

ZPLYŇOVÁNÍ KONTAMINOVANÉ BIOMASY

Jiří Moskalík, Jan Škvařil, Otakar Štelcl, Marek Balaš, Martin Lisý

Hlavním cílem práce bylo zjistit možnosti energetického využívání některých specifických druhů paliv a to zejména biomasy kontaminované nežádoucími látkami. Právě zvýšený obsah znečišťujících látek určuje, že s tímto materiálem je třeba zacházet jako s odpadem a ne jako s klasickým palivem. Výzkum se zaměřuje převážně na využití metody termického zplyňování kontaminované biomasy v atmosférickém fluidním loži. Kontaminovanou biomasu lze v určitém ohledu chápat jako odpad. S ohledem na likvidaci odpadu se termické fluidní zplyňování jeví jako velice progresivní technologie.

Klíčová slova: Fluidní zplyňování, Kontaminovaná biomasa, Termická likvidace odpadů

UVOD

Nárůst spotřeby energie, vyžaduje aby lidstvo zaměřilo svůj zájem i na jiné než klasické fosilní paliva. Biomasa představuje jednu z možností jak snížit spotřebu primárních energetických zdrojů. Nepřehlédnutelnou výhodou biomasy také je, že nabízí přímou transformaci na kapalná a plynná paliva. Po dosažení určitých kvalitativních parametrů, jako jsou čistota nebo dostatečná výhřevnost lze s těmito palivy vhodněji nakládat. V posledních letech ovšem energetické využívání biomasy zaznamenalo výrazný vzestup a to i ve velkých energetických zdrojích. Zřejmou příčinou byla statní podpora výkupních cen energie při využívání obnovitelných zdrojů. Nastala tak situace kdy v důsledku výrazného ovlivnění trhu se z tohoto typu paliv stává „nedostatkové zboží“, zejména pro větší odběratele. V tomto okamžiku se začínají spotřebitelé poohlížet po jiném dříve trochu opomíjeném typu paliva, některých netoxických odpadech, které lze souhrně označit jako kontaminovaná biomasa. Do skupiny kontaminované biomasy spadají materiály jako odpady ze zemědělské produkce, odpady z nábytkářského průmyslu a podobně. Energetické využívání kontaminované biomasy spojuje dvě roviny náhledu, jednak se zaměřuje o produkci energie ale hlavně umožňuje likvidaci specifických odpadů.

ROZDĚLENÍ KONTAMINOVANÉ BIOMASY

Hlavní překážkou energetického využívání kontaminované biomasy je poměrně vysoký obsah nežádoucích látek, což sebou přináší řadu provozních problémů. Nežádoucí látky se do tohoto potencionálního paliva dostaly v průběhu výroby, udržování a ošetřování materiálu. Kontaminanty mohou být velice různorodé v závislosti na původu, konkrétním primárním využití a typu paliva. V podstatě lze kontaminovanou biomasu rozdělit do tří základních skupin:

- odpady ze zemědělské produkce
- odpady ze stavebnictví
- odpady z nábytkářského průmyslu

Každá z těchto skupin má svoje určitá specifika, protože v průběhu svého vzniku přišli do kontaktu s rozdílnými typy chemikálií. Zatímco odpady ze zemědělské produkce budou vynikat spíše zvýšenými obsahy dusičnanů, tak odpady ze stavebnictví budou nejčastěji ošetřeny nějakými ochrannými prostředky a penetracemi. Ochranné prostředky mají za úkol prodloužit životnost daného materiálu, většinou se jedná o tzv. biocidní látky (Biocid - bio = život + cidó = ničím) obecně látky používané k hubení, tlumení nebo omezování růstu škodlivých organismů ve všech oblastech lidské činnosti. Biocidní látky často obsahují sloučeniny chloru a dalších halogenů nepříznivých z hledů emisních limitů při spalování nebo zplyňování těchto materiálů.

Poslední skupina odpady z výroby nábytku do sebe nezahrnuje odřezky, hobliny nebo piliny z čistého dřeva (spadá do klasické biomasy). Spíše se jedná o materiál kontaminovaný v průběhu výroby nějakými chemikáliemi (např.: různá pojiva, lepidla, laky, taktéž biocidní látky jako v případě stavebního odpadu a mnoho dalších sloučenin).

