

STUDIUM METOD PRO STANOVENÍ VLHKOSTI V BIOMASE A NEDOPALU V JEJÍM POPELU

Josef Farták, Ivo Jiříček

VŠCHT Praha, Ústav energetiky, Technická 3, 166 28 Praha 6

e-mail: fartakj@vscht.cz

Článek se zabývá vlastnostmi slámy jako paliva pro teplárenské účely a stanovení nedopalu v popelu po jejím energetickém využití. Nedopal ze vzorků popelů z teplárenských provozů byl zkoumán pomocí termogravimetrické analýzy za využití Boudouardovy reakce. Tato endotermická reakce nevyžaduje předchozí kyselou loužení vzorku pro odstranění uhličitánů. Stanovení nedopalu touto metodou bez úpravy metodiky není příliš univerzální. Reakce neproběhla u vzorku s vyšším obsahem draslíku, a to kvůli spékání vzorku a tvorbě skelných nánosů za vyšších teplot. Pro rychlé stanovení vlhkosti v palivu ze slámy pomocí FTIR spektrometru byla sestavena kalibrační křivka. Získané výsledky ukázaly dostatečnou přesnost a byly porovnány s normovanou metodou stanovení vlhkosti paliva v sušárně při 105 °C.

Klíčová slova: biomasa, sláma, obsah vody, nedopal, termogravimetrie, ATR – FTIR.

Došlo 27. 5. 2015, přijato 22. 6. 2015

1. Úvod

Dnešní společnost se musí vypořádat s otázkou energetické bezpečnosti a udržitelnosti. Jedním ze způsobů, podporovaného Evropskou unií, je obnovitelná energie, která v posledních letech neustále roste. Biomasa, jako je sláma, trávy a dřeviny, se používá v různých formách pro výrobu energie. Ztráta žiháním (LOI) sloužila dlouho jako standardní metoda pro stanovení nespáleného uhlíku. Metoda spočívá v dokonalém spálení analytického vzorku o známé vlhkosti ve spalovací peci za vysoké teploty (550 °C) po dobu několik hodin. Ztráta žiháním popelů je dána především obsahem spalitelných látek, neboli nedopalem původního materiálu. Velikost tohoto podílu organických látek je ovlivněna především technologií spalování, typem kotlů, nepřipraveností nebo nedokonalou pozorností obsluhy apod. Výskyt vyšší ztráty žiháním (nad 7 hm. %) může být způsoben i neregulovaným nebo příliš vysokým tahem spalin komínem, kdy do odlučovače popílku odchází i podstatná část spalovaných pilin nebo slámy. Takový způsob spalování je mimo to i velmi neekonomický a má negativní vliv na provoz zařízení (zanášení kotle, vyšší spotřeba paliva, atp.) [1]. Fan a Brown [2] během svého výzkumu zjistili, že LOI silně přeceňuje množství nespáleného uhlíku pro popely s významným množstvím těkavých organických sloučenin (VOC). Naším cílem je prozkoumat použití TGA metod pro přesnější stanovení nespáleného uhlíku s použitím Boudouardovy reakce [3]. Dalším cílem práce bylo provést analýzu obsahu vody ve vzorcích paliva za použití ATR - FTIR spektroskopie a prozkoumat možnosti využití této metody pro rychlé stanovení vlhkosti v biomase. Tyto výsledky byly porovnány s normovanou metodou (ČSN EN 14774-1) sušení vzorku v sušárně při 105 °C do konstantní hmotnosti. Stanovení obsahu vlhkosti sušením vzorku v sušárně je v současné době uznávanou metodou pro tuhá biopaliva v Evropě. Tato metoda je dobře zavedená a nevyžaduje sofistikované laboratorní

vybavení. Nicméně termin obsah vlhkosti při použití s biomasou může být zavádějící, protože nezpracovaná biomasa může obsahovat různá množství těkavých sloučenin, které se mohou při stanovení obsahu vlhkosti v sušárně vypařit. [4, 5]

2. Experimentální část

V rámci experimentální části byly analyzovány průmyslové vzorky slámy, travního sena a z nich získané popely. Seznam vzorků je uveden v tabulce 1. Stanoveny byly fyzikálně-chemické vlastnosti, obsah vody a výhřevnost. Dále byla provedena termická analýza popelů s využitím Boudouardovy reakce [2] pro stanovení nedopalu. Pro termogravimetrickou analýzu byl vzorek umlet na velikost částic < 250 μm. Následovně byla provedena analýza pomocí ATR - FTIR spektroskopu a díky této metodě se sestavila kalibrační křivka pro stanovení obsahu vody ve vzorcích paliva. V neposlední řadě byla provedena elementární analýza vzorků. Pro elementární analýzu byl vzorek vysušen a dále také umlet na velikost částic < 250 μm.

