

PROBLEMATIKA STANOVENÍ CHARAKTERISTICKÝCH TEPLOT TAVITELNOSTI POPELA BIOMASY

JIRÍ HORÁK^a, ZUZANA JANKOVSKÁ^a,
MICHAL BRANC^a, FRANTIŠEK STRAKA^b,
PETR BURYAN^c, PETR KUBESA^a, FRANTIŠEK
HOPAN^a a KAMIL KRPEC^a

^a VŠB – Technická univerzita Ostrava, Výzkumné energetické centrum, Inovace pro efektivitu a životní prostředí, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava, ^b Ústav pro výzkum a využití paliv, a.s., Podnikatelská 552, 190 11 Praha 9, ^c Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha 6,
zuzana.mikulova@vsb.cz, uvppraha@iol.cz,
petr.buryan@vscht.cz

Došlo 17.10.12, přepracováno 19.3.13, přijato 8.4.13.
Rukopis byl zařazen k tisku v rámci placené služby
urychleného publikování.

Klíčová slova: charakteristické teploty tavitelnosti popela,
biomasa, metodika

Úvod

S rozvojem využívání alternativních biopaliv rostlinného původu se objevil problém se spékáním popelů těchto materiálů v prostoru ohniště a jejich nalepováním na teplosměnných plochách. Je zřejmé, že za problémem stojí nízké charakteristické teploty tavitelnosti popela (TTP) těchto paliv.

Problémem rostlinných popelovin jsou volné oxidy (SiO_2 , CaO , Na_2O , K_2O) a chloridy, které výrazně snižují body tání.

Eutektika aluminosilikátů tvořících popelovinu uhlí leží nad teplotou 1200°C , zatímco eutektika rostlinných popelovin leží při daleko nižších teplotách. Eutektické teploty pro směsi alkalických kovů spolu s oxidem křemičitým nebo fosforečným mají nízké body tání: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ (874°C), $\text{K}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ (770°C) a $2 \text{CaO} \cdot 3 \text{P}_2\text{O}_5$ (774°C) (cit.¹).

Charakteristickými TTP jsou definovány teploty, při kterých dochází k fyzikálně chemickým změnám ve struktuře popeloviny a jsou určeny úrovní deformace zkušebních tělísek. Používané názvosloví se mírně liší, nicméně charakteristické TTP jsou čtyři a jedná se o teplotu sintrace t_s (spékání, smršťování tělíska), měknutí t_a (deformace, lepení, počátek měknutí tělíska), tání t_b (tělísko se ztaví v polokulový tvar) a tečení t_c (zkušební tělísko se roztéká). Jednotlivé názvy v podstatě vystihují počátky změn probíhajících v popelu².

Jedním z faktorů, který ovlivňuje výsledky, je daná metodika stanovení charakteristických TTP. Samotná metodika je založena na žihání vzorku paliva, vytvoření zkušebního tělíska ze získaného popela a následném vizuálním sledování deformací tělíska během ohřevu, přičemž stupně deformace určují jednotlivé charakteristické TTP. V uvedeném postupu, který byl vytvořen pro tuhá fosilní paliva, hraje významnou roli fáze přípravy popela, především teplota žihání a chemické složení vzorku.

Z pohledů provozovatelů spalovacích zařízení jsou nejdůležitější teploty sintrace a měknutí popela. Proces sintrace probíhá v pevné fázi popela, což vede ke spékání zrněk a chemickým změnám. Tento proces je ovlivněn chemickým složením, deformacemi a velikostí povrchu zrněk. Proces měknutí charakterizuje stav, kdy některá složka popela přechází do taveniny. Popel tedy přechází ve směs taveniny a pevné fáze a se vzrůstající teplotou dochází k nárůstu podílu taveniny. Tvarová deformace tělíska je pak definována teplotou tání a tečení.

Tento článek popisuje existující metodické přístupy ke stanovení charakteristických TTP pro tuhá fosilní paliva a diskutuje jejich vhodnost použití pro biomasu. Rovněž prezentuje odlišnosti ve výsledcích charakteristických TTP stanovených dle 4 různých postupů.

Současné metodické přístupy

Normy používané pro určení charakteristických TTP

Norma pro zkoušení tuhých paliv ČSN 44 1359:1984, která byla zavedenou normou RVHP s označením ST SEV 3430-81 (cit.³) byla v roce 2000 nahrazena mezinárodním standardem ISO 540, který se stal českou normou ČSN ISO 540 (cit.⁴). Jak naznačují laboratorní protokoly, některé laboratoře užívají pro stanovení charakteristických TTP postupy dle zmíněné neplatné normy⁸, a to jak pro uhlí, tak pro biomasu. Uvedené normy byly určeny především pro tuhá fosilní paliva, principiálně však nic nebránilo aplikovat postup na biopaliva, protože jiná metodika stanovená normou neexistovala.