Kontaminovaná biomasa nemusí být nezbytně nebezpečná nebo toxická, zaleží také na formě jakou bude dále zpracována a využívána. Jinými slovy zaleží za jakých podmínek bude spalována nebo zplyňována a zda budou dodrženy potřebné teploty pro snížení emisí nežádoucích látek.

PRVKOVÉ SLOŽENÍ VZORKU KONTAMINOVANÉ BIOMASY

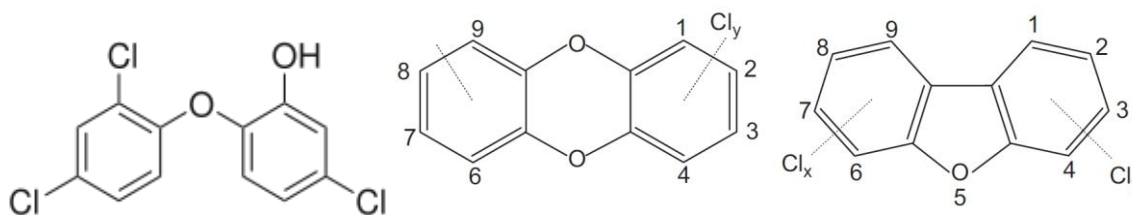
Poškozená dřevo-tríska (např.: ze starého nábytku, odřezků z dílen na výrobu nábytku apod.) představuje zřejmě nejtypičtějšího zástupce odpadu z nábytkářské výroby. Obsahuje celou škálu výše zmíněných kontaminantů, má vhodnou konzistenci (lze ji nadrtit nebo naštěpkovat) a je velice rozšířená. Proto byla také vybrána jako zástupce kontaminované biomasy pro další výzkum energetického využívání v laboratořích energetického ústavu. Jako pokusné palivo byla zvoleny staré dřevotřískové desky, které se nechaly pro experimentální účely zplyňování nadrtit.

Tab. 3 Prvková analýza popele [1]

Stanoveno	Vzorek v dodaném stavu [%]	Vzorek bezvodý [%]	Vzorek hořlavina [%]
Voda hrubá	4,08	-	-
Voda zbytková	7,15	-	-
Voda celková	11,23	-	-
Popelnatost při 550°C	1,02	1,15	-
Hořlavina	87,75	98,85	100
Prchavá hořlavina	70,35	79,25	80,17
Neprchavá hořlavina	17,40	19,60	19,83
Prvkový rozbor			
Vodík H	5,65	6,36	6,43
Uhlík C	42,59	47,98	48,54
Dusík N	3,64	4,10	4,15
Kyslík O	35,84	40,37	40,84
Síra veškerá	0,04	0,05	-
Síra prchavá	0,03	0,04	0,04
Síra v popelu	0,10	0,01	-
Energetické parametry			
Spalné teplo [kJ/kg]	17601	19828	20059
Výhřevnost [kJ/kg]	16068	18433	18647

Celkový chlor: 0,048 [%] v sušině, fluoridy 284 [mg/kg] v sušině [1]

Prvkově halogeny ve vzorku zaujímají relativně malé množství, zaleží ovšem na tom v jakých sloučeninách je chemicky vázaný. V případě kontaminovaného odpadu z výroby nábytku většinou pochází z výše zmíněných biocidních látek, které často vykazují strukturu podobnou polychlorovaným dibenzo-dioxinům či dibenzo-furanům patřícím k nejjedovatějším látkám vůbec. Jako příklad lze uvést silné anti-bakteriální a anti-houbové činidlo Triclosan, používá se např. v mýdlech a čistících prostředcích. Molekulu triclosanu pro porovnání současně s molekulou dioxinu zobrazuje následující obrázek (obr.3.).



Obr. 4 Porovnání molekul triclosanu (vlevo), polychlorovaného dibenzo-dioxinu (uprostřed) a polychlorovaného dibenzo-furanu (vpravo) [2] [3]

Ne všechny prvky obsažené v palivu přejdou do spalin, některé sledované prvky (např. těžké kovy apod.) zůstanou spíše vázány v popelovinách. Takže pro dokreslení ostatních vlastností paliva byly provedeny i chemické rozbory popelovin z nábytkářské drti. Spálení paliva pro získání popela na rozbory proběhlo při teplotě 550°C. Hodnoty obsahu jednotlivých složek ukazuje následující tabulka. Je patrné, že některých minerálních látek lze v testovaném popelu najít více než v klasické biomasy. Zejména obsah oxidu Titanu (TiO_2) vykazuje nečekaně vysoké hodnoty než jsou publikovány v literatuře [4].

