, vesiniku, hapniku, lämmastiku ja väävli (üldväävli) sisaldus.

Joonis 1.2. Elementaaranalüsaator IKA C 5000 TTÜ STI-s

1.4. Kütuse koostis

Kütus koosneb põlev- ja mineraalosast ning niiskusest. Kütuse koostis on toodud joonisel 1.3.

Tarbijale saabuvat kütust nimetatakse tarbimiskütuseks.

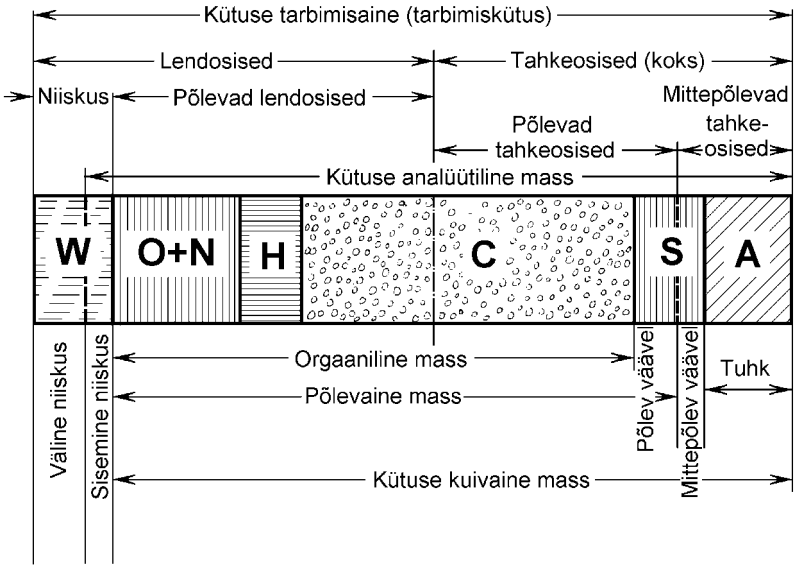
Kütuse **tarbimisaine** koostis:

$$C^t + H^t + O^t + N^t + S_o^t + S_p^t + A^t + W^t = 100\% \tag{1.1}$$

Kütuse kuivaines puudub niiskus.

Kütuse **kuivaine** koostis:

$$C^k + H^k + O^k + N^k + S_o^k + S_p^k + A^k = 100\% \tag{1.2}$$



Joonis 1.3. Kütuse koostis

Niiskuseta ja tuhavaba kütust nimetatakse kütuse põlevaineks.

Kütuse **põlevaine** koostis:

$$C^p + H^p + O^p + N^p + S_o^p + S_p^p = 100\% \tag{1.3}$$

Niiskus-, tuha- ja püriitse väävli vaba kütust nimetatakse kütuse orgaaniliseks aineks.

Kütuse **orgaanilise** aine koostis:

$$C^o + H^o + O^o + N^o + S_o^o = 100\% \tag{1.4}$$

Tuntakse ka veel kütuse analüütilist koostist, mida tähistatakse indeksiga "*a*", s.o peenestatud ja kuivatatud kütus, mida analüüsitakse laboris.

Kütuse ümberarvutamisel ühelt koostiselt teisele kasutatakse ümberarvutamise tegureid, mis on toodud tabelis 1.2.

Näiteks tarbimisaine ümberarvutamine kuivainele:

$$C^k = C^t \frac{100}{100 - W^t}, \qquad H^k = H^t \frac{100}{100 - W^t} \text{ jne}$$

või põlevaine ümberarvutamisel tarbimisainele:

$$C^t = C^p \frac{100 - W^t - A^t}{100} \text{ jne}$$

Gaaskütus on tavaliselt üksikute gaasikomponentide mehaaniline segu ja tema koostis antakse kuiva gaasi kohta mahuprotsentides.

Gaaskütuse koostis:

$$CO + H_2 + CH_4 + H_2S + CO_2 + N_2 + O_2 + \ldots = 100\% \quad (1.5)$$

1.5. Kütuse põlevaine

Kütuse põlevaine peamised komponendid on süsiniku, vesiniku, hapniku, lämmastiku ja väävli suure molekulmassiga keerukad ühendid. Huumuskütuste geoloogilise vanuse kasvades suureneb nendes oluliselt süsinikusisaldus ning väheneb oluliselt hapniku- ja teataval määral ka vesinikusisaldus. Vaatamata kõrgele vanusele, on aga põlevkivil nii suur vesiniku- kui ka hapnikusisaldus (tabel 1.1).

