

HRUBÝ ROZBOR PALIV POMOCÍ TERMOGRAVIMETRIE

Jiříček Ivo^a, Žemlová Tereza^a, Macák Jan^a, Janda Václav^a, Viana Monica^b

^a VŠCHT Praha, Ústav energetiky, Technická 5, Praha 6; 16628, jiriceki@vscht.cz,

^b Departamento de Ambiente e Ordenamento, University of Aveiro, Portugal

Výsledky hrubého rozboru provedeného standardními metodami a TGA termogravimetrií byly porovnány pro uhlí, dřevěné pelety, čistírenské kaly a fermentované zbytky pocházející z Portugalska. Ze stanovení obsahu vody při teplotách 105 °C a 130 °C plyne, že standardní metoda je vhodnější pro termolabilní a špatně desintegrovatelná paliva včetně paliv nejasného původu. TGA stanovení lze doporučit pro ověřená paliva za podmínky, že příprava analytického vzorku probíhá při snížené teplotě. Kompoziční analýzy až do teploty 900 °C s použitím předsušeného analytického vzorku ukázaly, že výsledky prchavé hořlaviny, fixního uhlíku a popela z TGA metody a ISO metod jsou ve shodě pro paliva s vyšším obsahem fixního uhlíku. TGA metodu lze optimalizovat tak, aby se minimalizovaly rozdílly stanoveného popela a popela zjištěného ISO metodou. Budoucí vývoj umožní zvládnout experimentální obtíže i pro obtížné vzorky biomasy typu čistírenských kalů a fermentovaných odpadů.

Došlo 30. 11. 09, přijato 22. 12. 09

1. Úvod

Hrubý (technický, proximativní) rozbor zahrnuje stanovení vlhkosti W, těkavých látek V, fixního uhlíku C_f (koks) a popela A paliv. Často je používán k třídění paliv podle znaků jakosti, jako například poměr fixního uhlíku k těkavé hořlavině. Referenčním stanovením podle standardních ASTM a ISO metodik jsou postupy prováděné ohřevem navážky vzorků paliva v peci při definovaném teplotním režimu a atmosféře pece [1, 2, 3]. Manipulace se vzorkem jsou náročné na čas a mohou být zdrojem chyb. Při častých dodávkách biomasy proměnlivého složení nejsou takto prováděné rozborů příliš operativní pro dodavatele ani pro odběratele paliv. Rozborů navíc vyžadují zpracování analytické frakce (mletí, prosévání) z velkého množství vzorku a plně vybavení laboratoře. Snahou je proto hledat přesné a spolehlivé alternativní metody hrubého rozboru paliv, které by umožnily větší automatizaci procesu, omezily vliv lidského faktoru a zmenšily manipulaci s většími kvantami analytického vzorku. Jednou z možností je metoda termogravimetrické analýzy (TGA), která pracuje s přesnými analytickými váhami přímo v peci. Metoda jako součást metod termické analýzy sleduje změnu hmotnosti (TG-křivka) či rychlost změny hmotnosti (DTG-křivka) v závislosti na teplotě a čase. Výsledkem měření je termogram, jehož tvar a tudíž i charakteristické hodnoty jsou v případě tepelné destrukce paliv značně závislé na rychlosti ohřevu (kinetice procesu). Při nízkých rychlostech ohřevu dochází k pomalé pyrolýze a systém se blíží termodynamické rovnováze. Vysoké rychlosti více odráží procesy v reálných spalovacích zařízeních. V oblasti paliv jsou termováhy použitelné k zrychlenému stanovení obsahu veškeré vody podle ČSN 44 1375 [4], neboť představují sušící váhy s řízeným infračerveným ohřevem vzorku. Metoda TGA je však použitelná i ke kompoziční analýze. Pro uhlí a koks může být návodem norma ASTM E1131 [5]. Teplotní

