

PROBLEMATIKA VYUŽITÍ ALTERNATIVNÍHO PALIVA Z EKOLOGICKÝCH ZÁTĚŽÍ**Jan Hrdlička, Lukáš Pilarš**

ČVUT v Praze, Fakulta strojní, Ústav energetiky, Technická 4, 166 07 Praha 6
email: jan.hrdlicka@fs.cvut.cz

Tento příspěvek shrnuje získané poznatky při řešení možnosti energetického využití alternativního paliva formou přímého spalování s využitím fluidní vrstvy. Všechny spalovací zkoušky ukázaly zásadní problémy s tavením popelovin, limitující tak využití fluidní vrstvy. Další analýzy měly za cíl přibližné stanovení teplotní úrovně tavení popelovin a zjištění důvodu jejich roztavení ve fluidní vrstvě. Zásadním zjištěním je zřejmě velká nehomogenita paliva, způsobující lokální přehřátí fluidní vrstvy nad mez tepelné stability popelovin i inertního materiálu.

Klíčová slova: spalování; alternativní palivo; fluidní vrstva; tavení popelovin

ÚVOD

V posledních několika letech se postupně zvyšuje zájem na využívání tzv. alternativních paliv, vzhledem ke končícím kontraktům na dodávky hnědého uhlí zejména pro sektor komunálního teplárenství. Není přitom nikde exaktně definováno, zejména z hlediska legislativy, co konkrétně pojem alternativní palivo představuje. Obvykle jsou tak nazývána paliva, která nejsou pro daný způsob využití typická. Například podle [1] jsou tak v oblasti spalovacích motorů označována všechna paliva, která nejsou ropného původu. Z tohoto pohledu se z hlediska tuhých paliv v energetice může jednat o paliva vyrobená z odpadních materiálů, ale není tak v současnosti označována biomasa.

V ČR existuje řada lokalit, ve kterých jsou deponovány odpadní produkty z nejrůznějších druhů (petro)chemického průmyslu. Kromě toho, že představují velké ekologické riziko pro místní prostředí (např. kontaminace spodní vody), jedná se o materiály s relativně velkým zbytkovým energetickým obsahem, který je možné využít. Zároveň je vhodné se tímto způsobem ekologické zátěže zbavit. Tento příspěvek představuje výsledky úvodní studie využití dvou různých paliv vyrobených z podobných materiálů formou spoluspalování s uhlím ve fluidní vrstvě. Podle současných informací je odpadního materiálu k dispozici až několik stovek tisíc tun, jedná se tedy o relativně dlouhodobou záležitost, kdy má smysl řešit problematiku jeho využití detailně.

ALTERNATIVNÍ PALIVO

Pro provedení úvodních experimentů byly použity dva druhy alternativního paliva, označené jako AF1 a AF2. Obě obsahují stejné hlavní komponenty, ale v odlišném zastoupení. Hlavními komponentami je odpadní materiál z ekologické zátěže, černé uhlí z produkce OKD a vápno. Složení obou paliv je následující:

- AF1: 55 % černé uhlí, 35 % odpadní materiál, 10 % vápno
- AF2: 10 % černé uhlí, 75 % odpadní materiál, 15 % vápno

Dle deklarace výrobce by palivo mělo být homogenní, nicméně realita byla poněkud odlišná. Palivo zjevně obsahovalo separované části jednotlivých komponent, konkrétně uhlí a odpadního materiálu. Pro potřebné stanovení palivových vlastností obou alternativních paliv byly připraveny homogenní analytické vzorky. Složení obou paliv je uvedeno v tabulce 1.

Tab. 1 Vlastnosti alternativních paliv.

Parametr	AF1	AF2
A^r (%)	39,40	48,13
A^d (%)	46,23	54,57
W^r_t (%)	14,79	11,80
V^{daf} (%)	73,56	66,68
C^{daf} (%)	65,47	85,32
H^{daf} (%)	8,36	7,55
N^{daf} (%)	0,02	1,04
S^{daf} (%)	6,75	4,30
O^{daf} (%)	19,43	1,77
C^l_d (%)	0,031	0,041
$Q_{s,r}$ (MJ/kg)	13,44	13,79
$Q_{i,r}$ (MJ/kg)	12,25	12,73