Problematiku určování charakteristických TTP biomasy začala řešit technická specifikace Evropské komise pro normalizaci (CEN) ve svém dokumentu CEN/TS 15370-1:2006 (cit.⁵). Dokument zaujal v roce 2007 statut předběžné české státní normy pod označením ČSN P CEN/TS 15370-1 (cit.⁴). Norma je součástí souboru předběžných norem týkajících se biopaliv a po případných návrzích členů CEN bude pravděpodobně přijata za evropskou normu. Prakticky totožná norma ČSN P CEN/TS 15404 (cit.⁷) platí i pro tuhá alternativní paliva.

Další metodika vznikla na Ústavu pro výzkum a využití paliv a.s. v Praze, kterou zpracoval Kuban⁸. Tato metodika stanovení charakteristických TTP je také založena na vizuálním pozorování tvarových změn tělíska, které jsou však na rozdíl od uvedených norem jinak definovány. Metodika navíc obsahuje zkoušku mechanické odolnosti při určení teploty počátku měknutí t_a , podrobně se věnuje

Tabulka I
Rozdíly při přípravě vzorku

Zdroj	Získávání popela	Úprava popela	Příprava zkušebního tělíska	Atmosféra ^a
ČSN ISO 540 (cit. ⁴) ČSN 44 1359 (cit. ³)	Dle ČSN ISO 1171 (cit. ¹²) Vzorek pod 0,212 mm se ohřívá na 500 °C během 1 h, izoterma 30–60 min, následuje ohřev na 815 °C a izoterma min 1 hod.	Drcení pod 0,075 mm	Formička, lis ani postup nepopsán; jehlan výšky 19 mm; krychlička o straně 3 až 7 mm, váleček o výšce = $\varnothing = 3$ až 9 mm, komolý kužel výšky 4 mm ($\varnothing$ 3/1,5 mm); pomocné látky: dextrin, voda, vazelína; sušení ve vzduchu, odstranění organické hmoty ohřevem na 815 °C	Red. Ox. Dle (cit. ³) také polored.
Kubant (cit. ⁸)	Částečně dle ČSN ISO 1171 (cit. ¹³) Vzorek pod 1 mm se ohřívá při rychlosti ohřevu 5° C/min do 250 °C, izoterma 1 h, následuje ohřev na 550 °C, po celou dobu přívod vzduchu a odvod prchavé hořlaviny přirozeným tahem. Izoterma 2 h při 550 °C a nuceně se přivádí vzduch, popřípadně se zvyšuje podíl O ₂ .	Sítování 0,2 mm, zbytek rozemlít, aby sítem prošel	Definovaná formička, lis i postup; vtláčecí tlak lisu 0,15 N/mm ² ; váleček o výšce = $\varnothing = 3$ mm; pomocné kapaliny: voda; sušení při 80 °C a následně při 160 °C (při velkém podílu K a S až při 410 °C)	Polored. Ox.
ČSN P CEN/TS 15370-1 (cit. ⁶)	Dle ČSN ISO 1171 (cit. ¹³) Vzorek pod 1 mm (pokud je nutné 0,25 mm) se vysuší (určení vlhkosti) a dále ohřívá při rychlosti ohřevu 5 °C/min do 250 °C, izoterma 1 h, následuje ohřev na 550 °C během hodiny a izoterma 2 h. Při pochybách rozdělit na menší vzorky a žíhat dalších 30 min nebo použít vodu nebo dusičnan amonný a opětovně ohřát na 550 °C	Drcení na rozměr pod 0,075 mm	Formička ani lis nepopsán; vtláčení tlak lisu 1,5 N/mm ² , váleček o výšce = $\varnothing = 3$ až 5 mm; pomocné látky: dextrin, voda, etanol; blíže nespecifikované sušení	Red. Ox.

^a [cit.⁴] Red. 55–65 obj.% CO + 35–45 obj.% CO₂ nebo 45–55 obj.% H₂ + 45–55 obj.% CO₂; Ox. vzduch nebo CO₂ [cit.³] Red.CO, Polored. CO/CO₂=3/2; Ox. vzduch, [cit.⁸] Polor. 79 obj.% N₂ + 20obj.% CO₂ + 1 obj.% H₂, Ox.vzduch, [cit.⁶] Red. 55–65 obj.% CO + 35–45 obj.% CO₂ nebo 45–55 obj.% H₂ + 45–55 obj.% CO₂; Ox. vzduch nebo CO₂

přípravě popela a zkušebního tělíska, přičemž postup v této metodice se liší od předchozích dvou.