Tab. 1 Přehled analyzovaných vzorků

Vzorek označení	Druh paliva	Původ vzorku
S1	pšeničná	teplárna Žlutice
S2	sláma	teplárna Planá
S3	řepková sláma	teplárna Bechyně
H1	travní seno	
Ash1	popílek	teplárna Žlutice
Ash2	ložový popel	teplárna Bechyně

2.1. Laboratorní aparatura

Měření bylo provedeno na horizontálních termováhách SDT Q600, TA Instruments, umožňujících simultánní DSC-TGA analýzu. Bylo měřeno v různých atmosférách (helium, oxid uhličitý, vzduch). Dále bylo sledováno, při jaké teplotě a v jakém množství dochází k hmotnostnímu úbytku ve vzorku. Pro stanovení vlhkosti v palivu byl využit FTIR spektrometr Nicoletis10, Thermo Fisher Scientific s využitím ATR nástavce. Elementární analýza minoritních prvků byla provedena pomocí přístroje NITON XL3t, což je ruční rentgenově fluorescenční analyzátor pro nedestruktivní elementární analýzu prvků od Mg v periodické tabulce dál. Elementární složení vzorků (C, H, N, S) byla provedena na přístroji Elementar Vario El III v laboratoři organické elementární analýzy.

3. Výsledky a diskuse

3.1. Stanovení elementárního složení

Obsahem prvků C, H, N, S při elementární analýze se jednotlivé vzorky pšeničné slámy a řepkové slámy od sebe neliší, jak můžeme vidět v tabulce 2. Odlišoval se pouze vzorek travního sena, a to vyšším obsahem dusíku a nižším obsahem uhlíku. Rozdíl nastává až u minoritních prvků jako K, P, Si, Cl, Ca. Prvky, které v tabulce nemají uvedenou naměřenou hodnotu, byly pod mezí detekce analyzátoru, která je 50 ppm (jedná se především o síru).

Tab. 2 Výsledky elementární analýzy C, H, N, S

Vzorek	N [hm. %]	C [hm. %]	S [hm. %]	H [hm. %]
S1	0,56	41,85	-	6,2
S2	0,52	41,9	-	6,11
S3	-	43,71	-	6,15
H1	1,27	40,92	-	5,97
Ash1	-	33,04	-	0,77
Ash2	-	16,16	0,82	0,97

3.2. Složení minoritních prvků

Pro kvantitativní stanovení dalších prvků ve vzorcích byla provedena analýza pomocí XRF analyzátoru. Tato metoda se hodí především pro rychlý screening, který určí, jaké prvky vzorek obsahuje. Pro přesnější kvantitativní stanovení by musela být provedena vhodná kalibrace. Z tabulky 3 je patrné, že obsah jednotlivých prvků se ve vzorcích značně liší.

3.3. Stanovení vlhkosti

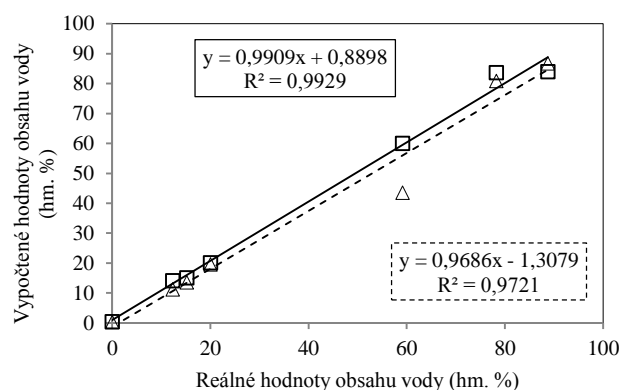
Při rychlém stanovení obsahu vody bylo potvrzeno, že není vhodný silný zdroj tepla jako např. infra lampa, jelikož může u měřeného vzorku docházet k přílišnému ohřevu a tudíž k uvolnění prchavé hořlaviny. Podařilo se nám sestavit kalibrační křivku pro rychlé stanovení obsahu vody pomocí ATR – FTIR spektrometru o rovnici $y = 0,9909x + 0,8898$.