Tab. 4 Chemický rozbor popelovin z drti z nábytku [2]

Chemické složení popelovin			
Látka	[%]	Prvek	[mg/kg _{popela}]
SiO_2	15,30	Pb	223
Fe_2O_3	3,60	Cd	méně než 10
MnO	-	Cu	484
Al_2O_3	7,28	Hg	méně než 10
TiO_2	25,80	Mn	12500
CaO	19,00	Cr	170
MgO	4,35	Ni	107
Na_2O	1,83	Zn	2900
K_2O	8,90		
SO_3	2,77		
P_2O_5	2,34		
Cl	0,46		

Hlavní negativní dopad působení popelovin na chod zařízení představuje spékání popelovin na funkční součásti zplyňovacích nebo spalovacích zařízení. V důsledku spékání popelovin dochází k ucpání přístupových cest pro palivo a vzduch. Teploty tavení popelovin tedy slouží hlavně pro určení bezpečných provozních teplot pro zařízení, aby nedocházelo při jeho provozování k těmto nežádoucím jevům [5]. Drť z nábytkářské dřevo-tržsky navzdory relativně vysokým obsahům minerálních látek vykazuje teploty tavení popelovin podobné dřevinám.

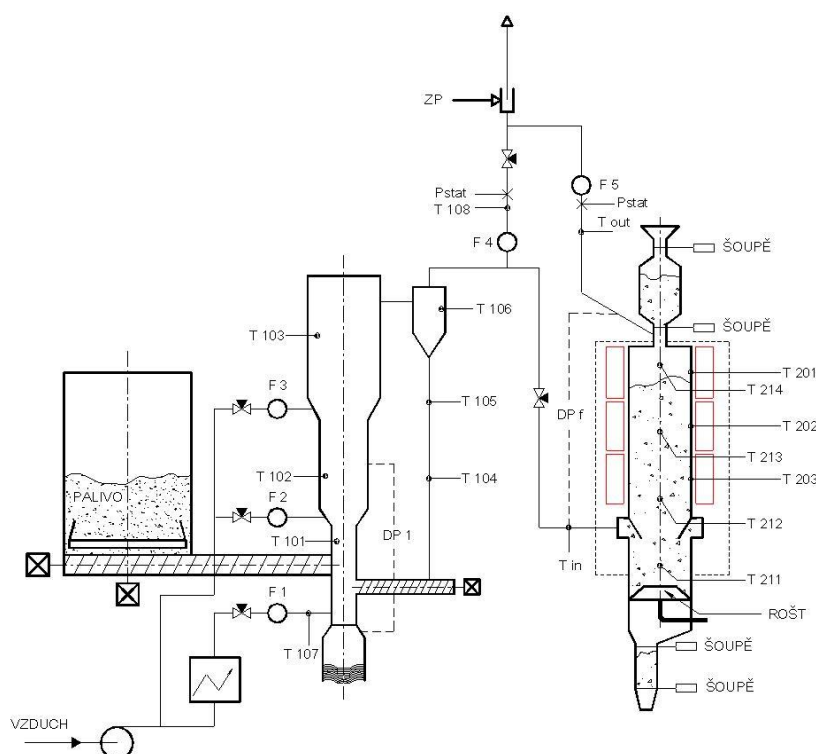
Tab. 5 Hodnoty teplot tavení popelovin z drti z nábytku [2]

Teploty tavení popela [°C]	
teplota spékání	1220
počátek měknutí popela	1330
Bod tání popela	1390
počátek tečení popela	1400

EXPERIMENTÁLNÍ MĚŘENÍ:

