

LABORATORNÍ STANOVENÍ EMISÍ PŘI SUŠENÍ TUHÝCH BIOPALIV S VYSOKÝM OBSAHEM VLHKOSTI

Zdeněk Beňo^a, Aleš Barger^a, Siarhei Skoblia^a, Ivo Píček^b

^a Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

^bTARPO, spol. s r.o.

Článek se zabývá studiem emisí ze sušení alternativních paliv (ječmenného mláta a lesní dřevní hmoty) s vysokým obsahem vlhkosti. Byla použita laboratorní metoda umožňující kvalitativní a kvantitativní stanovení emisí skleníkových plynů (CO₂, CH₄), těkavých organických látek (VOC) a látek s různou fyzikálně-chemickou povahou (organické kyseliny, aldehydy, ketony, terpenoidní látky). Sušení dvou vlhkých modelových materiálů bylo prováděno horkým vzduchem (75°C) v uzavřeném cirkulujícím systému o omezeném objemu. Uvedené podmínky jsou charakteristické pro provoz pásových sušáren využívajících odpadního nízkopotenciálového tepla.

Došlo: 27. 4. 2011, přijato: 31. 5. 2011

1. Úvod

Intenzivní využití biomasy a alternativních paliv ve velkých elektrárnách vyvolalo mnohonásobné zvýšení poptávky po biomase a způsobilo obrovský zájem o dosud nevyužité nízkohodnotové zdroje (drcenou komunální zeleň, odpady z těžby a opracování dřeva). Tyto materiály jsou charakterizovány hlavně vysokým obsahem vlhkosti (> 50 % hm.), která znemožňuje jejich přímé spalování a vyžaduje jejich dosušování. Vzhledem k instalovaným výkonům současných zařízení i částečná záměna fosilních paliv biomasou představuje značné objemy, což vyžaduje instalaci vhodného sušicího zařízení.

Při sušení biomasy a jiných alternativních paliv vznikají emise skleníkových plynů (CO₂, CH₄) a těkavých organických látek (VOC - volatile organic compounds). Zjištění jejich množství a přesného složení je důležité z hlediska minimalizace nežádoucích vlivů na zdraví zaměstnanců a obyvatel žijících v blízkosti uvedených provozů. Lidský organismus může být nepříznivě ovlivněn buď přímo chemickými látkami obsaženými v emisích, nebo produkty vznikajícími jejich chemickými reakcemi v ovzduší působením slunečního záření. Jedním z nepřímých důsledků emisí VOC je tvorba troposférického ozónu a fotochemického smogu způsobujícího respirační potíže u lidí a živočichů, a nepříznivě ovlivňující vývoj exponovaných rostlin. Sledování emisí je důležité také z pohledu jejich vlivu na samotné zařízení. Společně s VOC jsou také často uvolňovány i další složky (např. organické kyseliny), které mohou mít významné korozivní účinky na části provozovaného zařízení. Proto jsou v současné době sledovány jak emise ze sušení dřevěných stavebních a dekoračních materiálů, elementů stavebních prvků, tak i ze sušení a výroby biopaliv ve formě původně získaných drcených materiálů, i na jejich základě vyráběných pelet a briket.

Množství emisí všeobecně záleží na mnoha faktorech [1]. Mezi technologické patří hlavně typ použité sušárny, teplota procesu, doba zdržení sušeného materiálu v oblasti se zvýšenou teplotou a způsob realizace vlastního sušicího procesu. Ukázalo se, že za stejné teploty jsou emise při sušení ohřátým plynným médiem

(vzduchem) zpravidla vyšší než v případě, kdy se používá ohřev prostřednictvím přehřáté páry nebo radiace [4].

Druhou řadou faktorů jsou vlastnosti sušeného materiálu, ke kterým bezesporu patří původ sušeného materiálu, jeho velikost, stáří a vyvětralost. Je známo, že u měkkých dřev jsou hlavními složkami emisí terpeny (především pineny a kareny), zatímco u tvrdých dřev to jsou karbonylové sloučeniny a alkoholy [2]. Sušením některých tvrdých dřev jsou také uvolňovány vysoké koncentrace kyseliny octové, které jsou způsobeny hydrolyzou acetylových skupin hemicelulóz. Kombinace uvedených faktorů vede ke značným rozdílům pozorovaným při měření emisí ze sušení různých materiálů na stejném zařízení a v menší míře stejných materiálů na různých zařízeních (zde hlavní roli hraje teplota a doba zdržení). Také intenzita uvolňování těkavých organických sloučenin během celého (vsádkového) procesu není stejná. Největší emise jsou pozorovány v počáteční fázi sušicího procesu a postupně koncentrace sloučenin v sušeném médiu klesá. Obsah vlhkosti zpravidla nemá vliv na celkové množství emisí, může však do značné míry ovlivňovat kinetiku procesu v důsledku změny teploty sušeného materiálu v zařízení. Materiál obsahující více vlhkosti se tak ohřívá pomaleji a také na nižší teplotu než materiál sušší, v důsledku čehož se uvolňuje méně látek. Největší emise jsou zpravidla pozorovány u čerstvě sklizených (upravených) materiálů.