Obě paliva jsou vysoce popelnatá s relativně nízkým podílem vlhkosti. I přes obrovský podíl balastních složek však mají relativně vysokou výhřevnost. To je dáno složením hořlaviny, která obsahuje velký podíl uhlíku. To je výrazné zejména u paliva AF2, u kterého je poměrem C:H = 11,3 a C:O = 48 identifikován výrazný podíl vyšších ropných uhlovodíků. To odpovídá i zastoupení jednotlivých komponent. Je také zajímavé, že palivo AF1 s vyšším podílem uhlí má obsah chlóru 0,32%, a palivo AF2 s obsahem pouze 10% uhlí má podíl chlóru 0,047%. Vzhledem k původu uhlí lze ale předpokládat, že nositelem chlóru v alternativních palivech je uhlí a nikoliv materiál lagun. V karvinských slojích je výskyt chlóru v surovém uhlí cca 0,06 až 0,1% hm. V polských černých uhlích z katovické oblasti je obsah chlóru 0,5 až 0,6% hm.

SPALOVACÍ ZKOUŠKY

Spalovací zkouška s těmito palivy je nezbytným krokem před jejich průmyslovým nasazením. Pro zkoušky byla vybrána technologie fluidní vrstvy především z toho důvodu, že lze u takových zařízení lépe zajistit řízení, resp. omezení plynných emisí, než u roštového spalování. Možnost práškového spalování nebyla vzhledem ke konzistenci obou alternativních paliv vůbec uvažována. Nepřekročitelným technologickým problémem by bylo především mletí paliva na požadovanou velikost pod 100 μm .

Zkoušky byly provedeny na 500 kW kotli s bublinkovou fluidní vrstvou v laboratoři Ústavu energetiky, přičemž byly zvoleny 2 materiály fluidní vrstvy. Jako první byl použit cizí materiál – keramzit a s ním byly provedeny zkoušky samostatného spalování obou alternativních paliv. Zkoušky ovšem byly velice rychle ukončeny z důvodu extrémně rychlého roztavení popelovin i materiálu vrstvy, přičemž větší rychlost slinutí byla pozorována u paliva AF2, které obsahuje větší podíl odpadního materiálu. Velké potíže byly rovněž se zalepováním šnekového dopravníku paliva, pozorované zejména u paliva AF2. Ukázka slinutého keramického materiálu vrstvy a popeloviny paliva je na obrázku 1.

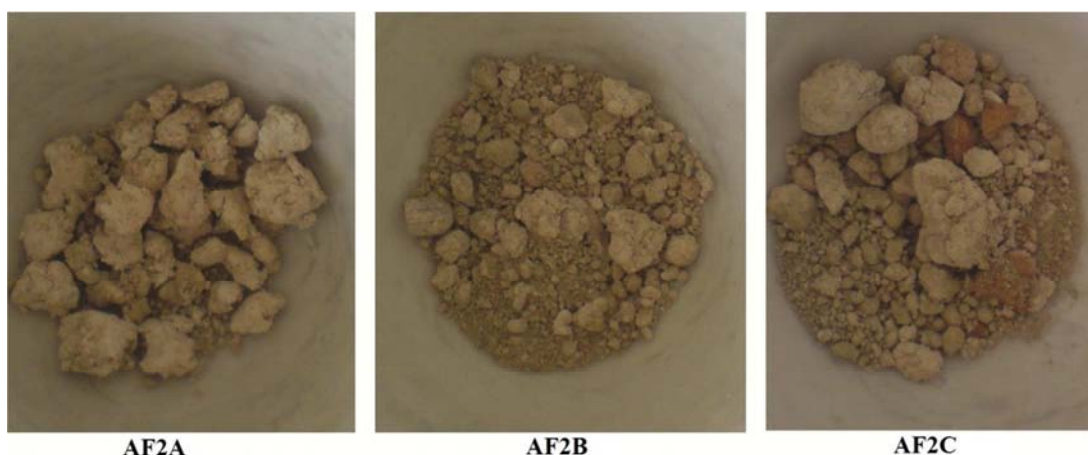


Obr. 1 Slinuté popeloviny a materiál vrstvy ze spalovací zkoušky paliva AF1.

