

## UVOLŇOVÁNÍ PLYNŮ PŘI STANOVENÍ CHARAKTERISTICKÝCH TEPLOT TAVITELNOSTI POPELE BIOMASY

PETR BURYAN

Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha  
buryanp@vscht.cz

Došlo 27.7.15, přijato 16.10.15.

Klíčová slova: charakteristické teploty tavitelnosti popela, biomasa, uhličitán, oxid uhličitý

### Úvod

S rozvojem energetického využívání biopaliv rostlinného původu se začaly velmi negativně uplatňovat problémy spojené se spékáním popelů těchto materiálů v ohništích. Neméně významný je tento problém i v případech spoluspalování biopaliv a uhlí různé provenience, kdy se vytváří v ohništích inkrusty, které mohou dosahovat i několik desítek centimetrů (obr. 1). Spoluspalování biopaliv, resp. i alternativních paliv zahrnujících ve svém složení různé odpadní biomateriály v energetice přináší i další negativní problémy spojené s obalováním povrchů odsiřovacích komponent spalín, zejména vápenců a dolomitů<sup>1–3</sup>, což je spojeno s nárůstem spotřeby odsiřovacích prostředků, s nárůstem nákladů na odsíření, včetně nárůstu hmotnosti vedlejších energetických produktů. Tento problém je o to aktuálnější vzhledem k tomu, že dle nových pravidel EU od 1. 1. 2016 platí nový emisní limit pro  $\text{SO}_2$  – 200 mg  $\text{SO}_2/\text{m}^3$  spalín.

Je zřejmé, že tyto problémy jsou spojeny s nízkými charakteristickými teplotami tavitelnosti popela (TTP) biopaliv, které jsou definovány jako teploty, při kterých dochází k fyzikálně-chemickým změnám ve struktuře popela. V současnosti jsou určovány prostřednictvím defino-



Obr. 1. Inkrustr ze spoluspalování hnědého uhlí a dřevní štěpky

vané úrovně deformace zkušebních tělísek<sup>4</sup>. Charakteristické TTP v oblasti energetického využití pevných paliv jsou čtyři – teplota sintrace  $t_s$ , měknutí  $t_a$ , tání  $t_b$  a tečení  $t_c$ .

Samotná metodika jejich určení je založena na žíhání vzorku paliva s cílem získání popela, vytvoření zkušebního tělíška ze získaného popela a následného vizuálního sledování tohoto tělíška během ohřevu. Vlastní stupně jejich deformace potom určují jednotlivé charakteristické TTP. V postupu, který byl vyvinut pro tuhá fosilní paliva<sup>4–8</sup>, hraje významnou roli fáze přípravy popela. Protože během žíhání popela může docházet k chemickým proměnám popelovin, může již samotný proces získání popela významně ovlivnit výsledky stanovení TTP.

Tento článek doplňuje poznatky o normovaných postupech stanovení TTP popela biomasy<sup>4</sup> aplikovaných v současnosti.

### Současné metodické přístupy

Jak bylo podrobně diskutováno v cit.<sup>4</sup> do roku 2006 pro určování TTP biomas spalovaných v různých energetických zařízeních byly běžně aplikovány metodiky pro tuhá fosilní paliva<sup>5–8</sup>, protože jiný usazení postup neexistoval.

Problematiku určování charakteristických TTP biomasy začala determinovat Evropské komise pro normalizaci (CEN) v dokumentu<sup>9</sup>, který v ČR jako statut předběžné české státní normy začal být využíván v roce 2007 (cit.<sup>10</sup>).

Při procesu získávání popela definují metodiky cílené na biopaliva požadavek při přípravě popela na aplikaci maximální teploty žíhání na 550 °C. Tepelným zdrojem energie při žíhání biopaliva je i samotné jeho hoření, což by mohlo způsobit lokální navýšení teploty. Pro omezení tohoto procesu je předepsán ohřev stupňovitý, resp. s malým tepelným gradientem. Pokud by při přípravě popela došlo k překročení požadovaných maximálních teplot pro biomasu, mohly by ve struktuře popela proběhnout změny spojené se sintrací. Takovýto popel je pak pro potřeby dalších stanovení charakteristických TTP biomasy znehodnocen. Přes tato opatření, včetně drcení zrn popela pod 0,075 mm mnohé popely při určování charakteristických TTP vykazují vývoj nežádoucích plynů, které bortí z nich velmi pracně připravované hranolky.