$= 0,9909x + 0,8898$. Tyto výsledky byly porovnány s normovanou metodou sušení vzorku v sušárně při 105 °C do konstantní hmotnosti.

Tab. 3 Výsledky analýzy pomocí XRF

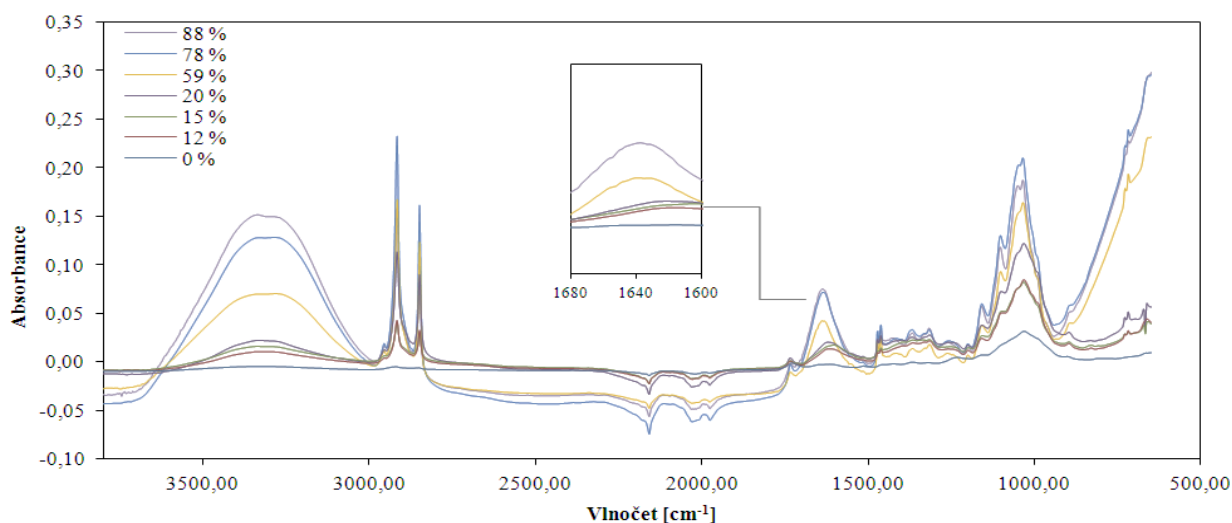
Vzorek	Ca [hm. %]	K [hm. %]	P [hm. %]	Si [hm. %]	Cl [hm. %]
osení	1,27	4,68	1,54	0,07	0,73
S1	1,24	1,47	0,54	7,44	0,27
S2	0,58	4,27	-	7,19	1,15
S3	0,9	4,94	0,65	3,27	0,9
H1	1,14	4,4	0,28	3,25	1,58
Ash1	5,15	3,59	0,21	4,58	0,1
Ash2	1,57	15,61	0,26	4,52	0,49

Pro porovnání bylo zkoušeno zvolit kalibraci v oblasti vlnočtů 3342,23 – 3264,71 cm^{-1} a 1662,34 – 1616,06 cm^{-1} [6, 7]. Tyto pásy odpovídají obsahu vody ve vzorku. Jako lepší z obou kalibrací vyšla oblast 1662,34 – 1616,06 cm^{-1} , která měla hodnotu spolehlivosti $R^2 = 0,9929$, kdežto oblast kolem 3300 cm^{-1} měla $R^2 = 0,9721$. Vyhodnocení se provádělo metodou "Cross – Validation", která kvantifikuje každý kalibrační standard, jako by byl validační a provádí výpočet několika parametrů popisujících daný kalibrační model. Porovnání obou křivek je vidět na obrázku 1.



Obr. 1 Porovnání kalibrace (přerušovaná křivka - pás kolem 3300 cm^{-1} , plná křivka - pás kolem 1600 cm^{-1})

Kalibrace programu TQ Analyst byla provedena pomocí vzorku osení pšeničné slámy. Tato sláma byla ponechána na vzduchu, postupně byl měřen klesající obsah vody a spektra pomocí FTIR spektrometru. Po vložení naměřených dat si program sám zvolí část spektra, která je vhodná pro kalibraci. Jako nejvhodnější vyšla oblast 1662,34 – 1616,06 cm^{-1} , která je zvýrazněna červeně na obrázku 2. Tato oblast představuje úbytek vody a vazeb OH [8, 9].