Tabel 1.1

Huumuskütuste põlevaine elementaarkoostis sõltuvalt kütuse geoloogilisest vanusest

Kütus	Põlevaine koostis %				
	C^p	H^p	O^p	N^p	S^p
Puit	50...55	6...7	40...45	0,5	0,05
Turvas	55...60	6...7	30...35	2...3	0,4...0,6
Pruunsüsi	64...77	4...6	15...25	0,8...1,5	0,3...8
Kivisüsi	75...90	4...6	3...16	0,5...3	1...3
Antratsiit	90...93	2...4	2...4	1...2	0,5...2
Põlevkivi	60...80	7...10	8...20	0,1...2	2...15

Kütuse põlevaine peamine komponent on süsinik, mille küttevääртus on 33,7 MJ/kg. Süsinik on kütuse põlemisel vabaneva soojuse peamine allikas. Tähtsuselt teine on vesinik küttevääртusega 110,6 MJ/kg. Kütuse lämmastikust hapendub 20...80% põlemisprotsessis lämmastikoksiidiks. Nii lämmastik kui ka hapnik on kütuses orgaaniliseks ballastiks, vähendades põlevate elementide hulka kütuses. Väävel esineb kütuses kolmel kujul:

- orgaanilise väävlina S_o;
- püriitse ehk sulfiidväävlina S_s;
- sulfaatse väävlina S_{SO4}.

Sulfaatne väävel esineb kütuses $CaSO_4$, $FeSO_4$ ja teiste mineraalsete ühenditena, mis ei põle ja lähevad põlemisprotsessis tuha koosseisu. Orgaaniline väävel on kütustes orgaaniliste ühendite koosseisus. Sulfiidväävel, mis esineb peamiselt püriidina, on põlev. Kütuse põlevossa kuulub põlev ehk lendväävel ($S_l = S_o + S_s$), mille küttevääртus on süsiniku ja vesinikuga võrreldes madal – 9,3 MJ/kg.

1.6. Kütuse niiskus

Kõik tahked kütused on võimelised endaga siduma teatud koguse niiskust kas keemiliste või füüsikalis-keemiliste jõudude läbi. Kütuse niiskuse võib jagada väliseks ehk mehaaniliseks ja sisemiseks ehk kolloidseks niiskuseks. Väline niiskus paikneb kütuseosakeste pinnal (pindmine niiskus) ja poorides ning kapillaarides. Väline niiskus satub kütusesse pinna- ja põhjaveest

ning atmosfäärist kütuse tootmisel, transpordil ja hoidmisel. Välist niiskust saab kütusest eemaldada õhus kuivatamisega.

Sisemine niiskus on seotud kütuse orgaanilise ainega, sõltub kütuse koostisest ja ka vanusest. Kütuse kuumutamisel üle 100 °C eraldub sisemine niiskus täielikult.

Kütuses esineb vett ka kristallvee ehk hüdraatvee näol, mis eemaldub kütuse kuumutamisel üle 500 °C.

Tabel 1.2

Kütuse niiskus

Väline niiskus		**Sisemine niiskus (kolloidne)**	Hüdraatniiskus **(kristallvesi)**
Pindmine niiskus	**Kapillaarniiskus**		
Eraldub õhu käes kuivatamisel temperatuuril 20…30 °C		**Eraldub kuivatamisel temperatuuril üle 100 °C**	**Eraldub temperatuuril üle 500 °C**

Kütuse niiskus sõltub tema kuivatamise ja hoidmise tingimustest. Kütuse kauaaegsel hoidmisel püsiva temperatuuri ja suhtelise niiskusega keskkonnas kujuneb temas välja tasakaaluniiskus ja kütus on õhukuiv.

Hügroskoopseks niiskuseks loetakse õhukuiva kütuse niiskust temperatuuril 20 °C ja õhu suhtelisel niiskusel 65%.

Analüütiliseks niiskuseks loetakse õhukuiva kütuse niiskust laboritingimustel.

Seega, sõltuvalt sellest, kuidas niiskus on kütusega seotud, liigitatakse ta

- pindmiseks niiskuseks,
- kapillaarniiskuseks,
- kolloidseks ehk adsorptsioonniiskuseks,
- hüdraatniiskuseks ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, $Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $MgSO_4 \cdot 2H_2O$).