Vzhledem ke značnému počtu sloučenin odlišného fyzikálně-chemického charakteru uvolňovaných při sušení a přítomných v sušicím médiu také ve značně rozdílných a zpravidla velmi nízkých koncentracích, je komplexní kvalitativní a kvantitativní stanovení emisí obtížnou záležitostí. Pro úspěšnou analýzu nízkých a stopových koncentrací je nutné provést jejich zkoncentrování, například pomocí adsorpce na vhodných uhlíkatých, případně polymerních sorbentech. V dalším kroku se provede extrakce rozpouštědlem s následnou chromatografickou analýzou (GC), nebo se použije termodesorpční technika místo extrakce. Jelikož neexistuje univerzální adsorbent vhodný pro zkoncentrování všech uvolňovaných sloučenin, při analýze se použije

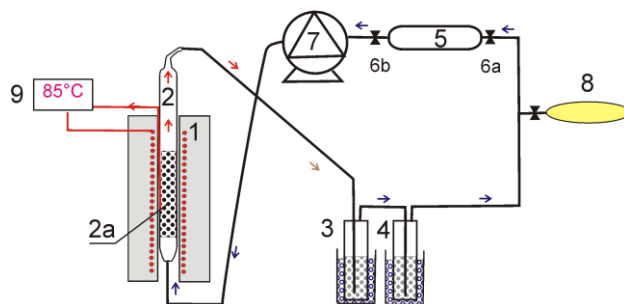
několik různých typů adsorpčních materiálů s definovanými průnikovými adsorpčními vlastnostmi vůči různým cílovým sloučeninám a kombinací takto získaných údajů se vypočítají celkové emise. Bohužel zvýšený obsah vlhkosti v plynu ze sušení vlhkých materiálů také ovlivňuje drastickým způsobem adsorpční vlastnosti použitých sorbentů a způsobuje tak závažné chyby při kvantifikaci.

V současné době se pro analýzu emisí VOC nejčastěji využívají headspace techniky v kombinaci s mikroextrakčními technikami s následnou analýzou pomocí GC-MS. Nejčastěji používanou analytickou technikou sloužící hlavně pro semikvantitativní stanovení je mikroextrakce v tuhé fázi (SPME, solid phase micro extraction). Hlavním omezením použití SPME pro kvalitativní a hlavně kvantitativní stanovení emise ze sušení je její nízká reprodukovatelnost, odlišná selektivita vůči různým typům látek a problematická příprava standardů pro kvantifikaci. Proto se pro kvalitativní stanovení často používá extrakce sušeného vzorku vhodným rozpouštědlem, která umožňuje stanovení celkového obsahu vybraných cílových látek. Obsah VOC spadajících do skupiny terpenoidních látek stanovených pomocí extrakčního postupu se může pohybovat u surového dřevního materiálu (41 - 53% vlhkost) v rozmezí 3800 až 1000 mg/kg suchého materiálu. Po jejich sušení na obsah vlhkosti pod 10 % se sníží uvedené hodnoty o více než 70 % a to na hodnoty 1100 až 220 mg/kg [1]. Uvedená změna, jak už bylo zmíněno, je značně závislá na podmínkách sušícího procesu, a proto může sloužit jen jako orientační kritérium při hodnocení množství látek uvolňovaných při sušení. Skutečné emise mohou být podstatně nižší, například v případě použití nízkoteplotních sušících procesů (do 100 °C). Naopak bude-li použit proces intenzivnější, probíhající při vyšší teplotě (nad 200 °C), mohou emise překročit takto naměřenou hodnotu hlavně z toho důvodu, že se při procesu už začnou uplatňovat štěpné a pyrolyzní procesy.

1.1. Experimentální část

Studium emisí vybraných materiálů bylo prováděno s použitím laboratorní aparatury schematicky znázorněné na obr. 1. Její fotografie je uvedena na obr. 2. Pro sušení vzorků byl použit průtočný skleněný reaktor o největším průměru 35 mm, délce 500 mm a celkovém objemu 313 ml. V dolní části reaktoru, těsně za jeho rozšířením, je umístěna fritta s největší porozitou (S0), která plní funkci distributora proudu sušícího média a udržuje testovaný materiál na určité úrovni reaktoru.

Teplota uvnitř pece použité pro elektrický ohřev reaktoru je regulována PID regulátorem dle hodnoty teploty měřené v centrální části pece. Pomocí dalšího termočlánku typu K byla také měřena teplota uvnitř skleněného reaktoru. Cílová teplota pece při experimentech byla nastavena na hodnotu 85 ± 3 °C. Při odlaďování experimentálních podmínek bylo zjištěno, že při úplném vysušení testovaného materiálu teplota uvnitř reaktoru dosáhla hodnoty 75 °C.



Obr. 1 Schéma sušící aparatury



Obr. 2 Foto experimentální aparatury

1 – elektrická pec, 2 – skleněný sušící reaktor s fritou, 2a-vzorek sušeného materiálu 3 a 4 – promývací baňky v chladicích lázních (0 °C), 5- skleněná plynová vzorkovnice, 6a,6b- kulový kohout skleněné plynové vzorkovnice, 6b – regulátor průtoku sušícího vzduchu, 7 - membránové čerpadlo, 8 - akumulátor plynu (tedlarový plynotěsný vzorkovací vak, 2 l), 9 - regulace ohřevu sušící pece

Horní část reaktoru se uzavírá zabrušovanou koncovkou s trubkovým vývodem pro odvod vlhkého plynu obsahujícího také uvolňované látky. Odvod plynu je zajištěn teflonovou trubicí napojenou na dvě promývací banky. První je prázdná (3) a druhá (4) je naplněna skleněnými kuličkami. Obě baňky jsou chlazeny na teplotu 0 °C. Ke kondenzaci vody uvolněné při sušení dochází už přímo v teflonové trubce, která funguje také jako vzdušný chladič. Zkondenzovaná vodní pára stéká teflonovou hadicí do první promývací baňky, kde se převážně shromažďuje a zároveň působí jako intenzivní kontaktní chladič. Dochází zde k intenzivnímu vypírání látek uvolněných ze sušeného materiálu. Plyn zbavený většiny vlhkosti (na rosný bod 0 °C) je dále veden do druhé nádoby, kde je v kontaktu se skleněnými kuličkami. Zde je také zachycována vlhkost z plynu, ale její množství je podstatně nižší, takže se projevuje pouze jemným zarosením skla. Zachycené teplo se v obou případech odvádí do prostoru temperované lázně s ledem, který se během procesu dle potřeby doplňuje. Plyn na výstupu z druhé promývací baňky obsahuje zbytkové množství vodní páry (nasyčen při 0 °C) a je dále veden do plynotěsné skleněné vzorkovnice (5), opatřené uzavíracími kohouty (6a,6b).