Obr. 2 Ukázka kalibračních spekter vlhkosti paliva naměřená pomocí FTIR spektrometru s vyznačenou oblastí pro měření

V tabulce 4 jsou uvedeny výsledky námi zvolené referenční metody sušení vzorku v sušárně při 105 °C do konstantní hmotnosti. Zároveň jsou zde uvedeny získané výsledky pomocí FTIR – ATR analýzy. Pro přesnější hodnoty by bylo vhodné pro kalibraci využít samotný vzorek před sklizením a sestavit kalibrační řadu pomocí samotného vzorku, ale jak je z našeho měření patrné, lze využít i podobný materiál.

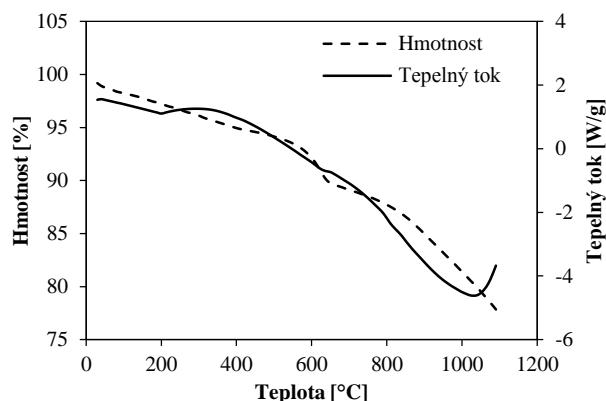
Tab. 4 Výsledky naměřených vlhkostí, porovnání sušárny a ATR – FTIR

Metoda	S1 [hm. %]	S2 [hm. %]	S3 [hm. %]	H1 [hm. %]
sušárna	7,46	8,36	6,70	7,20
FTIR	7,56	8,51	6,56	7,05

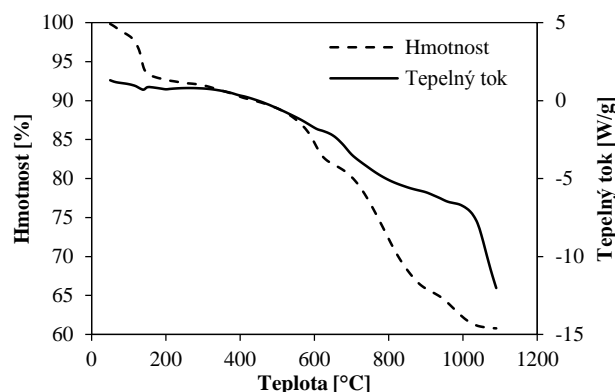
3.4. Stanovení nedopalu

Pro určení nedopalu byl nejprve stanoven celkový obsah uhlíku (tj. organického i anorganického) v původním vzorku elementárním analyzátozem jako veškerý uhlík C_{total} , což byla hodnota uvažovaná jako správná. Následně pak byl vypočten obsah anorganického uhlíku C_{anorg} z hodnot CO_3^{2-} a sečten s obsahem veškerého organického uhlíku stanoveného termo-gravimetrickou metodou Boudouardovou reakcí. Součet byl pak porovnán s hodnotou C_{total} . Výsledky uvádí tabulka 5. Stanovení probíhalo ve dvou fázích. Nejprve bylo cca 5 mg suchého vzorku zahříváno v inertní atmosféře He o průtoku 15 $cm^3 \cdot min^{-1}$ rychlostí 10 $^\circ C \cdot min^{-1}$ v intervalu 20 - 1100 $^\circ C$. Následně bylo přibližně stejné množství suchého vzorku zahříváno v inertní atmosféře He rychlostí 10 $^\circ C \cdot min^{-1}$ do teploty 500 $^\circ C$ o průtoku opět 15 $cm^3 \cdot min^{-1}$, při 500 $^\circ C$ bylo pak He přepnuto na proud oxidu uhličitého o průtoku rovněž 15 $cm^3 \cdot min^{-1}$ a ohřev vzorku popela pokračoval do 1100 $^\circ C$. Pomocí této metody byl stanoven celkový obsah vody ve vzorku a nedopal v něm obsažený. Na

obrázcích 3 až 6 můžeme vidět naměřené termogravimetrické křivky.