Mimo uvedené normy a metodiku existuje ještě několik národních norem, které jsou zaměřeny na určení vlastností popela, jako je např. ASTM D 1857 (cit.⁹) a DIN 51730 (cit.¹⁰). Princip těchto metodik je stejný s výše popsanými normami ISO a CEN/TS.

Dále jsou experimentálně ověřovány způsoby určení vlastností popela pomocí stlačování při různých teplotách, drcení po předešlé tepelné expozici, dle množství alkalických oxidů v popelovině či fázových diagramů SiO₂-CaO-K₂O (cit.¹¹). Tyto experimentální způsoby však nejsou standardizovány v žádné normě, nemají dlouholetou a ověřenou tradici v konstrukční praxi a nevystihují skutečné chování popela ve spalovacích zařízeních.

Všechny metodiky stanovení charakteristických TTP

jsou založeny na stejných principech s drobnými odlišnostmi, které však mohou výrazně ovlivnit výsledek. Metody se liší způsobem přípravy vzorku popela a zkušebního tělíska. Tabulka I shrnuje důležité informace o způsobu získání popela, jeho úpravě, přípravě zkušebního tělíska a použité atmosféře.

Získávání popela

Při procesu získávání popela uvádějí metodiky^{8,13} určené pro biopaliva požadavek na snížení maximální teploty žíhání, konkrétně na 550 °C. Tepelným zdrojem při žíhání je i samotné vyhořívání hořlaviny ve vzorku, což by mohlo způsobit lokální navýšení teploty, proto je předepsán stupňovitý ohřev. Pokud by při přípravě popeloviny došlo k překročení požadovaných maximálních teplot

pro biomasu, mohly by ve struktuře popela proběhnout změny spojené se sintrací. Takový popel je pak pro potřeby dalších stanovení charakteristických TTP biomasy znehodnocen a výsledky jsou značně nedůvěryhodné. Metodiky pro tuhá fosilní paliva požadují teplotu žhání 815 °C, což je teplota, která se u některých biopaliv může blížit teplotě sintrace nebo měknutí. Tato skutečnost představuje jednu z hlavních příčin významně se lišících výsledků.

Další krok metody se týká úpravy velikosti částice popela. Drcení na rozměr částice menší než 0,075 mm vede ke zvětšení měrného povrchu, povrchové energie, zvětšení četnosti poruch v krystalové mřížce a zlepšení kontaktu mezi jednotlivými chemicky různorodými zrn, což má odezvu v chování popeloviny, které se tak odchyluje od podmínek při reálném spalování. Při roztření zrn dochází k podstatnému snížení teplot počátku sintrace a počátku měknutí⁸. Úpravě popeloviny je tedy nutné věnovat dostatečnou pozornost a postupovat dle aktuálních metodik.

Příprava zkušebního tělíska

Příprava tělíska je další oblastí, která může mít vliv na různé výsledky jednotlivých laboratorí. Dosud platné normy nespecifikují postup přípravy samotného tělíska pomocí formiček. V normách nejsou popsány rozměry formiček, postup plnění formiček ani postup vyjmutí tělíska z formičky. ČSN ISO 540 (cit.⁴) samotný postup přípravy tělíska vůbec nedefinuje. V normě⁶ je uvedeno, že ke vtlačení pasty do formičky má být využito pružinového ručního lisu s tlakem okolo 1,5 N mm⁻². Popis tohoto lisu však v normě není uveden. Metodika⁸ problematiku přípravy zkušebního tělíska řeší velice podrobně, přičemž definuje tvar formičky pro přípravu válečků a krychlíček, způsob a sílu vtlačení (0,15 N mm⁻²), způsob vytlačování tělíska z formičky i tvar pružinového hrotu (lisu). Tato část metodiky vychází z normy ČSN 441359:1967 (cit.¹⁴), na jejímž vývoji se Kubant⁸ podílel. Výtlačný pružinový hrot, formičky a pinzety zachycuje obr. 1. Tyto pomůcky byly použity i pro tělíska ověřovaná v rámci metody⁶. Použití