Niiskus on kütuse kahjulik lisand, mis põhjustab lisakulusid nii transpordil kui ka ladustamisel. Niiskuse suurenedes väheneb tarbimiskütuse põlemisel vabanev soojushulk, mis on tingitud nii põlevaine vähenemisest kui ka niiskuse aurustamiseks kulutatud soojusest.

Tahketes kütustes kõigub tarbimisaine niiskus väga suurtes piirides – mõnest protsendist kuni 60%-ni. Suure niiskusesisaldusega kütused on puit, turvas ja pruunsüsi. Vedelkütuste niiskusesisaldus jääb mõne protsendi piiridesse. Gaasilistes kütustes esineb niiskus veeauruna, mis väljendub grammides 1m^3 gaasi kohta.

Tabel 1.3

Kütuse koostise ümberarvutamise tegurid

Leitav koostis					
Antud koostis	**Tarbimisaine**	**Analüütiline**	**Kuivaine**	**Põlevaine**	**Orgaaniline aine**
Tarbimisaine	**1**	$\frac{100-W^a}{100-W^t}$	$\frac{100}{100-W^t}$	$\frac{100}{100-W^t-A^t}$	$\frac{100}{100-W^t-A^t-S_p^t}$
Analüütiline aine	$\frac{100-W^t}{100-W^a}$	**1**	$\frac{100}{100-W^a}$	$\frac{100}{100-W^a-A^a}$	$\frac{100}{100-W^a-A^a-S_p^a}$
Kuivaine	$\frac{100-W^t}{100}$	$\frac{100-W^a}{100}$	**1**	$\frac{100}{100-A^k}$	$\frac{100}{100-A^k-S_p^k}$
Põlevaine	$\frac{100-W^t-A^t}{100}$	$\frac{100-W^a-A^a}{100}$	$\frac{100-A^k}{100}$	**1**	$\frac{100}{100-S_p^p}$
Orgaaniline aine	$\frac{100-W^t-A^t-S_p^t}{100}$	$\frac{100-W^a-A^a-S_p^a}{100}$	$\frac{100-A^k-S_p^k}{100}$	$\frac{100-S_p^p}{100}$	**1**

Tabel 1.4

Mõningate kütuste elementaarkoostis, põlemisõhu ja põlemisgaaside kogused, eriheitmed

Kütus	Kütuse kuivaine koostis						Kuivaine alumine kütte-väärtus	Teoreetiline põlemisõhu kogus	Teoreetiline suitsu-gaaside kogus	Teoreetiline kuivade gaaside koostis			Teoreetilised eriheitmed	
	C	H	S	N	O	A	Q_a^k	V^o	V_g	CO_2	SO_2	N_2	CO_2	SO_2
	%	%	%	%	%	%	MJ/kg, MJ/m^3	m^3/kg	m^3/kg	%	ppm	%	g/MJ	mg/MJ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Tahked kütused														
Poola kivisüsi	73,2	4,7	1,0	1,0	9,1	11,0	28,8	7,61	7,94	18,6	940	81,3	93	694
Petšoora kivisüsi	71,2	4,4	0,6	2,2	6,6	15,0	28,7	7,42	7,91	18,5	578	81,4	90	418
Donetski süsi	56,7	4,1	3,45	1,1	9,5	25,1	22,8	6,03	6,33	18,2	4092	81,4	90	3016
Kuznetski süsi	66,7	4,8	0,34	2,2	11,0	15,0	26,2	6,95	7,31	18,53	350	81,4	93	260
Eesti põlevkivi	29,3	3,1	1,6	0,1	18,9	47,1	10,7	2,89	3,19	19,35	3913	80,26	100	2988
Vedelkütused														
Masuut M 40 (Venemaa)	85,3	11,2	2,5	0,2	0,6	0,1	40,5	10,8	11,41	15,8	1712	84,0	77	1231
Masuut M 100	85,5	10,6	2,69	0,2	0,8	0,1	40,2	10,65	11,23	16,04	1869	83,8	78	1339