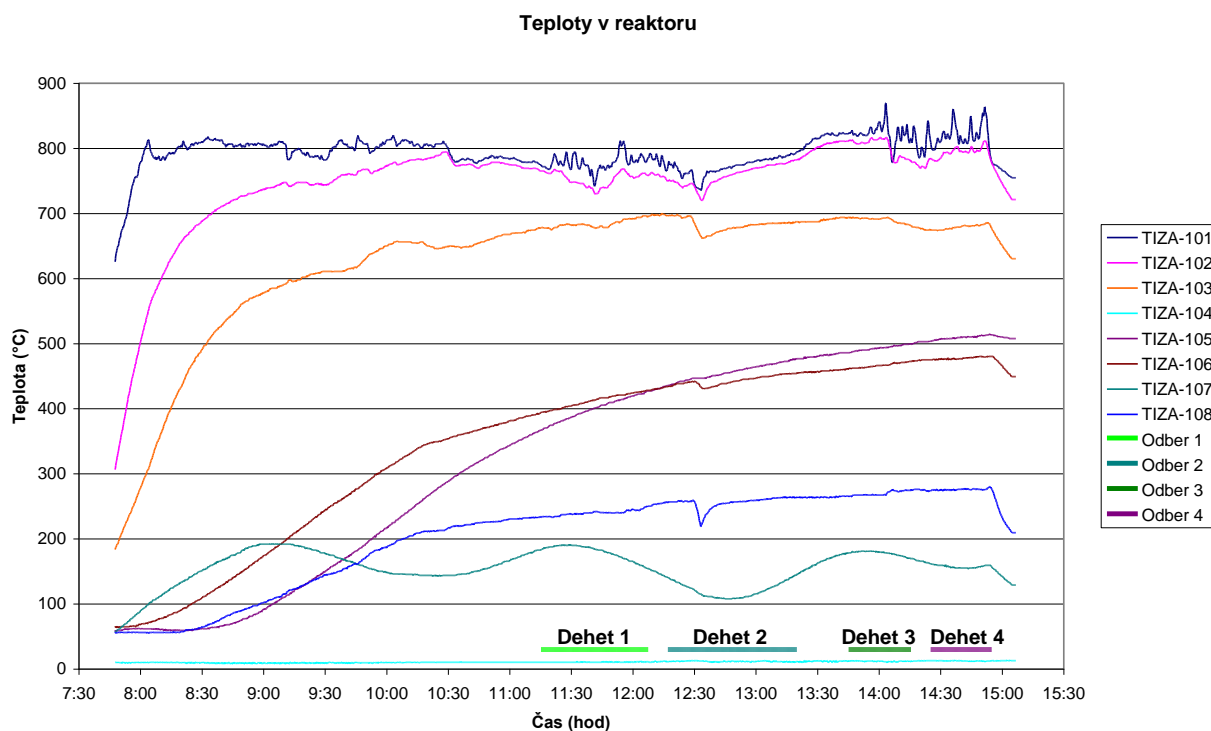
Měření probíhalo v říjnu roku 2010 na experimentálním zplyňovacím zařízení BIOFLUID 100, které je umístěno v laboratořích energetického ústavu. Účelem měření bylo pouze ověřit možnosti zplyňování kontaminované biomasy (dř z nábytkářské dřevo-třísky). Protože se nejedná o klasické palivo zapadající mezi obnovitelné zdroje měření sloužilo k ověření a nalezení vhodné metodiky zplyňování. Zkouška byla zaměřena na samotný proces zplyňování tohoto materiálu, zda nenastávají a pokud ano tak jaké provozní problémy.

Měření probíhalo pouze na zplyňovacím reaktoru, produkovaný plyn neprocházel přes horký katalytický filtr (HKF) Výsledný plyn nebyl po nijak čištěn, odcházel přímo na fléru. K dispozici jsou proto pouze data z měřících míst ve zplyňovacím reaktoru. Jednotlivá měřící místa jsou naznačena na schématu zplyňovacího zařízení Obr.2. Podrobnější informace o měření jsou uvedeny v interní zprávě energetického ústavu (zpráva VUT-FSI-OEI č.012/2010) - [6]