Proces sledování těchto tělísek spojený se změnami jejich relativních rozměrů, včetně popis přístrojů pro tato sledování je normami definován poměrně stručně. Norma<sup>6</sup> definuje pro sledování optický přístroj, který umožňuje pozorovat profil zkušebního vzorku během stanovení; přičemž relativní rozměry profilu mohou být vhodně doplněny nitkovým křížem. Použití kamery se doporučuje a je volitelné.

K optickému nebo optoelektrickému vyhodnocování pohledové plochy tělíška však nejsou popely z biomasy výhodné, protože při jejich zahřívání nedochází primárně ke smrštění, ale často k nadouvání. Tvorba bublin působí vždy zvětšení pohledové plochy, tělíška se často naklání,

někdy i převracení. Zejména v případech, kdy se bubliny tvoří u základové hrany tělíska. Na uvolňování plynů spojených s tvorbou bublin normy neupozorňují, resp. ani nepopisují jejich zdroj.

## Experimentální část

### Sledované suroviny

Studium procesů vzniku plynů při sledování TTP popele biomasy bylo zaměřeno na typickou dřevní štěpku využívanou v elektrárnách ČEZ. Z mnoha dosažených výsledků jsou zde prezentována data týkající se základních parametrů dřevní štěpky (tab. I) a složení vzorků popelů dřevní štěpky získaných cíleně spálením při 500 a 600 °C (gradient ohřevu 5 °C/min) za přítomnosti vzduchu prostřednictvím XRF metody (tab. II).

Tabulka I  
Parametry dřevní štěpky

Parametr	[hm.%]
W <sup>r</sup> <sup>a</sup>	46,11
A <sup>r</sup> <sup>b</sup>	2,55
Prvek	
C <sup>r</sup>	26,31
H <sup>r</sup>	3,09
N <sup>r</sup>	0,24
S <sup>r</sup>	0,05

<sup>a</sup> W – voda, <sup>b</sup> A – popel

Tabulka II  
Složení popelů dřevní štěpky (hm.%)

Oxid/teplota	500 °C	600 °C	Oxid/teplota	500 °C	600 °C
Na <sub>2</sub> O	0,63	0,58	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,01
MgO	3,98	4,16	MnO	1,91	2,47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,26	7,60	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,70	3,66
SiO <sub>2</sub>	32,32	39,47	CuO	0,02	0,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,05	3,49	ZnO	0,15	0,14
SO <sub>3</sub>	8,13	2,27	Rb <sub>2</sub> O	0,02	0,02
Cl	0,12	0,53	SrO	0,09	0,07
K <sub>2</sub> O	6,98	9,33	ZrO <sub>2</sub>	0,02	0,03
CaO	30,75	25,69	BaO	0,22	0,24
TiO <sub>2</sub>	0,64	0,67	NiO	0,02	0,01

### Sériové zapojení termogravimetrie a hmotnostní spektrometrie

Vývoj plynů ze zahřívání popelů dřevní štěpky v oblasti teplot 20 až 1050 °C byl sledován na přístroji Setaram Setsys Evolution 1700. Navážka popelů činila 30 mg, rychlost ohřevu byla 10 °C/min, průtok vzduchu byl 20 ml min<sup>-1</sup>.

Zaznamenaný vývoj oxidu uhličitého a vody (vývoj oxidu uhelnatého nebyl prokázán) je uveden na obr. 1 a 2.

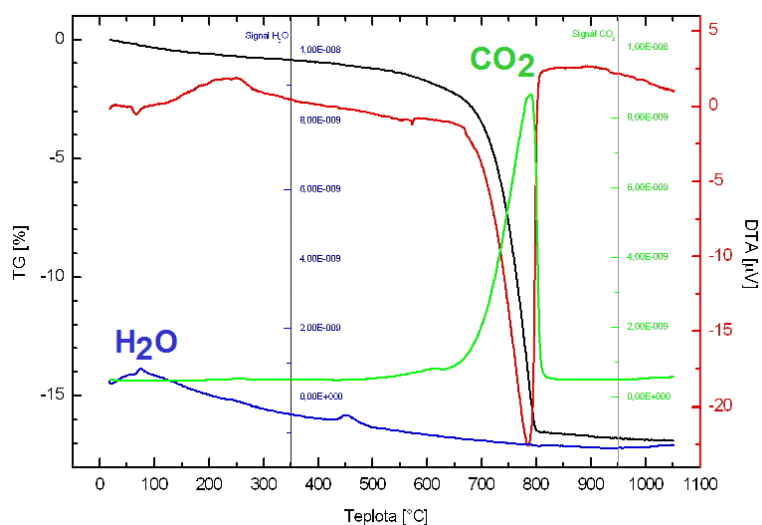
Ze získaných poznatků je hlavní zjištění, že nejvýznamnější plynnou komponentou je oxid uhličitý. Tzn., že uhlík vázaný v organické části dřevní štěpky vytváří při jejím spalování za sledovaných teplot uhličitany. Tyto při zahřevu podléhají kalcinaci a vytvářející se CO<sub>2</sub> způsobuje již zmíněné problémy spojené s určováním charakteristických TTP.