Tabeli 1.4 järg

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Kütteõli N° 6 (USA)	85,7	10,5	2,8	0,2	0,7	0,1	40,1	10,65	11,23	16,06	1941	83,75	78	1395
Kerge kütteõli (Soome)	86,6	13,2	0,3	0,2	0,3	0,0	42,7	11,33	12,06	15,31	198	84,67	73	140
Kütteõli N° 1 (USA)	86,5	13,2	0,1	0,1	0,1	0,0	43,4	11,38	12,1	15,34	66	84,7	73	46
Põlevkiviõli	82,4	9,2	0,62	0,3	7,5	0,24	37,6	9,7	10,25	16,83	468	83,1	80	329
Gaaskütused														
Maagaas	73,9	24	0,0	1,5	0,1	0,0	33,6	9,8	10,8	11,75	0	88,3	60	0
Biokütused ja turvas														
Puit	50,4	6,2	0,05	0,5	42,5	0,4	19,1	4,79	5,43	20,0	74	80,0	96	52
Puukoor (mänd)	54,5	5,9	0,05	0,3	37,6	1,7	20,0	5,24	5,83	19,8	67	80,2	99	50
Puukoor (kuusk)	50,6	5,9	0,05	0,5	40,2	2,8	18,6	4,8	5,45	20,1	73	79,9	99	54
Turvas	55,0	5,5	0,2	1,7	32,6	5,0	20,8	5,35	5,90	19,6	263	80,4	96	192
Tükkturvas	49,3	5,2	0,26	2,2	29,6	13,5	17,9	4,86	5,37	19,4	377	80,6	100	289

1.6.1. Hüdraatniiskus

Nii nimetakse vett, mis kuulub kristallhüdraatide koosseisu ja esineb kütuse mineraalsetes lisandites kas silikaatidena, näiteks $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ja $Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, või sulfaatidena – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $MgSO_4 \cdot 2H_2O$. Kristallhüdraatides sisaldub vett kindlates kogustes, sõltumata kütuse üldisest niiskusest või välistest tingimustest. Hüdraatvee eemaldamine võib toimuda ainult keemiliste reaktsioonide tulemusena. Keemilise termodünaamika seisukohast on kristallhüdraatide lagunemine võimalik temperatuuril, mille juures veeauru tasakaalurõhk tema kohal on suurem kui veeauru osarõhk ümbritsevas keskkonnas. Enamikule kristallhüdraatidele tekivad sellised tingimused õhu keskkonnas temperatuuridel 150…200 °C. Et lagunemine oleks täielik, on vajalik tasakaalutemperatuurist märksa kõrgemat temperatuuri. Suhteliselt lühikese ajaga (mõne minutiga) saavutatakse hüdraatvee eraldumine temperatuuridel 700…800 °C.

Hüdraatvee sisaldus moodustab ainult mõne protsendi kütuse üldisest niiskusesisaldusest; tuhasisalduse suurenedes suureneb ka hüdraatvee osakaal.

1.6.2. Seotud ehk kolloidne ja adsorptsioonniiskus

Kaevandatavad kütused on kapillaarpoorsed kolloidsed kehad. Sellistele kehadele on iseloomulik hoida niiskust molekulidevaheliste jõudude toimel, mis võib aset leida nii nende kehade pinnal kui ka mahus. Esimene toob kaasa vee molekulide adsorptsiooni kütuse pinnale, mis eraldab tahket ja gaasilist faasi nii, et saame selle puhul rääkida nn adsorptsioonniiskusest. Teine on tingitud orgaanilise osa kolloidkeemilisest struktuurist – selles struktuuris sisalduvat vett nimetataks aga kolloidseks niiskuseks. Iseloomulikuks erinevuseks, mis eristab seotud niiskust teistest niiskuse liikidest ja võimaldab teda määrata koguseliselt, on seotud niiskuse teatud sõltuvus välistest tingimustest – temperatuur ja veeauru partsiaalrõhk ümbritsevas keskkonnas (õhus). Seda seost kujutatakse harilikult isotermidena: $u = \mathrm{f}(\varphi)$, juhul kui $t = \mathrm{const}$,

kus u – kütuse tasakaaluniiskus, mis tekib difusiooniprotsesside tulemusel materjali kauaaegsel hoidmisel konstantse suhtelise niiskusega keskkonnas ja on seotud niiskusesisaldusega W järgmiselt:

$$W = \frac{u}{1+u} \cdot 100 \tag{1.6}$$

φ – õhu suhteline niiskus ehk veeauru faktilise partsiaalrõhu suhtena küllastusrõhku antud temperatuuril:

$$\varphi = \frac{p_{\mathrm{H_2O}}}{p^{K}_{\mathrm{H_2O}}} \tag{1.7}$$

Mugava näitajana, võrdlemaks erinevate kütuste võimet adsorbeerida niiskust ümbritsevast õhust, see tähendab hügroskoopsust, kasutatakse tasakaaluniiskust, mis vastab standardsetele laboratoorsetele tingimustele: temperatuur 20 °C ja õhu suhteline niiskus 60%. Niiskust, mis sisaldub kütuses sellistes tingimustes, nimetatakse tasakaaluniiskuseks.