rampy a konečné teploty jsou zde však pouze doporučené, neboť závisí na analytu. Většinou platí, že vysoce těkavé látky jsou ty, které se uvolňují mezi teplotou okolí a teplotou 150 °C. Středně těkavé látky jsou ty, které se spalují v dusíku mezi teplotami 150-700 °C. Spalitelné látky (fixní uhlík) jsou ty, které hoří ve vzduchu, ale nehoří v dusíku při teplotě 700 °C. Popel je materiál, který zbývá při teplotě 900 °C na vzduchu. V této práci je zkoumána možnost využití termogravimetrie ke kompoziční analýze vybraných paliv jako náhrada referenčních metod hrubého rozboru paliv.

2. Experimentální část

V práci byly použity vybrané vzorky paliv dovezených z Portugalska uvedené v Tabulce 1 [6]. Referenční stanovení probíhala podle metod uvedených v Tab. 2.

Tabulka 1 Značení vzorků paliv

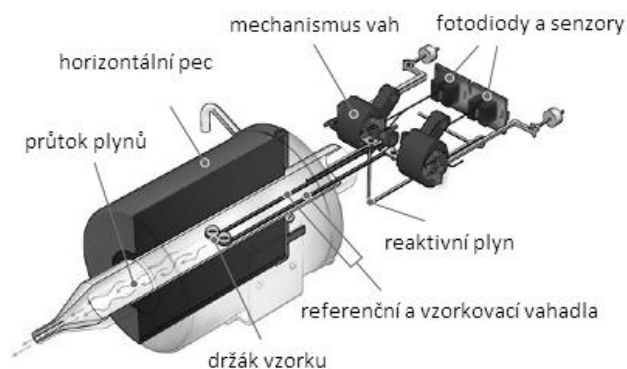
Značení	Palivo
PLTSP1, PLTP1	Pelety z lesnických odpadů Španělsko a Portugalsko
CAOR1, CACMP1	Rýžové slupky z podestýlky, kompostované rýžové slupky z podestýlky
SWRNT1, SWPTC1	Čistírenské kaly RC a PC
B5.3V, B5.2C	Lesní křoviny zelená část, lesní křoviny hnědá část
ECP1, PIN1	Štěpka z portugalského eukalyptu a portugalské borovice
BT0, BT1,	Bitumenní uhlí SA a PG
P3	Antracitové uhlí PG

Termogramy byly měřeny na horizontální termováze SDT Q 600, TA Instruments (obr 1), umožňujícím vedle hmotnostních změn i simultánní

měření tepelného toku a kvantifikaci tepelného zabarvení procesů pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC-TGA termováha).

Tabulka 2 Metody použité pro analýzu

Parametr	Metody a přesnost jako rel. směrodatná odchylka (RSD)	Standard
vlhkost	sušení při 130 °C do konstantní hmotnosti (± 1 %)	ČSN 44 1377
prchavá hořlavina	ohřev do 900 °C bez vzduchu po dobu 7 min (± 2 %)	ČSN ISO 562
popel	ohřev do 550 ± 25 °C na vzduchu (± 5 %)	CSN ISO 1171
Spalné teplo	spálení v kalorimetrické bombě v kyslíku (± 1 %)	CSN ISO 1928



Obr. 1 Vybavení horizontální DSC-TGA termováhy

Pro rozbor paliv byla termováha vybavena možností výměny atmosféry pece kdykoliv během teplotního programu mezi inertní (dusík či helium) a reaktivní (vzduch či kyslík). Metoda vycházela z duplicitního stanovení analytických vzorků paliva o navážce do 20 mg. Typický teplotní program pro stanovení obsahu vody sestával v ohřevu rychlostí 50 K·min⁻¹ v dusíku do konečné teploty 130 °C a sušením na této teplotě do konstantní hmotnosti. Typický teplotní program pro kompoziční analýzu vycházel z předsušených vzorků paliv a sestával z rampy rychlostí 400 K·min⁻¹ do 900 °C v dusíku. Po prodlevě byla přepnuta atmosféra pece na vzduch (kyslík) a následovaný dopálením do konstantní hmotnosti. Pro dostatečné dopálení popela byl u obtížných vzorků biopaliv výše uvedený postup modifikován.