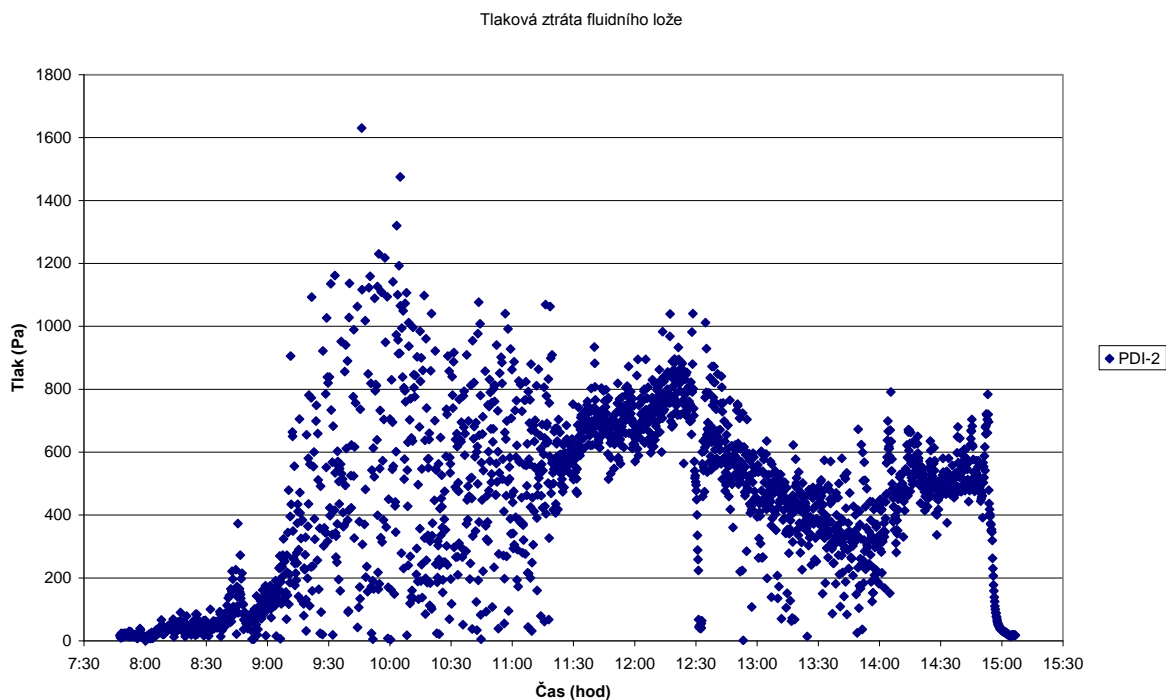
Obr. 5 Schéma experimentálního stendu BIOFLUID 100 s naznačenými měřícími místy.

Po počátečních problémech se podařilo BIOFLUID zprovoznit na druhý pokus asi v 7:40. Pravděpodobnou příčinou bylo nastavení velkého množství primárního vzduchu, palivo relativně jemné konzistence zřejmě ulétalo z fluidní vrstvy, respektive se stabilní fluidní vrstva nemohla pořádně vytvořit. Po zahřátí freeboardu pomocí zapnutého terciálního vstupu vzduchu a stabilizaci teplot v zařízení začal asi 11:15 odběr vzorků plynu a dehtů.



Obr. 6 Průběh teplot v reaktoru a označení časového průběhu odběru vzorku dehtů – 6.10.2010 [6]

Pro dokreslení průběhu zplyňovacího procesu byly odebrány vzorky prokukované plynné směsi a také vzorky dehtu v plynu obsažené. Rozbory vzorků plynu a dehtu byly provedeny na VŠCHT Praha. Byly provedeny celkem 4 odběry dehtů (pozn.: dle tar-protokolu, v grafech znázorněny vodorovnými čarami), před každým odběrem a po jeho skončení byl odebrán plyn do skleněných vzorkovnic („myší“).



Obr. 7 Vývoj tlakové ztráty fluidního lože v průběhu pokusu (PDI-2) [6]

Jak je patrné z obrázku č. 4 ztráta fluidního lože je značně rozkolísaná zejména ze začátku zplyňování. Navíc dosahované hodnoty tlakové ztráty lože přesahují typické hodnoty pro biomasu ve formě štěpky. Tyto hodnoty se většinou u dřevní štěpky pohybují v rozsahu od 200 do 400 [Pa]. Zde v první části měření (od 9:00 do asi 11:15) kolísají v od 0 do 1200 [Pa], což naznačuje, že nebyla vytvořena stabilní fluidní vrstva. V dalším průběhu pokusu se fluidní vrstva poněkud stabilizovala (tlaková ztráta lože se držela kolem 500 [Pa]). Kvalita výsledného plynu byla ale poněkud horší. [6]