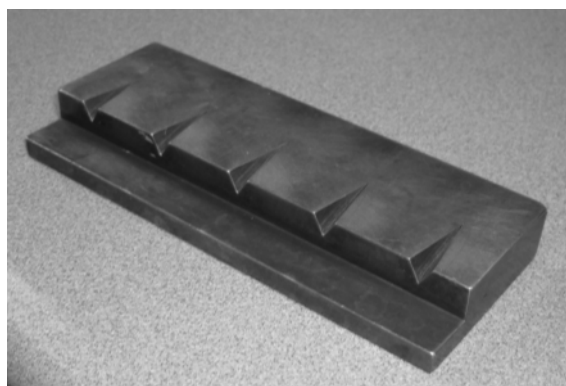
různých postupů vede k výrobě tělísek s odlišnými vlastnostmi, především o jiném zhutnění. Proto tělíska s odlišnými vlastnostmi vykazují rozdílné průběhy tvarových změn při ohřevu.

Dále lze nalézt rozdíly ve tvarech tělísek, pomocných látkách a procesu sušení. Vezmeme-li v úvahu možné tvary tělísek, naskytá se otázka, zda různé tvary či velikosti tělísek nemohou ovlivňovat reprodukovatelnost výsledků a jejich vzájemné porovnání. Sjednocení tvaru a velikosti by tyto pochyby odstranilo. Totéž platí o použití pomocných látek či zkouškách v různých atmosférách.

Určování charakteristických TTP

Tabulka II představuje souhrn základních informací o postupu stanovení charakteristických TTP. U norem pro tuhá fosilní paliva se opakuje problém s teplotou, kdy se předpokládá rovnoměrný ohřev až od 815 °C. Metodiky určené pro biopaliva jsou v otázce ohřevu téměř sjednoceny. Když přeskočíme teplotu sintrace a měknutí, ke kterým se vrátíme později, poměrně dobrá shoda metodik panuje u teploty tání a tečení, i když zde nalezneme jiná označení, a což je podstatné, zvýšení výšky tělesa u teploty tečení na 0,5r u předběžné české normy ČSN P CEN/TS 14775 (cit.¹³) oproti 0,66r u ostatních norem^{4,8}.

Když se vrátíme k teplotě sintrace a měknutí, již na první pohled jsou patrná různá názvosloví u jednotlivých teplot, která navíc u jednotlivých norem (v současnosti platných) představují jinou charakteristickou teplotu. Tento problém bude snad vyřešen revizí předběžné normy, zásadním problémem jsou však rozdíly v postupech určení jednotlivých charakteristických TTP. Uvedená tab. II popisuje metody poměrně podrobně. Za pozornost jistě stojí změna určení teploty sintrace u normy pro biopaliva oproti zaběhlým normám pro fosilní paliva. Stanovení charakteristických TTP pomocí Kubanta⁸ je metodou podstatně odlišnou od ostatních metod. Metoda však vystihuje počáteční stavy změn popela – sintrace a měknutí a do jisté míry je zpřesňuje, protože proces sintrace ovlivňuje tvorbu aglomerátů a spečených nánosů ve spalovacích zařízeních⁶.



Obr. 1. Formička ke zhotovení tělísek pro metodu dle ISO 540 (jehlan) - vlevo, pro ostatní metody (váleček) - vpravo

Tabulka II

Rozdíly při určování charakteristických TTP^a

Zdroj	Postup	Teplota sintrace	Teplota měknutí	Teplota tání	Teplota tečení
ČSN ISO 540 (cit. ⁴) ČSN 44 1359 (cit. ³)	Ohřev 150 °C pod očekávanou DT, pak ohřev 3–7 °C/min u větších a 10 °C/min u malých tělísek	DT zaoblení rohů ((cit. ³) – t_s)	ST Zaoblení okrajů, výška jako šířka ((cit. ³) – t_A)	HT polokoule o poloměru r ((cit. ³) – t_B)	FT roztečení, výška = 0,66 r ((cit. ³) – t_C)
Kubant (cit. ⁸)	Ohřev na 550 °C, pak 10 °C/min	t_s Dva válečky se umístí těsně vedle sebe, pozoruje se počátek vzniku mezery mezi válečky	t_a Dle zaoblování hran na tělisku se určí předběžná t_A ; následně se spojí dvě těliska zatížením 10 g, ohřejí se na předběžnou t_A (výdrž 2 min) a provede se zkouška pevnosti – 5 x pád z 20 cm; následně se postup opakuje s korigovanou teplotou nižší nebo vyšší o 40 °C; nižší, pokud těliska zůstanou spojená a naopak; v dalším kroku o 20 °C a nakonec o 10 °C	t_b Polokoule o poloměru r	t_c roztečení, výška = 0,33 r
ČSN P CEN/TS 15370-1 (cit. ⁶)	Ohřev na 550 °C nebo 150 °C pod očekávanou SST, dále ohřev 3–10 °C/min	SST Pokles pohledové plochy na tělisko na 95 % původní plochy při 550 °C	DT Zaoblení hran	HT polokoule o poloměru r	FT roztečení, výška = 0,5 r