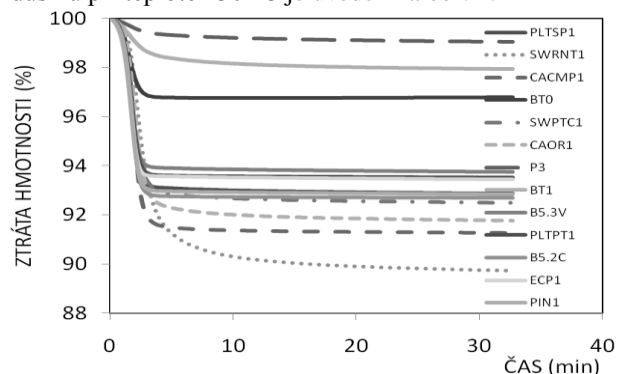
S pomocí kalorimetru IKA C2000 bylo provedeno kalorimetrické stanovení spalného tepla [7].

3. Výsledky a diskuze

3.1. Vlhkost

Automatický záznam výsledků zrychleného stanovení obsahu vody v analytickém vzorku tuhých

paliv TGA termogravimetrii provedeným sušením v dusíku při teplotě 130 °C je uveden na obr. 1.



Obr. 1 Ztráta hmotnosti při stanovení obsahu vody paliv

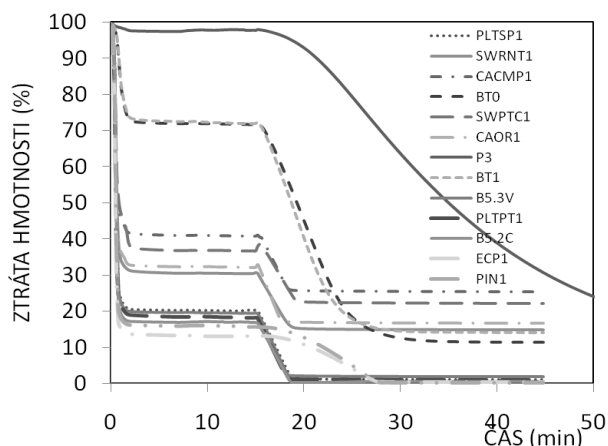
Ztráta vlhkosti je zde automaticky korigována na původní navážku surového vzorku v %. Obsah vody W vypočten ze zbytku po ukončení zkoušky dopočtem do 100 %. Z tvaru termogramů lze vidět, že ztráta vlhkosti vzorků dřevěných biopaliv a uhlí je relativně rychlá a změna hmotnosti se po zhruba prvních 20 minutách limitně blíží nule. U těchto vzorků platí dobrá shoda hodnot vlhkosti stanovená referenční a TGA metodou s relativní odchylkou do 2 %. Přesné stanovení vlhkosti je důležité neboť slouží k přepočtům hodnot znaků jakosti paliv na sušinu či suchý stav bez popela. Vlhkost navíc významně ovlivňuje kvalitu spalovacího procesu a dopravní charakteristiku paliv. Vyšší teploty sušení jsou obecně výhodné, neboť zkracují dobu stanovení, je však třeba hlídat, aby příliš vysoká teplota neovlivnila přesnost stanovení. Teplota 130 °C je typická pro stanovení obsahu vody v uhlí. Limitem, kdy ještě lze hovořit o obsahu vody, je teplota 200 °C při analýze koku.