V případě, kdy by se při procesu sušení testovaných materiálů uvolňovalo značné množství plynných produktů (CO₂, CH₄), je před plynotěsnou skleněnou vzorkovnicí umístěn odvod expanzních plynů do pře-

dem vevakuovaného tedlarového vaku (9) o objemu 2 dm³. Po výstupu ze skleněné vzorkovnice vstupuje plyn dále do membránového čerpadla (7) a dále do dolní (vstupní) části sušicího reaktoru, kde se ohřívá a je opakovaně použit k sušení materiálu v reaktoru. Membránové čerpadlo tak slouží k zajištění stálé cirkulace sušicího média v systému. Pro regulaci průtoku je použit uzavírací kohout (6b) umístěný na výstupním konci plynotěsné skleněné vzorkovnice. Průtok plynu uzavřeným systémem byl nastaven na hodnotu 120 až 150 l/h dle intenzity proudění plynu vrstvou vzniklého kondenzátu v první promývací baňce (3).

Po ukončení procesu sušení byla provedena analýza sušicího vzduchu ze skleněné vzorkovnice zaměřená jak na obsah permanentních plynů (GC-FID/TCD), tak i na obsah těkavých organických látek (GC-MS). Díky stálému proudění cirkulujícího vzduchu byla ke konci experimentu většina látek obsažených v sušeném vzorku uvolněna do vzduchu a vysušený vzorek byl uvedených látek prakticky zbaven. Uvedený způsob umožňuje na rozdíl od metodiky klasického statického head-space kvantitativní převod uvolněných látek z původního materiálu do plynného stavu. Díky malému objemu celého systému (1,231 dm³) lze dosáhnout vyšších koncentrací sledovaných uvolňovaných složek v plynu (skleníkových plynů a VOC) a tím pádem zjednodušit metodu použitou pro jejich stanovení. Část výševroucích a hydrofilních sloučenin za těchto podmínek přejde do kapalného kondenzátu, případně proběhne jejich desublimace na studených stěnách promývacích baněk.

1.2. Metody použité pro stanovení látek uvolňovaných při sušení

Složení plynu zachyceného ve skleněné vzorkovnici bylo stanoveno pomocí plynového chromatografu HP6890 (Agilent), osazeného dvěma nezávislými kanály pro stanovení permanentních plynů (TCD) a uhlovodíků (FID). Použitý analytický systém je schopen detekovat vodík, (kyslík + argon), dusík, oxid uhličitý, oxid uhelnatý, methan, ethan, ethylen a acetylen, propan, propen, propin, cyklopropan, propandien, C₄ uhlovodíky (včetně cyklických a nenasycených forem), i-pentan, n-pentan, penteny, n-hexan, benzen a toluen.

Pro identifikaci neznámých těkavých sloučenin přítomných v plynném vzorku bylo použito systému GC-MS realizovaného plynovým chromatografem HP6890 s hmotnostním detektorem MSD 5973, oba od společnosti Agilent. Pro separaci těkavých složek byla použita nepolární kolona SPB-1 od firmy Supelco (30 m x 0,32 mm s 4 μm stacionární fází). Použitý teplotní program umožňoval identifikaci a stanovení látek v rozsahu od propanu do směsi xylenů.

Pro stanovení neznámých látek přítomných v kondenzátu a dichlormethanovém (DCM) extraktu kondenzátu byl zároveň použit stejný GC-MS systém, ale s jinou nepolární kapilární kolonou DB-XLB (30 m x 0,25 mm 0,10 μm stacionární fází) od společnosti Agilent (USA).

Pro identifikaci neznámých složek v plynných a kapalných vzorcích určených pomocí GC-MS byla použita směs vhodných standardů. Identifikace sloučenin nedostupných ve formě standardu byla prováděna na základě shody MS-spekter neznámých látek a sloučenin dostupných v databázi MS spekter NIST 98, která obsahuje spektra více než 100 000 chemických sloučenin. Přesto nebylo možné v některých případech určení přesného kvalitativního složení některých chromatografických pásů, často zastoupených více chemickými sloučeninami, a proto byly uvedené pásy označeny jako „neidentifikované“.

Koncentrace identifikovaných složek v plynných a kapalných vzorcích (voda a DMC extrakt) byla vypočítána metodou externího standardu. Získané koncentrace byly použity pro výpočet celkového množství látek uvolněných při sušení a takto získané hodnoty potom byly vztaženy na původní navážku sušeného materiálu.

2. Výsledky a diskuse

Charakterizace sušených materiálů

Základní fyzikálně-chemické vlastnosti sušených materiálů jsou uvedeny v tabulce 1. Byly analyzovány emise vzniklé sušením pivovarského mláta a odpadů z těžby dřeva označených jako lesní hmota. Jak je vidět, u obou materiálů dosahoval obsah vlhkosti vysokých hodnot a bylo tak znemožněno jejich přímé spalování. Spalné teplo vlhkých materiálů bylo nízké (okolo 12 - 13 MJ.kg⁻¹). Na druhou stranu ze žádného vzorku se voda neuvolňovala ve formě volně stékající kapaliny. U vysušených vzorků byla hodnota spalného tepla vyšší u mláta (21,6 MJ.kg⁻¹) než u lesní hmoty (18,1 MJ.kg⁻¹). Uvedené hodnoty byly do značné míry ovlivněny zvýšeným obsahem popelovin (A^d) jak ve vzorku lesní hmoty (11,4 % hm.) v důsledku přítomnosti půdy, tak i větším podílem minerálních látek v mlátě (4,5 % hm.).