1.6.3. Kapillaarniiskus

Kaevandatavate kütuste poorne struktuur koosneb keerukast pragude, kanalite, tühimike süsteemist, milles kõik omavad erinevaid mõõtmeid – mõnest nanomeetrist kuni millimeetri osadeni. Lihtsuse mõttes nimetatakse kõiki neid õõnsusi poorideks. Küllaltki väikesed poorid

võivad täituda veega nn kapillaarse kondensatsiooni tagajärjel. Kapillaarse kondensatsiooni põhjuseks on auru alandatud tasakaalurõhk vedeliku kõverpinnalisel tasapinnal – nähtus, mis on tuntud termodünaamikast.

1.7. Kütuse mineraalosa ja tuhk

Kütuse mineraal- ehk mitteorgaaniliseks osaks nimetatakse kütuses sisalduvat algainet, milles koldeprotsessis tekivad tuhk ja räbu. Mineraalosa mõiste on teataval määral tinglik, kuna mineraalosa võib kütuses esineda iseseisvate väliste lisanditena (erinevate mineraalidena) nn *välimise mineraalosana*, aga ka kuuluda *sisemise mineraalosana* orgaanilis-mineraalsete ainete kompleksi. Sisemine mineraalosa ei ületa harilikult 2…5% kütuse massist ja on küllaltki ühtlaselt jaotunud kogu kütuse orgaanilises osas. Kütuse põlemisel aga moodustab hästi peeneid tuha fraktsioone. Välimine mineraalosa koosneb harilikult mineraalidest, mis on iseloomulikud antud kütuse basseini geoloogilistele kivimitele ning sisaldavad üldjuhul suuri kivimite tükke. Kütuse mineraalosa iseloomustatakse selle keemilise ja mineraloogilise koostise kaudu. Kütuses olevad mineraalid jagatakse harilikult alljärgnevalt.

Kivisütes on põhilisteks mineraalideks savimineraalid, nagu kaoliniit, illiit ja montmorilloniit. Silikaatsetest mineraalidest esineb tahketes kütustes kvarts, biotiit ja ortoklass. Karbonaatsetest mineraalidest on kütustes levinumad kaltsiit, magnesiit ja dolomiit. Peaaegu kõik kütused sisaldavad sulfiidseid mineraale püriidina või markasiidina. Püriit ja markasiit omavad ühesugust keemilist valemit, kuid erinevad kristallvõre struktuuri poolest. Rauda sisaldavaid mineraale, peale püriidi ja markasiidi, esineb kütustes harva. Kloor esineb kütustes haliidina ja sülviniinina. Leidub ka kütuseid, kus kloor on seotud kütuse orgaanilise ainega. Pikka aega on teadlaste huviorbiidis olnud põlevkivi, mille eripäraks on kõrge kloorisisaldus. Kloor on põlevkivis seotud orgaanilise osaga (keskmiselt 0,75%), mitte aga väliste mineraalidega.

Analoogiliselt tahkete kütustega jagatakse ka **vedelkütuste** mineraalosa sisemiseks ja välimiseks. Naftas olevad mineraalsed lisandid on peamiselt esindatud eritüübiliste komplekssete orgaaniliste ühenditena ja moodustavad nn sisemise mineraalosa. Välimine mineraalosa koosneb mineraalsetest komponentidest, mis satuvad vedelkütusesse ümbritsevatest mineraalidest nafta puurimisel ja transpordil. Nafta töötlemise lõpp-produkti masuudi puhul kanduvad mineraalsed lisandid otse sinna üle ning lisanduvad veel ka komponendid, mis on seotud rafineerimisprotsessiga (põhiliselt leelismetallide ühendid), aga ka korrosiooniproduktid torustikest ja reservuaaridest. Nafta (masuudi) mineraalosa on keeruka keemilis-mineraloogilise koostisega, milles on määratud vähemalt 20 keemilist elementi. Nafta tuhasisaldus, sõltuvalt leiukohast, võib kõikuda suurtes piirides – tuhandikest kuni 2%-ni. Nafta töötlemisel läheb põhiline osa mineraalidest masuuti, välja arvatud lenduvad komponendid. Seepärast on mineraalsete osiste kontsentratsioon masuudis suhteliselt suurem kui toornaftas. Kuna ka põhiline osa väävliühenditest on koondunud rasketesse fraktsioonidesse, siis rikastub masuut nafta töötlemise protsessis oluliselt väävliga.