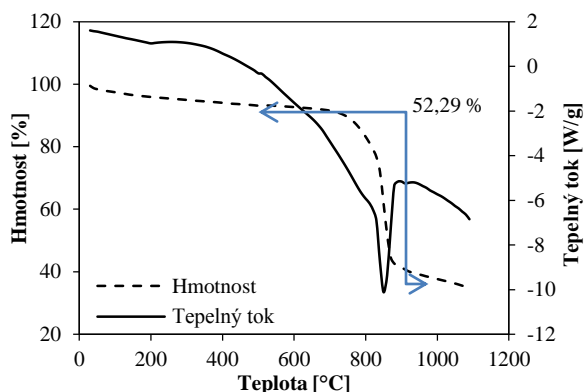
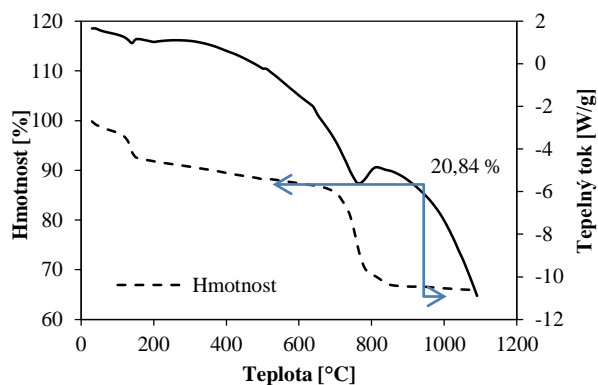


Obr. 3 TGA křivka Ash 1 v inertní atmosféře



Obr. 4 TGA křivka Ash 2 v inertní atmosféře

Tabulka 5 shrnuje naměřená a vypočtená data z měření nedopalu a uhlíčitanů. C_{total} představuje výsledky elementární analýzy.

Obr. 5 TGA křivka Ash 1 v inertní atmosféře a CO₂Obr. 6 TGA křivka Ash 2 v inertní atmosféře a CO₂

Základní princip kvantitativního stanovení uhlíku je spálení pevného vzorku v proudu kyslíku za vysokých teplot (až 1200 °C). Plynné produkty spálení (N₂, CO₂, H₂O a SO₂) jsou vyčištěny, odděleny na jednotlivé složky a analyzovány na TCD detektoru. C_{sum} představuje celkový výsledek nedopalu získaný z termogravimetrické analýzy. Rozdíl znamená porovnání obou výsledků. Důležitý byl také obsah uhlíčitanů. Jeho nejvyšší množství obsahoval vzorek popela z Bechyně (Ash2) a to 4,17 hm. %, kdežto popel ze Žlutic (Ash1) měl obsah uhlíčitanů 0,86 hm. %. Stanovení uhlíčitanů bylo provedeno na přístroji Apollo 9000, bylo provedeno přímé stanovení uhlíčitanů ve vodní fázi. Analýza uhlíčitanů byla prováděna přidávkou kyseliny a stripováním. Vzniklý plyn se po vysušení analyzoval pomocí nedisperzního infračerveného detektoru (NDIR Kvantita je určena z kalibračních závislostí s přesností na 0,1 mg dm⁻³). Hmotnostní úbytek při měření v atmosféře helia byl u vzorku Ash1 16,75 hm. % a u vzorku Ash2 29,07 hm. %. Hmotnostní úbytek při měření v atmosféře helia, která byla přepnuta při dosažení 500 °C na CO₂, byl u vzorku Ash1 52,29 hm. % a u vzorku Ash2 20,84 hm. %. Z výsledků je patrné, že u popela Ash1 byl rozdíl oproti elementární analýze 2,5 hm. % a u popela Ash2 neproběhla Boudouardova reakce, proto je výsledek chybný. Hlavní příčinou je pravděpodobně spékání vzorku popela díky vyššímu obsahu draslíku.

Tab. 5 Výsledky nedopalu ve vzorcích popela

Vzorek	C _{total} [hm. %]	C _{sum} [hm. %]	Rozdíl [hm. %]
Ash1	33,04	35,450	-2,5
Ash2	16,16	-7,396	23,55

Termogravimetrická metoda stanovení nedopalu využívající Boudouardovu reakci lze použít pro správně připravené vzorky a při použití vhodné metodiky např. přidáním aditiva pro zabránění spékání vzorku. Postup měření bez předchozí přípravy vzorku není příliš univerzální a bude podroben dalšímu zkoumání.