Tabulka 1 Vlastností sušených materiálů

| Parametr | Mláto | Lesní hmota |
|--|-------|-------------|
| vlhkost, W _a [% hm.] | 77,92 | 49,78 |
| popel, A ^d [% hm.] | 4,53 | 11,43 |
| elementární složení | | |
| C [% hm.] | 51,29 | 49,48 |
| H [% hm.] | 7,13 | 5,97 |
| O* [% hm.] | 36,23 | 44,03 |
| N [% hm.] | 5,00 | 0,51 |
| S _{spal} | 0,35 | 0,01 |
| spalné teplo, Q _s ^a [MJ.kg ⁻¹] | 12,16 | 12,83 |
| spalné teplo, Q _s ^d [MJ.kg ⁻¹] | 21,63 | 18,06 |
| spalné teplo, Q _s ^{daf} [MJ.kg ⁻¹] | 22,66 | 20,39 |

* hodnota je stanovena dopočtem.

Tabulka 2 Přehled látek nalezených v cirkulujícím sušícím vzduchu

| Sušený materiál | MLáto | Lesní hmota | MLáto | Lesní hmota |
|------------------------------------|------------------|-------------|------------------------------------|-------------|
| | složení [% obj.] | | měrné emise [mg.kg ⁻¹] | |
| Oxid uhličitý | 0,881 | 0,951 | 244,264 | 283,811 |
| Oxid uhelnatý | 0,0042 | 0,0453 | 0,748 | 8,609 |
| Kyslík (+ argon) | 16,5 | 20,3 | | |
| Dusík | 82,6 | 78,7 | | |
| methan | 0,0004 | 0,0019 | 0,044 | 0,207 |
| ethan | 0,0001 | 0,0000 | 0,028 | 0,009 |
| ethylen | - | 0,0002 | - | 0,032 |
| propan | - | 0,0003 | - | 0,087 |
| propen | - | 0,0001 | - | 0,028 |
| n-butan | - | 0,00004 | - | 0,014 |
| n-pentan | 0,0004 | 0,0003 | 0,168 | 0,163 |
| ostatní* | 0,0014 | 0,0105 | 0,766 | 6,131 |
| suma C _x H _y | 0,0024 | 0,0134 | 1,006 | 6,671 |

Uvedené údaje jsou charakteristické pro zkoumané materiály, ale v důsledku změn jejich zdroje se mohou do značné míry měnit hlavně v obsahu vlhkosti a popela. V případě mláta lze také očekávat změny v obsahu elementárního dusíku ovlivněného intenzitou hnojení.

Porovnání permanentních složek plynu uvolňovaných do vzduchu při sušení vzorku mláta a lesní hmoty je uvedeno v tabulce 2. Zde jsou pro informaci také uvedeny i měrné emise vztažené na původní materiál. Jak je vidět, majoritními složkami cirkulujícího média jsou stále kyslík a dusík – hlavní složky vzduchu. Za uvedených podmínek jsou do sušícího plynu hlavně uvolňovány CO₂ a v menší míře i CO. Měrné emise CO₂ jsou o něco vyšší u lesní hmoty. Obsah CO v sušícím médiu z lesní hmoty je skoro 10 x vyšší, což může být spojeno s přítomností jistého podílu pyroforických sloučenin, snadno podléhajících samovolné oxidaci, které v extrémním případě (a hlavně při vyšší teplotě) mohou vést až k samovznícení. Nižší množství CO je uvolňováno při sušení mláta.

Ve vzorku vzduchu ze sušení lesní hmoty byly také nalezeny vyšší koncentrace lehčích uhlovodíků (Tabulka 2), ale jejich měrné emise nepřesahují hodnotu 6,7 mg.kg⁻¹. Patří tam rovněž emise látek, které pomocí uvedené analytické metody nebylo možné přesně identifikovat.

Jak dokumentují zjištěná experimentální data, obsah a složení identifikovaných látek je jiný i přes to, že se v plynu nachází podobné sloučeniny. Obě uvedené analýzy se vzájemně doplňují, dokonce jak v rozboru z GC-FID/TCD, tak i GC-MS byl u všech plynných vzorků nalezen n-pentan a je patrné, že jeho měrné emise jsou v obou případech velice podobné. Lze také konstatovat, že oba vzorky plynu obsahovaly vodní páru, jejíž obsah nebyl vzhledem k nedostupnosti vhodného plynného standardu stanoven, ale měl by odpovídat obsahu vodní páry v plynu při 0 °C.

Ve vzorku plynu se objevuje velice nízké množství furanu, ethylfuranu a různých aldehydů, v o něco vyšším množství jsou přítomné i typické terpenoidní sloučeniny. Celkové měrné emise takto identifikovaných sloučenin se pohybují okolo 1,8 mg.kg⁻¹ mláta.

V případě plynného vzorku získaného ze sušení lesní hmoty byl pozorován (v porovnání s plynem ze sušení mláta) značný nárůst obsahu cyklických terpenoidních látek (alfa-pinen, kamfen, beta-pinen, 3-karen a d- limonen), které zřejmě způsobují charakteristickou vůni/zápach vznikající při sušení lesní hmoty. Ve vysokých koncentracích mohou některé z uvedených složek působit potíže s dýcháním a způsobovat alergické reakce.² Jejich obsah je skoro 10 x vyšší než v plynu ze sušení mláta. V plynu ze sušení lesní hmoty byly také nalezeny další kyslíkaté sloučeniny (acetaldehyd, ethanol, aceton) a poněkud vyšší obsahy různých aldehydů a vyšších alkoholů. V analyzovaném plynu jsou také přítomny nasycené a nenasyčené uhlovodíky, případně jejich cyklické izomery.