Jako jeden z důvodů tohoto jevu byla uvažována nevhodná volba materiálu fluidní vrstvy, resp. teoretická možnost reakce sloučenin popelovin paliva a materiálu vrstvy v jeho vysoce porézní struktuře. Proto byl zvolen jiný materiál, tentokrát se jednalo o popelovou fluidní vrstvu původem z fluidního kotle spalujícího hnědé uhlí. Nicméně výsledek byl naprosto stejný, opět došlo ke slnutí fluidní vrstvy a tím k ukončení zkoušky. Vystala tedy otázka, z jakého důvodu slnutí nastalo. Během všech zkoušek byl pozorován zajímavý jev v záznamu teploty fluidní vrstvy. Po vyhřátí vrstvy plynovým hořákem na cca 750°C bylo do vrstvy přivedeno palivo. Po jeho vznícení se teplota vrstvy ustálila na hodnotách okolo 850°C, nicméně po krátké době začalo docházet ke krátkodobým špičkám teploty až na hodnoty okolo 1150°C. Přitom byla pozorována jasná ložiska ve vrstvě, zřejmě indikující lokální vznícení těch částí alternativního paliva, které vzhledem k nehomogenitě paliva obsahovaly převažující podíl odpadního ropného materiálu. Nejpravděpodobnější možností se proto stala hypotéza lokálního (globálně neměřitelného) nárůstu teploty vrstvy nad mez teploty tavitelnosti popelovin či materiálu vrstvy. Ověření bylo provedeno pomocí laboratorního experimentu.

VYHODNOCENÍ CHOVÁNÍ ALTERNATIVNÍHO PALIVA ZA VYSOKÉ TEPLoty

Experiment spočíval nejprve v provedení zkoušky řízené tepelné degradace vzorků obou alternativních paliv s cílem sledovat známky tavení popelovin. Podstatou bylo vzorek nejprve řízeně zbavit prchavé hořlaviny tak, aby nedošlo k jeho samovolnému vznícení. Tento krok představovalo zahřátí vzorku na 300°C a udržení této teploty po dobu 3 hodin. Poté byl vzorek ve vzdušném prostředí řízeně zahříván postupně až na teplotu 1050°C tak, aby byla spálena i veškerá fixní hořlavina. Při této teplotě byly poté vizuálně sledovány známky měknutí popelovin. Zároveň byla provedena i hmotnostní bilance. Pro tuto zkoušku byly voleny vždy 3 vzorky od obou alternativních paliv. Prvním byl homogenní vzorek (značeno C), druhým část původního vzorku obsahující převážně uhelnou frakci (značeno B) a třetím vzorek s převažující frakcí odpadního materiálu (značeno A), celkem tedy 6 vzorků. Tímto postupem byly vytvořeny vzorky popela, které byly poté podrobeny prvkové analýze pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie. Příklad vzhledu materiálů po ukončení řízeného spalování je na obrázku 2.



Obr. 2 Fotografie vzorků alternativního paliva AF2 po ukončení zkoušky tepelné degradace.

Na fotografiích jsou zřejmé pevné hrudky, které vznikly po spálení části pocházející z odpadního materiálu, zatímco ze spálení uhelné frakce vznikl jemný prášek. Žádný ze vzorků však nevykazoval známky natavování popeloviny. K těmto šesti vzorkům bylo připojeno 5 dalších – oba původní materiály fluidní vrstvy a odebrané vzorky slinuté vrstvy po všech třech provedených spalovacích zkouškách. Tyto dodatečné vzorky jsou značeny takto:

- SPAF1A: palivo AF1, materiál vrstvy keramzit
- SPAF1B: palivo AF1, materiál vrstvy uhelný popel
- SPAF2: palivo AF2, materiál vrstvy keramzit

Výsledky XRF analýzy jsou shrnuty v tabulce 2.

Tab. 2 Výsledky XRF prvkové analýzy, majoritní prvky; koncentrace prvků jsou v hm.% oxidu daného prvku v nejvyšším oxidačním stupni; síra je uvedena jako síran a fosfor jako fosforečnan.