U vzorků čistírenských kalů a vzorků z podestýlky bylo konstantní hmotnosti dosaženo až po 50 minutách sušení. Tyto vzorky obsahují biologický fermentovaný materiál s produkcí VOC s dopadem na hodnoty vlhkosti. Materiál je patrně částečně termolabilní, což se během sušení projevilo slabým zápachem. Shoda hodnot vlhkostí z obou metod byla i přesto do 5 %. Pro obtížné vzorky (kaly, fermentované odpady) se jako vhodnější jeví nižší teplota sušení, například teplota 103 \pm 2 °C. Tako teplota je určena jako referenční pro sušení vzorků biopaliv (CEN TC 355), přestože některá biopaliva vykazují velmi dobrou tepelnou stabilitu. Sušení při vyšších teplotách paliv z olejin může být zatíženo vyšší chybou v důsledku přítomnosti vysoce těkavé frakce[8], obecně však platí, že vyšší sušící teplota do 130 °C by pro většinu paliv neměla být problémem. K podobným závěrům dospěla i srovnávací studie, která stanovovala vlhkost dvaceti druhů biomasy při teplotách 80 °C, 105 °C a 130 °C. Autoři konstatovali, že metody sice dávají částečně rozdílné výsledky, nelze však říci, že jedna teplotní úroveň je lepší než druhá [9].

Při porovnání výsledků obsahu vody TGA a referenční metodou, která pracovala se vzorky v dodaném stavu (bez předpravy) lze konstatovat, že shoda hodnot stoupá u tepelně stálých vzorků s malým obsahem prchavého podílu. Pro většinu biopaliv je tak použitá TGA metoda dostatečně přesná. Výsledky potvrzují, že pro nejpřesnější stanovení vlhkosti je vhodné vycházet ze vzorků v dodaném stavu. Mechanické namáhání vzorku mění již jeho podstatu, neboť při řezání, stříhání či oddělování drobných částí z většího vzorku zpravidla dochází k tepelnému namáhání a deformaci materiálu s dopadem na hodnoty vlhkosti. Při stanovení obsahu vody z analytického vzorku klesá přesnost stanovení. Z dřívějších měření vyplynulo, že příprava analytického (mletého a proséváního) vzorku při laboratorní teplotě lehce podhodnocuje hodnoty vlhkosti[8]. Dobré shody bylo dosaženo až přípravou při snížené teplotě (15 °C).“

3.2. Hrubý rozbor

TG křivky hrubého rozboru předsušených vzorků uvádí obr. 2.



Obr. 2 Ztráta hmotnosti (TG křivky) při kompoziční analýze paliv

Tab. 3 Prchavá hořlavina V^{daf} , popel A^d , spalné teplo z kalorimetrie a jeho korelace podle rovnice 2

vzorek	V^{daf} ref.st. %	A^d ref.st. %	V^{daf} TGA %	A^d TGA %	Q_s MJ·kg ⁻¹	Korelace z ref. st.	Korelace z TGA
SWPTC1	80,3	16,1	81,1	22,7	18,03	13,52	13,53
CACMP1	-	25,8	79,6	25,5	16,58	-	12,79
CAOR1	-	16,7	80,7	16,5	15,74	-	14,35
PIN1	78,1	0,7	87,3	0,3	19,65	17,86	18,06
PLTSP1	-	2,5	80,6	1,2	19,71	-	18,18
BTO	35,1	12,4	31,2	11,9	32,48	23,18	24,53
BT1	35,3	14,0	32,2	14,3	32,32	22,20	23,35
P3	2,2	7,0	2,8	6,7	31,86	31,37	31,94

Délka rozboru většiny biopaliv zpravidla nepřesáhne 30 minut, u obtížných biopaliv (slámy) může být až 50 minut z důvodu chlazení před

Pokles hmotnosti v dusíkové atmosféře do sedmé minuty odpovídá ztrátě prchavé hořlaviny. Fixní uhlík je spálen v atmosféře kyslíku a nezreagovaný zbytek odpovídá popelu. Vyhodnocené charakteristické hodnoty těkavých látek V , fixního uhlíku C_f (koku) a popela A odečtené z křivek a přepočtené na hořlavinu jsou společně s hodnotami z referenčních stanovení uvedeny v tab. 3 [6]. S výjimkou vzorku čistírenských kalů je patrná dobrá shoda hodnot obou metod. Z duplikovaných měření nelze provést statistické vyhodnocení, ale relativní chyba stanovení je do 10 %.