Zdrojem všech uvedených sloučenin je bezesporu dendromasa (měkké a tvrdé dřevo) přítomná v sušené lesní hmotě. Je nutné zdůraznit, že zastoupení uvedených složek bude do značné míry záviset také na variaci složení dodávané hmoty a na aktuálním stavu uvedené hmoty (její stáří, stupeň desintegrace, dobu skladování).

Část sloučenin uvolněných při sušení testovaných materiálů se zachytila společně s vodou přímo v kondenzátu, ale také na dalších studených místech aparatury. Vodní kondenzát obsahuje ve větší míře hlavně látky hydrofilní (kyselina octová, butandioly a podobné) a jen v menší míře látky hydrofobní, málo a špatně rozpustné ve vodě. Proto analýza uvedených sloučenin byla provedena jak přímo ve vodním kondenzátu, tak i jeho DCM extraktu.

Hlavní složkou vodního kondenzátu zachyceného při sušení mláta byla kyselina octová (485,8 mg.kg⁻¹),

2,3-butandiol ($29,5 \text{ mg.kg}^{-1}$) a 1,3-butandiol ($6,5 \text{ mg.kg}^{-1}$), v nižších koncentracích byly také nalezeny další sloučeniny, ale jejich odpovídající měrné emise byly podstatně nižší ($<1,0 \text{ mg.kg}^{-1}$). Do uvedené skupiny jsou zahrnuty následující sloučeniny: hexanal, 3-hydroxy-2-butanon, benzaldehyd, kyselina hexanová, benzacetaldehyd.

V kondenzátu získaném při sušení dřeva bylo celkové množství zachycených sloučenin podstatně nižší ($78,9 \text{ mg.kg}^{-1}$), ale vzhledem k odlišnému typu sušeného materiálu byl jejich celkový počet větší. Podobně jako v případě sušení vzorku mláta, byla hlavní složkou vodního kondenzátu kyselina octová ($58,1 \text{ mg.kg}^{-1}$). Hlavním zdrojem kyseliny octové je hydrolyza acetylenových skupin hemicelulosity přítomné hlavně ve tvrdém dřevě. Zvýšené koncentrace kyseliny octové bezesporu mohou působit korozivně na součásti zařízení, které jsou v kontaktu s brýdovými sušicími plyny.

Ostatní sloučeniny nalezené ve vodním kondenzátu ($28,1 \text{ mg.kg}^{-1}$) byly zastoupeny širokou škálou látek. Mezi nimi byly nalezeny látky přítomné i ve vodním kondenzátu z mláta (hexanal, 2,3-butandiol, 1,3-butandiol, benzaldehyd, kyselina hexanová). V kondenzátu byly také přítomny látky, jejichž identifikace nebyla možná.

Ve vodním kondenzátu ze sušení lesní hmoty se také objevují látky typické pro dřevo.^{2,3} Část ze sloučenin byla také nalezena ve vzorku plynu ze sušení lesní hmoty. Obsah výševroucích terpenoidních sloučenin v plynu s rostoucím bodem varu klesá a tyto látky jsou ve větší míře zachyceny v kondenzátu. Málo rozpustné hydrofobní sloučeniny jsou převážně zachyceny přímo na studených místech použité aparatury (promývací baňky) a proto nebyly v analýzách vodního kondenzátu nalezeny.

Pro analýzu a identifikaci uvedené kategorie sloučenin byl proveden proplach používané experimentální aparatury dichlormethanem (DCM) a posléze byla provedena i extrakce vodního kondenzátu. Tímto způsobem získaný extrakt byl podroben kvalitativní a kvantitativní analýze pomocí GC-MS. Porovnání chromatografických záznamů analýzy vzorku DCM extraktu získaného při sušení mláta a lesní hmoty je uvedeno na Obr. 3. Podobně jako v případě vodního kondenzátu jsou i zde vidět značné rozdíly jak v obsahu, tak ve složení látek nalezených v extrakčním činidle. Polární sloučeniny (kyselina octová, 2,3-butandiol, 1,3-butandiol, apod.) zůstaly v případě obou vzorků výhradně ve vodní fázi. Naopak velice dobře proběhla extrakce organických kyselin (2-methylpropanová, butanová, 3-methylbutanová, 2-methylbutanová, hexanová) a mastných kyselin s delším řetězcem. Část látek v DCM extraktu byla nalezena také díky tomu, že při extrakci nastalo jejich zakonzentrování, v důsledku čehož bylo možné stanovit nižší koncentrace sledovaných látek.

Tento efekt se velice dobře projevil v případě analýzy DCM extraktu ze sušení mláta, kde byly nalezeny alkoholy, aldehydy a ketony s různou délkou uhlíkaté-