Tahkete fossiilsete kütuste (kivisöe, pruunsöe, põlevkivi, ligniitide jne) tuhasuse määramine toimub ISO 1171, DIN 51 719 alusel muhvelahjus, mis peab võimaldama ühtlase temperatuuriga piirkonna – 815 ± 10 °C. Katsetatav kütuseproov peenestatakse ja kuivatatakse eelnevalt 105 °C juures. Portselanist tuhastamistiigel asetatakse külma ahju. Ahi köetakse temperatuurini 815 ± 10 °C igale kütusele ettenähtud režiimi järgi ning jäetakse lõpuks sellele temperatuurile vähemalt 60 minutiks. Pärast kuumutamist võetakse tiigel ahjust, jahutatakse ruumis 5 minutit ja asetatakse eksikaatorisse. Jahtunud tiigel kaalutakse ja asetatakse uuesti ahju 815 ± 10 °C juurde. Seda korratakse umbes 15-minutiliste perioodidega, kuni tuha kaalu erinevus ei ületa 1 mg.

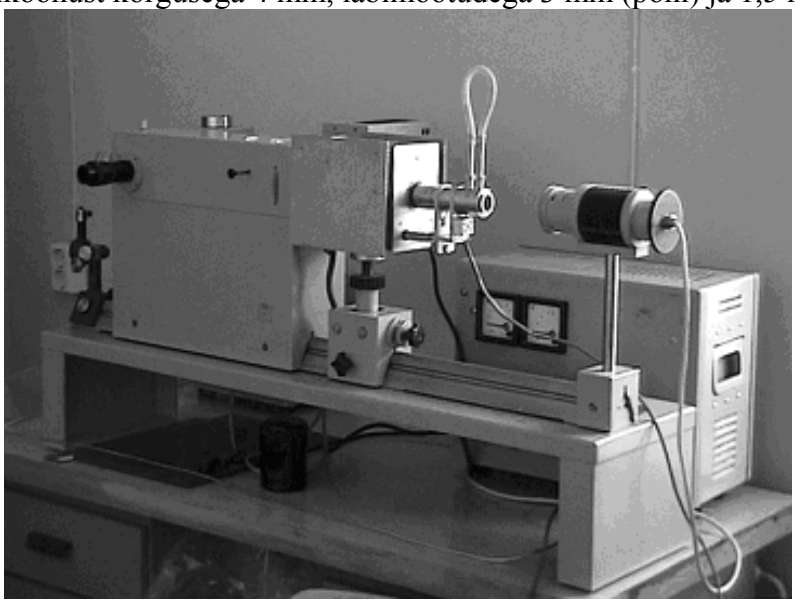
Tahkete biokütuste tuhasust määratakse temperatuuril 550 ± 10 °C.

1.7.1. Tuha sulamiskarakteristikud

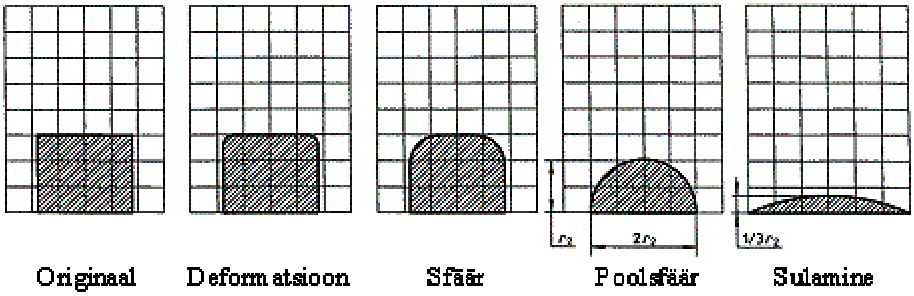
Tuha sulamiskarakteristikute määramine toimub kõrgetemperatuurilises elektriahjus vastavate standardite (ISO 540, GOST 2057-82, ASTM D 1857) alusel. Meetodi olemus seisneb tuhast proovikeha kuumutamises kindlaks määratud keskkonnas (oksüdeeriv või taandav) ja proovikeha kuju iseloomulikele muutustele vastavate temperatuuride fikseerimises. Tuhast proovikehade jälgimisel kasutatakse kas otsest visuaalset või mikroskoopilis-fotograafilist meetodit. Proovi tuhastatakse, peenestatakse ahhaatuhmris ja segatakse sideaine vesilahusega. Vastava vormi ning pressi abil valmistatakse tuhast proovikehad.