Pro dobrý výtěžek prchavé hořlaviny odpovídající referenčnímu stanovení je nutné, aby rychlost přivodu tepla byla dostatečně vysoká. Vzorek paliv byl v našem případě na pracovní teplotě při teplotní rampě 400 K·min⁻¹ zhruba za 2 ¼ minuty. Rychlým přivodem tepla se posunují chemické reakce tepelné destrukce k vyšším teplotám, zvedá se výnos těkavé hořlaviny, tvořící se fixní uhlík má otevřenější strukturu. Z průběhu křivek změn hmotnosti odpovídající hoření fixního uhlíku lze vyzorovat nižší reaktivitu uhelných koksů. Nejnižší reaktivitu vykazoval koks antracitového uhlí, na jehož dopálení bylo nutno zdvojnásobit čas stanovení.

Výhodou TGA metody je tedy přímé stanovení fixního uhlíku, na rozdíl od referenční metody, která jej počítá diferenčně jako:

$$C_{fd} = 1 - (V_d + A_d) \quad (\%) \quad (1)$$

Velkou výhodou analýzy TGA metodou je rychlost při velmi dobré přesnosti. Pokud vycházíme z předsušených vzorků, analýza černého a hnědého uhlí může být hotova do 25 minut (2 ¼ min ohřev na 900 °C, 7 min prodleva a zbytek dopálení koku). Při duplikovaném stanovení je třeba počítat s chlazením pece na pokojovou teplotu, která zabere 30 minut.

konečným dopálením. Tím se brání spečení popela s nedostatečným dopálením koku. Popel byl zjišťován z úbytku hmotnosti po zkoušce i diferenčně

z hmotnosti kelímku s popelem a bez popela, přičemž obě metody poskytovaly srovnatelné výsledky. Malé odchylky obsahu popela lze vysvětlit jevem spékání.

Odhad ze spalného tepla z hodnot hrubého rozboru byl proveden podle korelace, navržené pro široké spektrum paliv[10]. Korelace vychází v bilanci příspěvků tepla z podílu čistého uhlíku ($Q_s = 35,36 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$), z podílu prchavé hořlaviny a ze ztráty tepla v popelu ve tvaru:

$$Q_s = 0,3536 \cdot FC + 0,1559V - 0,0078A \text{ [MJ}\cdot\text{kg}^{-1}] \quad (2)$$

Ze srovnání výsledků korelace se skutečnou hodnotou spalného tepla zjištěnou kompletní oxidací v kalorimetru v Tab. 3 je vidět že korelace s výjimkou antracitového uhlí (P3) není vhodná pro výpočet energetického obsahu z hodnot hrubého rozboru a to ani tehdy, pokud dosazujeme hodnoty zjištěné referenčními metodami. Pro výpočet spalného tepla se tradičně používají korelace vycházející z elementárního rozboru. Korelace vycházející z hrubého rozboru nebudou nikdy zcela přesné z důvodu nejasného složení prchavé hořlaviny. Prchavá hořlavina je pouze částečně tepelně destruovaná těkavá složka paliva, která v sobě odnáší vedle fyzického i chemické teplo. Obě tepla by bylo možno kvantifikovat až po dokonalé oxidaci, to však zatím současné vybavení termovah neumožňuje. Měřením tepelného toku diferenciální skenovací kalorimetrií (DSC) bylo zjištěno, že procesy rychlého uvolnění prchavé hořlaviny i vypalování koksu byly u všech paliv exotermní.