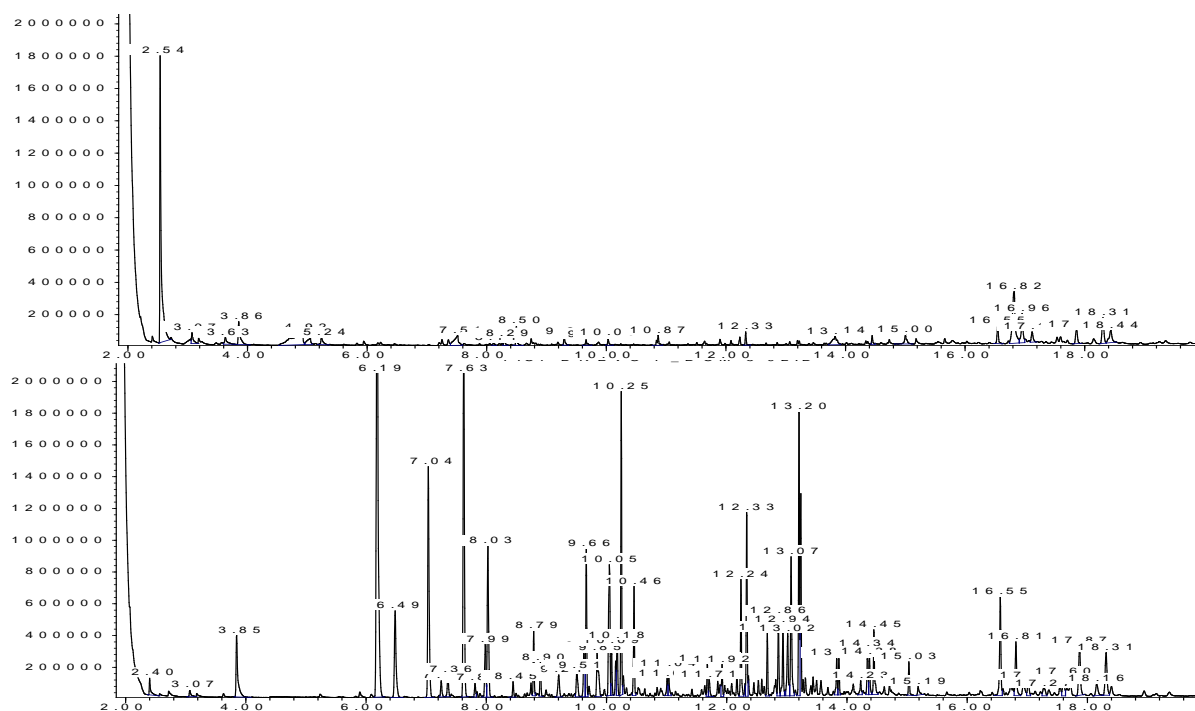
ho řetězce. Ve vzorku DCM extraktu bylo také nalezeno i jisté (malé) množství terpenoidních látek a sloučenin, které nebylo možné jednoznačně identifikovat. Celkovému množství látek nalezených v extraktu odpovídají měrné emise okolo $20,8 \text{ mg.kg}^{-1}$, vztažené na navážku původního vzorku mláta.

V DCM extraktu ze sušení lesní hmoty byly přítomné hlavně terpenoidní sloučeniny a jejich deriváty (alfa-pinen, kamfen, beta-pinen, 3-karen, 4-karen, d-limonen, 3-methylkamphenilol kamfor, borneol, 4-terpeniol, thymol, kryptan, terpeniol, 2-pinen-4-on).

K dalším sloučeninám nalezeným v nižších množstvích v extraktu ze sušení lesní hmoty patří ketony, aldehydy a alkoholy s delším řetězcem (pentanal, 3(2)-methylbutanal, pentanol, n-hexanal, n-hexanol, n-oktanal, 2-oktanal, 2-undecenal). V extraktu bylo také nalezeno menší množství furanu a jeho různě alkylovaných derivátů (2-pentylfuran, 5-hexyldihydrofuranon), které patří mezi látky vznikající při nízkoteplotní pyrolyze biomasy (primární produkty), ale jejich celkové množství bylo velice nízké. Celkovému množství látek nalezených v extraktu odpovídají měrné emise okolo $144,6 \text{ mg.kg}^{-1}$, vztažené na navážku původního vzorku lesní hmoty. Toto množství je více než 7 x vyšší než množství podobných látek nalezených v DCM extraktu ze sušení mláta.

2.1. Souhrn

Zvolená experimentální metodika umožnila identifikaci poměrně široké škály látek uvolňovaných při sušení vlhkých vzorků a umožnila výpočet měrných emisí široké škály látek. Celkový přehled látek uvolňovaných při sušení mláta je uveden v tabulce 3. Některé identifikované sloučeniny byly nalezeny pouze v plynném médiu, některé v kapalném kondenzátu a některé takřka ve všech analyzovaných médiích. Při kalkulaci celkového množství látek uvolněných při sušení bylo množství hydrofilních látek v emisích vypočítáno z obsahu těchto látek ve vodním kondenzátu (např. kys. octová). V případě přítomnosti uvedené složky jak v plynném, tak i v kapalném médiu, bylo celkové množství emisí sečteno. Poněkud komplikovanější situace nastala v případě, kdy cílová složka byla přítomna ve výsledcích z obou stanovení kapalných podílů nebo plynu. V tomto případě bylo nutno se zaměřit na její fyzikálně-chemické vlastnosti a vzít pro celkovou bilanci hodnotu odpovídající stavu, kdy je do ní zahrnuta většina uvedené cílové složky v dané fázi (plynná, kapalná). Jak je vidět z tabulky 3, hydrofilní sloučeniny dobře rozpustné ve vodě (např. kyselina octová, butandiol) byly přítomny hlavně ve vodním kondenzátu. Sloučeniny hydrofobní a výševroucí byly naopak spíše nalezeny v DCM extraktu. Podobným způsobem je provedeno shrnutí sloučenin uvolňovaných při sušení lesní hmoty, které je uvedeno v tabulce 4.