Tuhast proovikehadena võib kasutada

- kuni 19 mm kõrgusega kolmekülgset tuhapüramiidi (praktikas kasutatav kõrgus 13 mm, küljepikkus 6 mm);
- tuhakuupi küljepikkusega 3...7 mm;
- tuhasilindrit kõrguse ja läbimõõduga 3...9 mm, läbimõõt on võrdne kõrgusega;
- tuhast tüvikoonust kõrgusega 4 mm, läbimõõtudega 3 mm (põhi) ja 1,5 mm (tipp).



Joonis 1.4. Kõrgetemperatuuriline mikroskoop MHO2 TTÜ STI-s



Joonis 1.5. **Iseloomulikud silindri- või kuubikujulise katsekeha kuju muutused sulamiskarakteristiku määramisel**

Tuha sulamist iseloomustavad järgmised temperatuurid:

- deformatsioonitemperatuur (deformatsiooni alguse temperatuur – täheldatakse esimesi märke proovi sulamisest ning määratakse proovikeha ülemise osa muutumisest, põhiliselt äärte ümardumisest või proovikeha paisumisest), rahvusvaheline tähis DT;
- sfääritemperatuur (proovikeha ülemine osa muutub kerakujuliseks), ST;
- poolsfääri temperatuur (proovikeha on saavutanud poolkera kuju, kõrgus moodustab ½ proovikeha esialgsest läbimõõdust), HT;
- sulamistemperatuur (temperatuur, mil moodustub sula tuhamass), FT.

Tahkete biokütuste sulamiskarakteristikute määramine CEN/TS 15290 alusel erineb mõneti fossiilsete kütuste sulamiskarakteristikute määramisest.

1.8. Kütuse lendosised ja koks

Tahkekütuse kuumutamisel toimub kütuse termiline lagunemine (laguneb kütuse orgaaniline osa), mille tulemusena eralduvad gaasilised produktid – *kütuse lendosised*. Lendosiste hulk sõltub suuresti kütuse vanusest, vähenedes selle suurenemisega. Seega on kõige väiksema lendosiste sisaldusega kütus antratsiit, suurima lendosiste sisaldusega kütused aga puit, turvas, aga ka eesti põlevkivi. Kütuste lendosiste iseloomustus on toodud tabelis 1.5.

Kütuse lendosiste sisaldus määratakse ISO 562, GOST 6382, ASTM D 3175 alusel. Selleks kuumutatakse tahke kütuse proovi temperatuuril 850 ± 10 °C (pruunsüte puhul), 900 ± 10 °C (kivisüte, antratsiitide, koksi ja põlevkivi puhul) kinnises tiiglis 7 minuti kestel. Kütuse termilisest lagunemisest tekkinud massikadu (ümberarvutatuna põlevainele) loetakse tinglikult kütuse lendosiste sisalduseks. ASTM D 3175 järgi peab temperatuur olema kõrgem kui 950 ± 20 °C, kuumutusaeg aga sama (7 minutit), kõrgem temperatuur on ilmselt tingitud sellest, et tegelikult jätkub kütuse orgaanilise osa lagunemine mõningal määral ka kõrgematel temperatuuridel kui 850…900 °C.

Tabel 1.5

Lendosiste sisaldus ja termilise lagunemise algus

Kütus	Lendosiste sisaldus %	Termilise lagunemise algtemperatuur °C
Puit	**80...85**	**150...160**
Turvas	**70...80**	**100...110**
Pruunsüsi	**40...60**	**130...170**
Kivisüsi	**9...60**	**170...390**
Antratsiit	**2...9**	**380...400**
Põlevkivi	**80...90**	**250**

Lendosised eralduvad põhiliselt CO_2, CO, H_2, metaani (CH_4) ja teiste süsivesinikena. Lendosiste hulgas võib vähesel määral olla ka väävelvesinikku ja ka teisi väävliühendeid.

Lendosiste eraldumisel järelejäänud tahke mass on *koks*. Koks koosneb põhiliselt süsinikust.

1.9. Kütuse küttevääртus

Kütuse küttevääртus on soojushulk, mis eraldub 1 kg tahke- ja vedelkütuse või normaalkuupmeetri gaaskütuse täielikul põlemisel.