Obr. 8 Pohled do spodní části fluidního lože reaktoru (dochází k zapěchování vstupu vzduchu i paliva)

ZÁVĚR

Cílem tohoto měření bylo zejména vyzkoušet jiný materiál než pro BIOFLUID běžně používané palivo. Kontaminovaná biomasa někdy také označována jako sekundární biomasa (dřeviny nebo rostliny mající primární využití jiné než energetické, např.: stavební materiál, trámy, odpad z dřeva zpracovatelského průmyslu) má vyšší obsahy halogenových sloučenin. Tyto sloučeniny se do biomasy dostanou nejčastěji při průběhu zpracování a ošetřování dřeva před nežádoucími vlivy a organizmy. Nejčastěji se jedná o výše zmíněné biocidní látky, které mají prodloužit životnost výrobků a minimalizovat nežádoucí účinky prostředí na dřevní materiál. Pro spalování nebo zplyňování takto kontaminovaného materiálu to má za následek vyšší produkci jedovatých sloučenin ve spalinách nebo produkovaném plynu. Vyšší koncentrace nežádoucích látek může mít neblahý dopad na samotné zařízení a samozřejmě na živé organizmy a životní prostředí.

Co se týká samotného procesu zplyňování byla jeho stabilita poněkud horší, jak je patrné na časových průbězích měření. Ze začátku měření se nedařilo dosáhnout stabilní fluidní vrstvy a při pozdější stabilizaci byla hodnota tlakové ztráty stále poměrně vysoká. Důvodem rozkolísanosti tlakové ztráty fluidní vrstvy by mohla být nehomogenita testovaného paliva. Drť z nábytku měla relativně velký podíl jemné frakce (dalo by se říci prachu), který při promíchávání zásobníku mohl propadnout na dno a tím se dostal do zplyňovacího reaktoru jako první. Jemné částičky ulétávaly z reaktoru a nemohla se tak vytvořit stabilní fluidní vrstva.

Hodnoty složení produkovaného plynu ukazují poměrně zvláštní vývoj složení plynu během pokusu, hlavně v odpolední části pokusu, kde byl zjištěn vysoký obsah kyslíku ve vzorku plynu. Konkrétní hodnoty složení plynu jsou uvedeny v interní zprávě energetického ústavu (zpráva VUT-FSI-OEI č.012/2010) - [6]. Možnou příčinou by mohla být netěsnost vzorkovacích nádob, nebo přisávání falešného vzduchu při odběru vzorku. Další z možných příčin by mohlo být opět prvotní odlétávání jemné frakce, ta má větší styčný povrch a zplyňovací reakce mohly probíhat snadněji (spíše hypotetická varianta).

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Alice Kotlánová: *PROTOKOL O ZKOUŠCE – vzorku paliva*: Akreditovaná zkušební laboratoř TÜV NORD Czech 2010
- [2] *Obrázek molekuli triclosanu*: Staženo dne 20.11.2010,;
<http://www.quantexlabs.com/AboutTriclosan/ABOUTTRICLOSAN.htm.htm>
- [3] Nigel W. Tame, Bogdan Z. Dlugogorski, Eric M. Kennedy: *Formation of dioxins and furans during combustion of treated wood*., Elsevier Science, Progress in Energy and Combustion Science 33 (2007) 384–408
- [4] Skála Z., Ochotek T.: *Energetické parametry biomasy*, projekt GAČR 101/04/1278, rok 2007 ISBN 978-80-214-3493-6
- [5] Moskalík J., Baláš M., Lisý M., Bogdálék J.: *Tavení popele z biomasy*, Sborník ze semináře Energie z biomasy IX, VUT Brno Fakulta Strojního Inženýrství, IBSN 978-80-214-3803-3
- [6] Moskalík J., Baláš M., Lisý M., Škvařil J., Štelcl O.: *Provozní zkoušky zplyňování kontaminované biomasy (drť z nábytkářské dřevo-třísky)zpráva VUT-FSI-OEI č. 012/2010*, Interní zpráva energetického ústavu. Brno 2010

PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek vznikl za podpory specifického výzkumu VUT v Brně, Fakulty strojního inženýrství, konkrétně projektu „Termická likvidace kontaminované biomasy“ FSI-J-10-40.