4. Závěr

Obsahem prvků získaným z elementární analýzy C, H, N, S se jednotlivé vzorky pšeničné slámy a řepkové slámy od sebe příliš neliší. Odlišoval se pouze vzorek travního sena, a to vyšším obsahem dusíku a nižším obsahem uhlíku.

Rozdíl nastává u minoritních prvků jako K, P, Si, Cl, Ca, kde bychom hlavní rozdíl původu těchto prvků ve vzorku viděli především v lokalitě, z jaké vzorek pochází a půdy, ze které dostává živiny.

Podarilo se sestavit kalibrační křivku pro rychlé stanovení obsahu vody pomocí ATR – FTIR spektrometru s rovnicí $y = 0,9909x + 0,8898$ s hodnotou spolehlivosti $R^2 = 0,9929$ a byl naměřen obsahy vody jednotlivých vzorků. Tyto výsledky byly porovnány s normovanou metodou. Rozdíl obsahů vody se pohyboval do 0,2 hm. %.

Termogravimetrická metoda stanovení nedopalu využívající Boudouardovu reakci lze použít pro správně připravené vzorky a při použití vhodné metodiky. Postup měření bez předchozí přípravy vzorku není příliš univerzální.

Pro popel, který má tendenci tvořit skelné nánosy a spékat se, není vhodný postup měření při vysokých teplotách, jelikož Boudouardova reakce neproběhne v plném rozsahu.

Tento postup měření lze využít pro vzorky, které se chovají standardně a nemají tendenci k tvorbě skelných nánosů.

Poděkování

Práce byla realizována s částečnou podporou: Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č.20/2015)

Literatura

- Pastorek Z., Kára J. Jevič P.: Biomasa obnovitelný zdroj energie, FCC public, ISBN 80- 86534-06-5, 2004.
- Straka, P.; Náhunková, J. Termogravimetrická analýza popelů ze spalování biomasy. Paliva 2013, 5 (1), 32–36.

3. Fan, M.; Brown, R. C. Comparison of the Loss-on-Ignition and Thermogravimetric Analysis Techniques in Measuring Unburned Carbon in Coal Fly Ash. *Energy & Fuels* 2001, 15, 1414–1417.
4. Samuelsson, R.; Burvall, J.; Jirjis, R. Comparison of different methods for the determination of moisture content in biomass. *Biomass and Bioenergy* 2006, 30 (11), 929–934.
5. Rodriguez P.G.; Annamalai K.; Sweeten J. The effect of drying on the heating value of bio-ash fuels. *Transactions of the ASAE* 1998, 41 (4), pp. 1083–1087
6. Cuba-Chiem, L.T.; Huynh, L.; Ralston, J.; Beattle, D.A. In situ particle film ATR/FTIR spectroscopy of carboxymethyl cellulose adsorption on talc: Binding mechanism, pH effects and adsorption kinetics. *Langmuir* 2008, 24, 8036–8044, doi:10.1021/la800490t.
7. Haxaire, K.; Marechal, Y.; Milas, M.; Rinaudo, M. Hydration of polysaccharide hyaluronan observed by IR spectrometry. I. Preliminary results and band assignment. *Biopolymers* 2003, 72, 10–20, doi:10.1002/bip.10245.
8. Barsberg S. Prediction of vibrational spectra of polysaccharides-simulated IR spectrum of cellulose based on density functional theory (DFT). *J Phys Chem B* 2010; 114(36):11703e8.
9. Liang C, Marchessault R. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. II. Native celluloses in the region from 640 to 1700 cm⁻¹. *J Polym Sci* 1959; 39(135):269e78.

Summary

Josef Farták, Ivo Jiříček

University of Chemistry and Technology, Prague

Study of methods for determination of moisture in biomass and unburned carbon in ash

The article deals with the properties of straw as fuel for heating plants and determination of unburned carbon. Unburned carbon content in ash samples from heating plants was investigated using thermo gravimetric analysis using Boudouard reaction. This endothermic reaction according does not require pre-treatment using acid leaching of the sample to remove carbonates. However, the determination of unburned carbon by this method without prior adjustment is not very versatile. High potassium content in samples can cause incomplete conversion of carbon because sintering and the formation of glass deposits at high temperatures. For the rapid determination of moisture in the fuel using FTIR spectrometer, calibration curve was determined. Results showed sufficient accuracy when compared to a standardized method of determining fuel moisture in oven test at 105 °C.