hm. %	Na	K	Ca	Mg	Si	Al	P	S	Fe
uhelný popel	0,186	1,03	21,36	1,40	32,45	23,57	0,120	13,38	4,58
keramzit	0,701	2,99	5,42	2,50	44,34	28,98	0,309	0,271	10,34
AF1A	0,403	0,28	46,88	1,40	22,84	7,35	0,354	18,08	1,87
AF1B	0,733	1,02	35,93	1,49	28,48	12,83	0,473	14,43	3,57
AF1C	0,632	1,05	39,23	1,51	25,35	13,50	0,423	12,93	4,10
AF2A	0,353	0,22	48,19	1,32	21,75	6,66	0,340	18,66	1,86
AF2B	0,367	0,28	48,25	1,24	19,79	6,51	0,331	20,42	2,02
AF2C	0,523	0,50	44,57	1,27	21,72	7,78	0,316	20,14	2,34
SPAF1A	0,893	2,76	14,92	2,03	43,40	22,48	0,273	1,65	8,40
SPAF1B	0,982	1,72	32,72	1,32	32,64	16,33	0,344	6,93	5,69
SPAF2	0,811	2,94	13,16	2,29	41,12	24,77	0,297	2,47	8,57

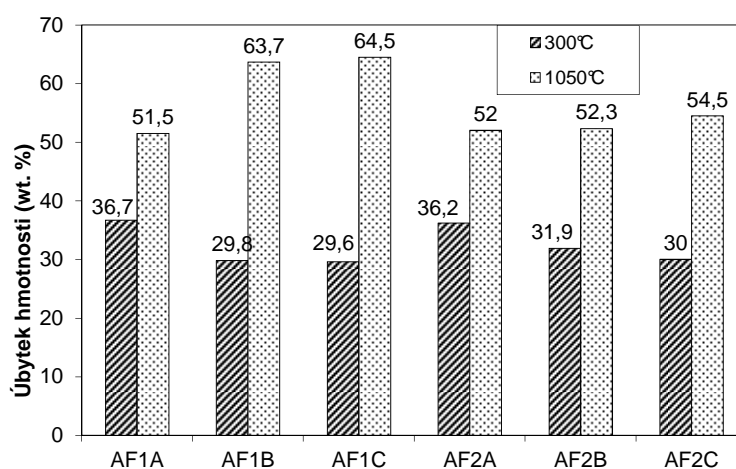
Především je nutné zmínit, že všechny vzorky, uvedené v tabulce (kromě keramzitu), prošly určitým tepelným namáháním. U vzorků AF1A-C a AF2A-C se jedná o maximální teplotu 1050°C, u vzorku popela cca 850°C a u vzorků SPAFXY je teplota neidentifikovatelná. Ve všech těchto případech to však znamená, že jejich složení je do určité míry odlišné od složení popelovin, které byly obsaženy v původním palivu, a proto i dále vyhodnocená kritéria jsou do jisté míry zatížena určitou chybou. Některé těkavé sloučeniny částečně přešly do plynné fáze a odešly spolu se spaliny (např. chloridy některých alkalických kovů), u jiných došlo k tepelnému rozkladu a tím ke změně hmotnostního podílu, typicky např. rozklad uhličitánů. Tyto údaje byly poté použity k výpočtu charakteristických parametrů týkajících se vlastností popelů (popř. původních paliv) ve spalovacím procesu.

Těmito parametry jsou:

- Teuneho číslo, určující oblast teploty tání popela [2]
- koeficienty určující sklony k tvorbě strusky R_s a nánosů R_p [2]
- výpočet teploty deformace a tečení popelovin podle [3]

VÝSLEDKY A DISKUSE

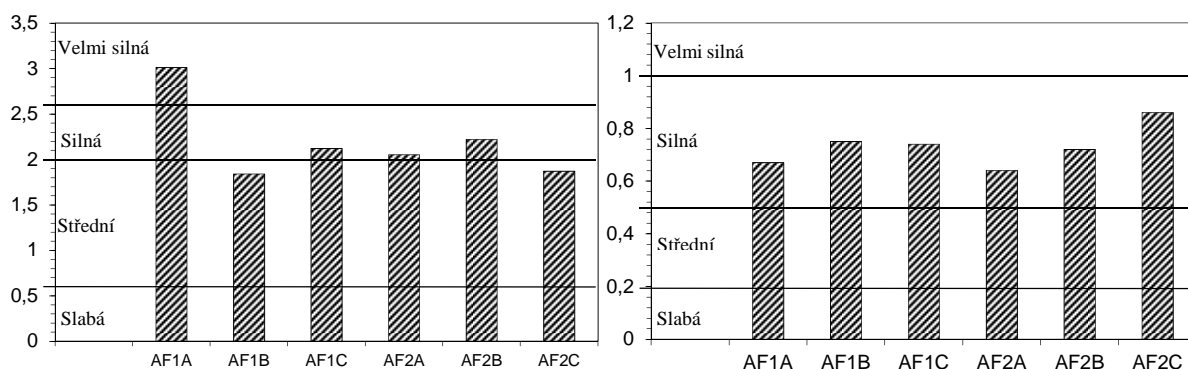
Hlavním výsledkem provedené zkoušky teplotní deformace bylo vizuální pozorování případných známek počátku tavení popelovin. Nic takového však po ukončení zkoušky nebylo zjištěno, z čehož lze vzhledem k omezené objektivitě takového pozorování usuzovat, že při teplotě 1050°C ještě k žádnému tavení popelovin takového rozsahu, že by tím mohlo dojít k sintraci celé fluidní vrstvy v kotli, nedochází. To také podporuje hypotézu, že k roztavení popelovin došlo vlivem výrazně vyšší teploty, která mohla být ve vrstvě vlivem nehomogenity paliva lokálně dosažena. Hmotnostní bilance degradační zkoušky je shrnuta v grafu na obrázku 3.