Obr. 3 Porovnání záznamů GC-MS analýz roztoku DCM získaného při sušení mláta (horní) a lesní hmoty (dolní)

Tabulka 3 Celkové emise uvolňované při sušení mláta

| analyzované medium použitá analytická metoda | plyn | | kondenzát | | Celkové |
|---|------------------------------------|-------|-----------|---------------|---------|
| | GC-FID/TCD | GC-MS | GC-MS | DCM ex. GC-MS | |
| sloučenina | měrné emise [mg.kg ⁻¹] | | | | |
| oxid uhličitý (CO ₂) | 244,264 | | | | 244,264 |
| oxid uhelnatý (CO) | 0,748 | | | | 0,748 |
| methan | 0,044 | | | | 0,044 |
| ethan | 0,028 | | | | 0,028 |
| pentan | 0,168 | 0,158 | | | 0,168 |
| kyselina octová | | | 485,833 | | 485,833 |
| 3-hydroxy-2-butanon | | | 0,450 | 5,478 | 5,478 |
| butandioly | | | 36,014 | 0,061 | 36,014 |
| hexanal | | | 0,151 | 0,598 | 0,598 |
| kyselina hexanová | | | 0,123 | 0,571 | 0,571 |
| alfa-pinen + beta-pinen | | 1,287 | | 0,078 | 1,365 |
| kamphen+ kamphor | | 0,132 | | 0,111 | 0,243 |
| kareny | | 0,106 | | 0,047 | 0,152 |
| d-limonen | | 0,026 | | | 0,026 |
| další aldehydy | | 0,021 | 0,118 | 0,770 | 0,791 |
| další ketony | | 0,005 | | 0,308 | 0,313 |
| další alkoholy | | | | 1,080 | 1,080 |
| další organické kyseliny a jejich estery | | | | 5,299 | 5,299 |
| alkany + alkeny | | 0,004 | | 0,989 | 0,993 |
| ostatní složky | 0,766 | 0,072 | 0,099 | 5,433 | 5,505 |
| celková suma | 246,019 | 1,811 | 522,787 | 20,824 | 789,515 |

Hlavní složkou emisí uvolňovaných při sušení mláta, pomineme-li oxid uhličitý, jsou kyslíkaté polární sloučeniny. Mezi ně patří kyselina octová ($485,8 \text{ mg.kg}^{-1}$), směs butandiolu ($36,0 \text{ mg.kg}^{-1}$), 3-hydroxy-2-butanonu ($5,5 \text{ mg.kg}^{-1}$) a organické kyseliny a jejich estery ($5,87 \text{ mg.kg}^{-1}$). Emise ostatních látek nepřesahují hodnotu $12,6 \text{ mg.kg}^{-1}$. Emise typických látek terpenoidního charakteru jsou v případě sušení mláta velice nízké, a to v důsledku specifického charakteru sušeného materiálu.

Celkové shrnutí sloučenin uvolňovaných při sušení lesní hmoty je uvedeno v tabulce 4. Sloučeniny nalezené ve všech studovaných médiích jsou přiřazeny různým záměrně specifikovaným skupinám.

Pro přehlednější znázornění naměřených výsledků jsou vybrané terpenoidní látky sloučeny dohromady do příslušných skupin a jsou v Tabulce 4 uvedeny v menším počtu řádků. Jak je vidět, hlavní podíl emisí při sušení lesní hmoty spadá na těkavé organické látky (VOC), které jsou zastoupeny terpeny. Obdobná situace je popisována i v odborné literatuře, kde v závislosti na druhu použitého materiálu mohou dominovat určité, pro daný druh typické, sloučeniny.^{3,4} Proto vzhledem ke smíšenému charakteru vzorku není široká paleta terpenoidních sloučenin nalezených při sušení lesní hmoty překvapující. Zde také lze očekávat, že poměr a absolutní množství těchto složek bude značným způsobem kolísat, a to v závislosti na kvalitě a homogenitě vstupního směsného materiálu.

Tabulka 4 Celkové emise uvolňované při sušení lesní hmoty

| analyzované medium použitá analytická metoda | plyn | | kondenzát | | Celkové |
|---|-------------------------------------|--------|-----------|---------------|---------|
| | GC-FID/TCD | GC-MS | GC-MS | DCM ex. GC-MS | |
| sloučenina | měrné emise [mg.kg^{-1}] | | | | |
| oxid uhličitý (CO ₂) | 283,81 | | | | 283,81 |
| oxid uhelnatý (CO) | 8,61 | | | | 8,609 |
| methan | 0,207 | | | | 0,207 |
| ethan | 0,009 | | | | 0,009 |
| ethylen | 0,032 | | | | 0,032 |
| propan+propen | 0,115 | | | | 0,115 |
| n-butan | 0,014 | 0,013 | | | 0,014 |
| pentan | 0,163 | 0,164 | | | 0,163 |
| kyselina octová | | | 58,142 | | 58,142 |
| hexanal | | 0,075 | | | 0,075 |
| kyselina hexanová | | | 0,635 | | 0,635 |
| alfa-pinen | | 18,554 | 0,307 | 21,567 | 40,121 |
| beta-pinen | | 2,878 | 0,132 | 7,161 | 10,039 |
| kamfen + kamfor | | 2,360 | 1,241 | 6,597 | 8,957 |
| kareny | | 1,668 | 0,680 | 11,759 | 13,426 |
| d-limonen + izomery | | 0,398 | 0,084 | 4,458 | 4,856 |
| fenchon + fenchol | | | 0,278 | 1,727 | 1,727 |
| borneol | | | 0,182 | 1,906 | 1,906 |
| 4-terpeniol a jeho izomer | | | 1,753 | 10,769 | 10,769 |
| tymol | | | 0,135 | 1,127 | 1,127 |
| 2-pinen-4-on | | | 0,472 | 2,521 | 2,521 |
| ostatní terpenoidní látky | | 0,386 | 3,846 | 34,893 | 35,279 |
| další aldehydy | | 0,164 | 1,501 | 7,883 | 8,048 |
| další ketony | | 0,031 | 0,593 | 3,171 | 3,201 |
| další alkoholy | | | 0,684 | 0,962 | 0,962 |
| další organické kyseliny a jejich estery | | | 0,076 | 0,753 | 0,753 |
| alkany + alkeny | | 0,147 | 1,148 | 15,119 | 15,267 |
| ostatní složky | 6,131 | 0,061 | 7,084 | 12,218 | 12,279 |
| Celková suma | 299,092 | 26,901 | 78,972 | 144,589 | 523,049 |