Jak dokumentují obr. 1 a 2 z popele získaného z dřevní štěpky při 500 °C se oxid uhličitý počal vyvíjet při cca 600 °C s maximem při cca 780 °C. Z popele získaného z dřevní štěpky při 600 °C se oxid uhličitý počal vyvíjet již při cca 400 °C, přičemž maxima byla zjištěna dvě. První bylo při cca 550 °C, druhé při cca 780 °C.

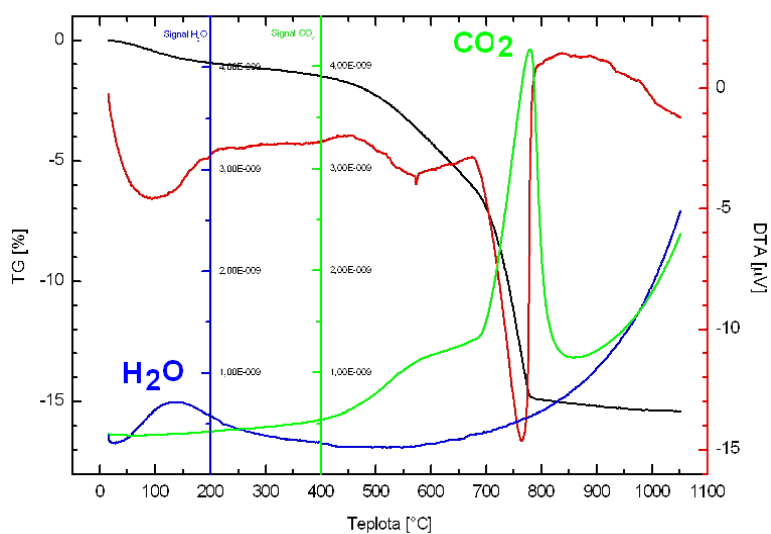
Vývoj CO<sub>2</sub> z popele získaného při 500 °C ustal asi při 820 °C, z popele získaného při 600 °C jeho vývoj vzrůstal i za teplot vyšších než 850 °C.

Z pohledu hodnocení rozkladů uhličitánů lze zde uvést tab. III uvádějící vybraná data Kerra a Kulpa<sup>12</sup>, kteří metodou DTA určovali teplotu počátku jejich rozkladu  $t_1$  a teplotu, při níž probíhá endotermní maximum  $t_2$ .

Druhou identifikovanou plynnou komponentou uvolňující se ze zahřívání popelů dřevní štěpky za sledovaných termodynamických podmínek byla voda. Ta se z popele získaného při 500 °C nejvíce uvolňovala za teplot nižších než 100 °C, na rozdíl od popele získaného při 600 °C, kde její uvolňující se množství vzrůstalo za teplot vyšších než cca 600 °C. Její přítomnost ve sledovaných popelech lze ale spíše přisoudit hydratačním reakcím komponent popele se vzdušnou vlhkostí.



Obr. 2. TG-MS analýza popele dřevní štěpky získaného při 500 °C



Obr. 3. TG-MS analýza popele dřevní štěpky získaného při 600 °C

Tabulka III  
Termické chování uhličitánů

Minerál	Počátek rozkladu [°C]	Endotermní maximum [°C]
Siderit $\text{FeCO}_3$	500	575
Magnezit $\text{MgCO}_3$	540	700
Dolomit ( $\text{CaCO}_3, \text{MgCO}_3$ )	750	800
Kalcit ( $\text{CaCO}_3$ )	850	975

Obecně lze ze zjištěných dat dovodit, že uhlík biomasy při hoření za námi sledovaných teplot nepřechází plně na oxid uhličitý, ale část přechází na uhličitany.