Obr. 3 Hmotnostní bilance zkoušky tepelné degradace vzorků alternativních paliv.

U výsledků bilance lze vysledovat skutečnost, že úbytek hmotnosti je při 300°C vždy nejvyšší u typu vzorku A, tj. u vzorku, kdy byla odebrána samostatná část s velkým obsahem odpadního materiálu. U obou dalších vzorků B a C je úbytek hmotnosti nižší. Nebyl přitom zjištěn výraznější rozdíl mezi oběma alternativními palivy. Úbytek hmotnosti při teplotě 1050°C je logicky správný a je nižší u paliva AF2, neboť v tomto palivu je dle základního rozboru vyšší obsah popela. Ten lze rovněž jednoduše určit odečtením těchto hodnot od 100 %. V průměru je pak u vzorku AF1 obsah popela 40 % a u vzorku AF2 47 %, což relativně dobře odpovídá hodnotám zjištěným hrubým rozбором v tabulce 1. Teoreticky by se hodnota úbytku hmotnosti u vzorků typu C měla pohybovat mezi hodnotami zjištěnými pro vzorky A a B, tato skutečnost však bilancí zjištěna nebyla, je ovšem nutné dodat, že typy vzorků byly rozlišovány pouze podle vizuálního hodnocení. Vyšší úbytek hmotnosti u vzorků typu A podporuje předpoklad, že v souvislosti s pozorovanými problémy spékání popelovin ve fluidní vrstvě hraje nehomogenita paliva důležitou roli. Výsledek této hmotnostní bilance naznačuje, že určité části paliva obsahují vyšší podíl prchavé hořlaviny, než ostatní, a že se jedná o ty frakce, které obsahují vyšší podíl ropných složek, pocházejících z odpadního materiálu. To zároveň podporuje úvahu, že tyto frakce skutečně mohou způsobit při svém vznícení lokální výrazné zvýšení teploty a tím způsobit roztavení popelovin.

Vyhodnocení charakteristických parametrů je uvedeno v následujících dvou grafech na obrázku 4 a v tabulce 3.

Obr. 4 Vyhodnocení parametru tendence k tvorbě strusky R_s (vlevo) a k tvorbě úsad R_p (vpravo).

Tab. 3 Vyhodnocení Teuneho čísla a teplot deformace a tečení popela.

Vzorek	Teplota deformace DT (°C)	Teplota tečení FT (°C)	Te (-)
uhelný popel	---	---	2,0
keramzit	---	---	4,0
AF1A	1250	1299	0,6
AF1B	1229	1313	1,0
AF1C	1235	1308	0,9
AF2A	1253	1297	0,6
AF2B	1253	1297	0,5
AF2C	1246	1302	0,6
SPAF1A	---	---	2,6
SPAF1B	---	---	1,2
SPAF2	---	---	2,7

Je nutné zmínit, že ne pro všechny vzorky bylo možné určit všechny parametry. Důvod je ten, že parametry R_s a R_p a teploty DT a FT se počítají na původní palivo, zatímco Teuneho číslo pro popel. Proto první čtyři jmenované nemohly být určeny pro inertní materiály vrstvy a pro odebrané vzorky spečené vrstvy.