Měrná emise kyseliny octové ($58,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) při sušení lesní štěpky je srovnatelná s emisí alfa a beta pinenu ($50,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) a součet všech terpenoidních látek tuto hodnotu skoro dvojnásobně přesahuje. Další organické kyseliny a jejich deriváty jsou přítomny v minimálním množství. Celkové množství uvolněných sloučenin je sice nižší než v případě mláta, emise těkavých organických uhlovodíků (VOC) zastoupených terpeny jsou ale při sušení testované lesní hmoty podstatně vyšší.

2.2. Závěr

Uvedená laboratorní metoda založená na použití uzavřeného cirkulujícího systému s nízkým vnitřním objemem umožnila komplexní kvalitativní a kvantitativní stanovení látek uvolňovaných při sušení vlhkých biomateriálů. Díky malému objemu celého průtočného laboratorního systému ($1,231 \text{ dm}^3$) bylo dosaženo vyšších koncentrací sledovaných složek v plynu (skleníkových plynů a VOC), v důsledku čehož se podařilo provést jejich přímé stanovení v sušicím plynném mediu (CO , CH_4 , CO_2) a povedlo se podstatně snížit požadavky na citlivost dalších analytických metod.

Emise ze sušení dvou odlišných vzorků biopaliv (lesní hmoty a ječmenného mláta - odpadu z výroby piva) byly, co se týče celkového množství, srovnatelné, ale značně se lišily v zastoupení jednotlivých skupin. V obou případech se ve značné míře na celkových emisích podílel oxid uhličitý (31 % u vzorku mláta, 54 % u vzorku lesní hmoty). U každého vzorku biopaliv byly také nalezeny i charakteristické sloučeniny, případně celé skupiny látek.

U ječmenného mláta byly celkové emise ($790 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) vyšší než u lesní hmoty. Jednalo se hlavně o polární kyslíkaté sloučeniny vznikající v mlátě při jeho zpracování a skladování před sušením. Hlavní složkou byla kyselina octová, jejíž podíl činil více než 60 %, dále butandioly (do 5 %) a další hydrofilní sloučeniny v minimálních množstvích.

Podstatně rozmanitější směs byla pozorována v případě látek uvolňovaných při sušení dřeva. Zde byla také nalezena kyselina octová (11 %), ale v podstatně nižším zastoupení. Hlavními složkami byly organické alkoholy, aldehydy a ketony spadající do skupiny přírodních terpenoidních látek s charakteristickým zápachem (vůní). Podíl jednotlivých chemických individuů v uvedené skupině se pohyboval v rozmezí zlomky procent až 7,7 %. Celkový obsah uvedené skupiny dosahoval 30 %. V emisích ze sušení mláta byly nalezeny některé sloučeniny z uvedené skupiny, ale jejich množství bylo v porovnání s ostatními složkami minimální.

V případě mláta dosahovala jeho vlhkost hodnoty typické pro kapalné suspenze a kaly (takřka 80 %). Z hlediska snížení energie potřebné pro sušení by bylo vhodné odstranit mechanickým způsobem přebytečnou vodu ještě před vlastním procesem sušení, a tím také odstranit i část hydrofilních sloučenin v ní rozpuštěných a snížit tak i úměrnou část emisí (hlavně kyseliny

octové). Zvýšené obsahy kyseliny octové, a to hlavně po její kondenzaci na studených kovových místech zařízení, mohou působit korozivně na kovových částech zařízení.

Poděkování

Práce vznikla za účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum MŠMT ČR v rámci projektu MSM6046137304. Autoři také děkují Technologické agentuře ČR za finanční prostředky poskytnuté v rámci projektu aplikovaného výzkumu TA01021279.

Literatura

1. Stáhl K., Granström K., Berghel J., Renström R., Industrial processes for biomass drying and their effects on the quality properties of wood pellets, *Biomass and Bioenergy* 27, (2004) 621–628.
2. Risholm-Sundman M., Lundgren M., Vestin E., Herder P., Emissions of acetic acid and other volatile organic compounds from different species of solid wood, *Holz als Roh- und Werkstoff* 56, (1998) 125–129.
3. Samuelsson R., Nilsson C., Burvall J., Sampling and GC-MS as a method for analysis of volatile organic compounds (VOC) emitted during oven drying of biomass materiálu, *Biomass and Bioenergy* 30, (2006) 923–928.
4. Manninen A.M., Pasanen P., Holopainen J.K., Comparing the VOC emissions between air-dried and heat-treated Scots pine wood, *Atmospheric Environment* 36, (2002) 1763–1768.

Summary

Zdeněk Beňo^a, Aleš Berger^a, Siarhei Skoblia^a, Ivo Píček^b

*^aVysoká škola chemicko-technologická v Praze
^bTARPO, spol. s r.o.*

Laboratory method for evaluation of emissions emitted during drying of wet solid biofuels

This paper deals with emissions from the drying of alternative fuels (barley grains and forest wood) with high moisture content. Laboratory method was used in purpose of identification and quantification of greenhouse gases (CO_2 , CH_4), volatile organic compounds (VOCs) with different physicochemical nature (organic acids, aldehydes, ketones, terpenoid compounds). Drying of two wet model materials was carried out by hot air ($75 \text{ }^\circ\text{C}$) in a closed circulating gas system with limited internal volume. Used temperature conditions are characteristic for the operation of the belt dryers using low-grade heat energy.