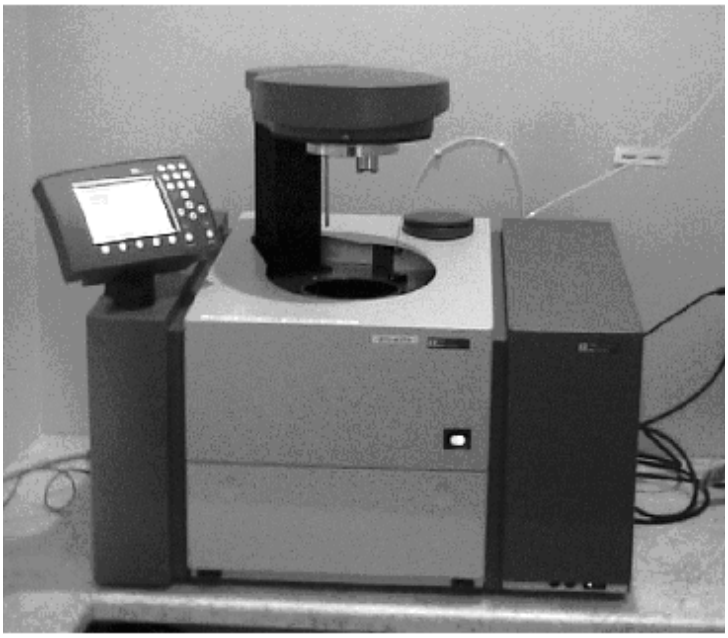
Küttevääртuse laboratoorsel määramisel mõõdetakse soojushulk, mis vabaneb kütuse põletamisel kalorimeetrilises pommis. Tahke- ja vedelkütuste küttevääртus määratakse vastavalt standarditele ISO 1928, GOST 147-95, ASTM D 4868.

Kui põlemisel tekkiv veeaur kondenseerub ja vabastab ka kondenseerumissoojuse, siis eralduv soojushulk on *ülemine küttevääртus* $Q_{ü}$ MJ/kg. Kui aga põlemisel tekkiv veeaur ei kondenseeru, siis eralduv soojushulk on väiksem ja seda nimetatakse *alumiseks küttevääртuseks* Q_a:

$$Q_a = Q_{ü} - G_{\mathrm{H_2O}} \cdot r, \tag{1.8}$$

kus $G_{\mathrm{H_2O}}$ on ühes kilogrammis kütuses oleva vesiniku põlemisest ja niiskuse aurustumisest tekkiva veeauru mass kg ja r on aurumissoojus (r = 2,44 MJ/kg, 25 ^{o}C).

$$Q_a = Q_{ü} - 0{,}0244(9\,\mathrm{H}^t + W^t) \tag{1.9}$$



Joonis 1.6. Kalorimeeter IKA 5000 tahke- ja vedelkütuse küttevääртuse määramiseks TTÜ STI-s

Praktikas tuleb kasutada *alumist küttevääртust*, kui põlemisgaas lahkub kondensatsioonikatlast veeauru kondenseerumistemperatuurist *kõrgemal* temperatuuril, kateldes, kus põlemisgaas lahkub katlast kondenseerumistemperatuurist *madalamal* temperatuuril, aga *ülemist küttevääртust*.

Küttevääртus nagu elementaarkoostiski võib olla antud tarbimisaine, kuivaine ja põlevaine kohta.

Praktikas on levinud iga konkreetse kütuse kohta katseliselt määratud küttevääртused ehk küttevääртused kalorimeetrilises pommis.

1.10. Tingkütus, söe ja õli ekvivalendid

Kütuste küttevääртused on suuresti erinevad. Selleks et võrrelda kütusekulu, sõltumata kütuse liigist, kasutatakse tingkütuse mõistet.

Tingkütuse all mõeldakse kütust, mille ainsaks tunnussuuruseks on tema küttevääртus 29,31 MJ/kg (ajalooliselt 7000 kcal/kg).

Kütuse tegeliku kulu ümberarvutamiseks tingkütuse kuluks kasutatakse valemit

$$B_{ting} = B\frac{Q_a^t}{29,31} \tag{1.10}$$

kus B – kütuse tegelik kulu kg,
B_{ting} – tingkütuse kulu kg,
Q_a^t – kütuse tarbimisaine alumine küttevääртus MJ/kg.

Rahvusvahelistel kütuseturgudel on kasutusel mõisted söe ja õli ekvivalent, mis tuuakse tonni söe või kütteõli kohta.

Söe ekvivalent (se) 1 t_{se} = 7 Gcal = 29,31 GJ = 8,15 MWh = 0,722 $t_{õe}$

Õli ekvivalent (õe) 1 $t_{õe}$ = 40,61 GJ = 11,28 MWh = 1,38 t_{se}