Z parametrů R_s a R_p je pro chování ve vrstvě důležitý především parametr tendence k tvorbě strusky. Ten se pohybuje v oblasti „střední“ až „silný“. Výsledky v tabulce 3 jsou poněkud rozporuplné. Hodnoty Teuneho čísla, které jsou u vzorků AF1X a AF2X v rozsahu 0,5 – 1 znamenají, že tavitelnost popelovin by se měla pohybovat pod hodnotou 1200°C, zatímco výpočet teploty deformace poskytuje výsledky vyšší než 1200°C. U vyhodnocení Teuneho čísla není určen druh závislosti mezi jeho hodnotou a teplotou tavitelnosti, existují pouze 3 diskrétní hodnoty odpovídající třem teplotním úrovním. Není proto možné provést extrapolaci mimo uvedený rozsah, i když po proložení regresní křivky uvedenými třemi body se jedná s hodnotou spolehlivosti 0,99 o lineární závislost. Znalost závislosti by jinak byla velmi potřebná, neboť u všech vzorků paliva se hodnoty Te pohybují okolo 0,9 – 1, přičemž podle literatury je nejnižší definovaná hodnota 2,5 odpovídající 1200°C. Pokud by bylo možné předpokládat, že závislost je skutečně lineární, pak by hodnotě Te = 1 odpovídala teplota tavení přibližně 1040°C. To se nejvíce jako příliš pravděpodobné, neboť, jak bylo zmíněno výše, u testovaných vzorků při teplotě 1050°C nebyly pozorovány žádné známky tavení popeloviny.

Velmi zajímavé je také vyhodnocení Teuneho čísla pro keramzit, popel, a spečené vzorky odebrané po zkouškách. Keramzit vykazuje hodnotu Teuneho čísla 4,0, což by odpovídalo teplotě počátku tavení okolo 1300 – 1350°C a je možné tuto hodnotu považovat za reálnou. Pokud se však podíváme na vzorek popela coby inertní náplně fluidní vrstvy, vykazuje hodnotu Te = 2, což by mělo odpovídat teplotě přibližně 1150°C. Typické hodnoty tavitelnosti popelovin severočeských hnědých uhlí jsou však okolo 1200 – 1250°C. Hodnoty vypočítané pro vzorky alternativního paliva by pak ukazovaly na teploty tavení ještě nižší, než je tomu u uhlého popela. To však příliš nekoresponduje s hodnotami vypočtenými v tabulce 3. Určité srovnání poskytuje výše popsaná zkouška tepelné degradace vzorků, kdy, jak již bylo zmíněno, při teplotě 1050°C nebyly pozorovány žádné

známky tavení popelovin. Tento závěr upřednostňuje výpočet teplot DT a FT podle [2]. Lze tedy přijmout závěr, že teplotu počátku tavení popelovin u vzorků alternativního lze očekávat v oblasti okolo 1200°C.

ZÁVĚR

Provedené spalovací zkoušky ukázaly, že testovaná alternativní paliva vykazují intenzivní tavení popelovin, nezávisle na podílu jednotlivých složek i použitého inertního materiálu fluidní vrstvy. Z dalších provedených testů lze usuzovat, že tavitelnost popelovin těchto paliv se pohybuje okolo 1200°C. Za normálních okolností by tedy pozorované problémy neměly nastat. Jako nejvíce pravděpodobná se tak jeví hypotéza, podpořená zjištěními během spalovacích zkoušek, že klíčovým problémem je nehomogenita alternativního paliva, která způsobuje akumulaci jedné z jeho složek (odpadní materiál ropného původu). Vznícení této frakce, která má velmi vysokou výhřevnost (odhad okolo 30 MJ/kg) a převažující podíl prchavých složek, způsobí lokální nárůst teploty, pravděpodobně podstatně výše, než je tepelná stabilita popelovin, odhadovaná na 1200°C. Využití fluidní vrstvy se tedy pro toto palivo jeví jako velmi problematické a bude třeba hledat jiná řešení.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] DAGSVIK, J.K. et al (2002): Potential demand for alternative fuel vehicles, Transportation Research Part B 2002, Vol. 36, p. 361 – 384. ISSN 0191-2615
- [2] TOMECZEK, J. (1994): Coal Combustion, Krieger Publishing Company. ISBN 0-89464-651-6
- [3] KALTSCHMITT, M., HARTMANN, HOFBAUER, H. (2009): Energie aus Biomasse, Springer. ISBN 978-3-540-85094-6