Za důležité zjištění je nutné považovat i to, že klasickými analytickými postupy pro elementární analýzu používanými spalování a stanovení oxidu uhličitého ve spalínách<sup>13–15</sup> nelze určovat nedopal v produktech spalování biomasy za teplot nižších než počátky kalcinace. Při těchto postupech dochází ke zkreslování dat týkajících se stanoveného uhlíku. Proto je vhodné při hodnocení nedopalu aplikovat i postup<sup>16,17</sup> zacílený na stanovení oxidu uhličitého z uhličitánů používaný při rozbořech tuhých paliv a produktů jejich spalování.

Při hodnocení energetického obsahu hořlaviny biomasy, resp. energetické účinnosti jejich spalování je nezbytné mít taktéž na paměti teplotu jejího spalování, resp. energii potřebnou pro kalcinaci uhličitánů v hodnoceném procesu a uplatňující se termodynamické podmínky.

## Závěr

Aplikace norem původně vyvinutých ke stanovení charakteristických termických teplot uhelných popelů v oblasti popelů biomasy naráží na problémy spojené s uvolňováním plynů ze zkušebních tělísek připravených usančnými postupy z popelů biomasy.

Sériovým zapojením plynového chromatografu a hmotnostního spektrometru bylo prokázáno, že z popele dřevní štěpky získaného při 500 a 600 °C se uvolňuje oxid uhličitý z uhličitánů vznikajících při jejím spalování. Bude proto nezbytné se tímto problémem v oblasti normotvorných postupů TTP dále podrobně zabývat, resp. tyto postupy upravit.

## LITERATURA

1. Buryan P.: Chem. Listy 108, 1162 (2014).
2. Buryan P.: Chem. Listy 109, 635 (2015).
3. Buryan P., Vejvoda J., Krátký J., Veverka L.: Ceramic – Silikaty 54, 85 (2010).
4. Horák J., Branc M., Straka F., Buryan P., Kubesa P., Hopan F., Krpec K., Mikulová Z.: Chem. Listy 107, 502 (2013).

5. ČSN 44 1359: *Tuhá paliv, Metody zkoušení – Stanovení tavitelnosti popela.*
6. ČSN ISO 540: *Tuhá paliva, Stanovení tavitelnosti popela – Vysokoteplotní metoda s trubicí.*
7. ASTM D 1857-87: *Standard Test Method for Fusibility of Coal and Coke Ash.*
8. DIN 51730: *Testing of Solid Fuels, Determination of Fusibility of Fuel Ash.*
9. DD CEN/TS 15370-1: *Solid biofuels. Method for the determination of ash meeting behaviour. Characteristic temperatures Method.*
10. ČSN P CEN/TS 15370-1: *Tuhá biopaliva, Metoda pro stanovení teploty tání popela, Část 1: metoda stanovení charakteristických teplot.*
11. ČSN P CEN/TS 15404: *Tuhá alternativní paliva, Metody pro stanovení teploty tání popela stanovením charakteristických teplot.*
12. Kerr P. F., Kulp J. L.: Am. Mineral. 33, 411 (1948).
13. ČSN ISO 625 *Liebigova metoda.*
14. ČSN ISO 609 *Vysokoteplotní spalovací metoda.*
15. ČSN EN 15104 *Stanovení elementárního složení tuhých paliv.*
16. ČSN 441355 *Stanovení uhlíku a vodíku z nedopalu.*
17. ČSN ISO 925: *Tuhá paliva, Metoda stanovení oxidu uhličitého z uhličitánů.*

**P. Buryan** (Department of Gas, Coke and Air Protection, University of Chemistry and Technology, Prague): **Release of Gases during the Measurement of Characteristic Temperatures of Biomass Ash Fusibility**

The work deals with the undesirable influence of carbon dioxide on the determination of a characteristic temperature of the biomass ash. Our laboratory research proved that values of characteristic temperatures of the wood chip ash measured by standard prescribed process are often not correct. This is caused by the fact that measurement process requires heating of the ash which leads to a strong release of carbon dioxide which in effect influences negatively the measurement accuracy. We show that this negative effect is caused by the calcination of carbonates present in the ash during the heating of monitored bodies that is prescribed by the measurement procedures.