4. Závěr

Termogravimetrickou (TGA) metodu lze modifikovat tak, aby poskytovala přesné a spolehlivé hodnoty hrubého rozboru paliv. Při stanovení obsahu vody z analytického vzorku je dobré shody dosaženo až přípravou vzorku při snížené teplotě, neboť mechanické namáhání vzorku mění již jeho podstatu, neboť při řezání, stříhání či oddělování drobných částí z většího vzorku zpravidla dochází k tepelnému namáhání a deformaci materiálu s dopadem na hodnoty vlhkosti. Výhodou kompoziční analýzy z předsušeného vzorku pomocí TGA, na rozdíl od referenční metody, je přímé stanovení fixního uhlíku C_f , automatizované provedení analýzy s omezením vlivu lidského faktoru a zmenšení manipulace s většími kvanty analytického vzorku. Pro dobrou reprodukovatelnost výsledků je nutno obecně dodržet zásadu, že pro sérii měření, u kterých chceme vzájemně porovnávat vlastnosti, je nutno dodržovat vždy stejný postup přípravy a stejnou návážku vzorku. Pro vzorky na bázi uhlí již dnes v některých zemích představuje TGA referenční metodu stanovení s krátkou dobou trvání analýzy. Modifikaci metody lze přesně analyzovat i převážnou většinu biopaliv. Budoucí vývoj umožní zvládnout experimentální obtíže i pro obtížné vzorky biomasy typu čistírenských kalů a fermentovaných odpadů.

Poděkování

Tato práce byla finančně podpořena výzkumným záměrem MSM CZ 6046137304

Literatura

1. ČSN 44 1377 (441377) Tuhá paliva - Stanovení obsahu vody
2. ČSN ISO 562 (441366) Černá uhlí a koks - Stanovení prchavé hořlaviny
3. ČSN ISO 1171 (441378) Tuhá paliva - Stanovení popela
4. ČSN 44 1375 (441375) Tuhá paliva - Zrychlené stanovení obsahu veškeré vody
5. ASTM E1131 Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry
6. Viana M.: Thermal Analysis of Selected Biomass/Waste Samples, MSc. thesis, University of Aveiro, Portugal (2009), 45p.
7. ČSN ISO 1928 (441352) Tuhá paliva - Stanovení spalného tepla kalorimetrickou metodou v tlakové nádobě a výpočet výhřevnosti
8. Jiříček I., Macák J., Kolovratník, M., Diblíková L., Janda V.: Sborník konference Chemie energetických oběhů CHEO7, ÚE VŠCHT Praha (2008), 153-157
9. Samuelson R., Burvall J., Jirjis R.: Biomass&Bioenergy, 30 (2006) 929-934
10. Parikh J., Channiwal S. A., Ghosal G. K.: Fuel 84 (2005) 487-494

Summary

Jiříček I., Žemlová T., Macák J., Janda V., Viana M. VŠCHT Praha, Technická 5, Praha 6 16628

Proximate analysis of fuels by thermogravimetry

Proximate analysis results obtained by both standard methods and TGA thermogravimetry were compared for coals, woody pellets, sewage sludge and fermented wastes from Portugal region. Water contents analyzed by TGA moisture method and CSN standard method at the temperatures of 130 °C and 105 °C showed that the CSN is more suitable for unknown, thermally sensitive and hardly disintegrable fuels. The TGA method can be recommended for well-known fuels provided that analytical sample is prepared by cold-milling. Compositional analysis up to the temperature of 900 °C on pre-dried analytical samples showed that the TGA results of volatile compounds V, fixed carbon FC and ash content A are in agreement to ISO result provided that fuels with higher fixed carbon content are used. The TGA method can be adapted and optimized to minimize differences between ash determination and ash content by ISO method. Future development will overcome experimental difficulties with few difficult samples such as sewage sludge and fermented waste.