^a DT = teplota deformace (deformation temperature) [°C]; t_s = teplota počátku sintrace [°C]; SST = Teplota počátku smršťování (shrinkage starting temperature) [°C]; ST = teplota měknutí (softening temperature) [°C]; t_a = teplota počátku měknutí (lepivost) [°C]; HT = teplota tání (hemisphere temperature) [°C]; t_b = teplota tání [°C]; FT = teplota tečení (flow temperature) [°C]

Samotný proces sledování tělísek a změn relativních rozměrů a popis přístrojů pro toto sledování je normami definován poměrně stručně. Norma⁴ definuje pro sledování optický přístroj, který umožňuje pozorovat profil zkušební vzorku během stanovení; relativní rozměry profilu mohou být vhodně opatřeny nitkovým křížem. Normy^{4,6} vyžadují optický přístroj, který dovoluje sledování vzorku po celou dobu měření za použití fotoaparátu nebo kamery. Použití kamery je však volitelné, ale doporučuje se.

Experimentální část

Při tvorbě tělísek byla použita mosazná formička (viz obr. 1), do které byl navlhčený popel vetřen špachtlí. Tělíska byly následně vytlačeny tlakem na základnu jehlanu. Pro určení změn tvaru tělísek byl použit přístroj LECO AF-600, který zaznamenával výšku a šířku až 5 tělísek najednou do grafického záznamu. Pro sledování změn tvaru tělísek byla použita píčka s hledítkem a vzorky byly

během experimentů vizuálně sledovány. Nedostatkem je, že stanovování charakteristických TTP přímým pozorováním vzorku může být ovlivnitelné subjektivním názorem pozorovatele. Experimenty proto byly prováděny laborantem s dlouholetou praxí a zkušenostmi s určováním charakteristických TTP. Dle názoru laboranta je přímé sledování přesnější než určování z grafického záznamu rozměrů, jelikož lze celý proces pozorovat podrobně a odhalit nestandardní chování vzorku (naklání, chvění, nafukování, rychlé bortění apod.). Některé hraniční stavy, jako např. pokles pohledové plochy na 95 % původní plochy, byly určovány odhadem z poklesu výšky tělíska. Použité přístroje zachycuje obr. 2.

Pro experimentální měření charakteristických TTP byla použita následující paliva:

- Vzorek 1 – pelety z kukuřice (pozorováno spékání při zkouškách v automatickém kotli),
- Vzorek 2 – dřevní štěpka (dodavatel uvádí spékání při spalování),
- Vzorek 3 – směsné pelety (různé druhy obilovin),
- Vzorek 4 – pelety z pšeničné slámy.

Obr. 2. Optický přístroj LECO AF-600 a přístroj pro stanovení dle cit.^{6,8}

Tabulka III

Chemické složení vzorků popela určené XRF analýzou

Vzorek	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	Cl	TiO ₂	MnO	ZnO	SrO	BaO
VZ 1	60,08	11,60	5,70	10,64	2,79	3,04	3,02	0,78	0,73	0,60	0,68	0,13	0,20	0,02	0,02
VZ 2	37,44	4,41	33,09	10,43	2,06	3,64	3,96	1,51	1,18	0,42	0,45	0,82	0,22	0,06	0,20
VZ 3	36,82	24,55	10,62	1,33	16,23	4,80	0,68	2,98	0,36	1,17	0,11	0,16	0,07	0,04	0,03
VZ 4	65,64	14,28	7,91	0,76	4,39	2,81	0,59	1,57	0,89	0,87	0,07	0,07	0,03	0,03	0,05

Výsledky a diskuse

Chemické složení popela uvádí tab. III.

Mezi hlavními prvky v původních vzorcích převládají křemík, draslík a vápník. Vzorek 1 obsahuje také hořčík a železo a vzorek 2 mangan. Vysoký obsah křemíku může být částečně způsoben přimisením písku při sklizni a dopravě. Vzorky 1, 3 a 4 se vyznačují vyšším obsahem draslíku než vzorek 2. Je to způsobeno tím, že jednoleté rostliny (např. obiloviny) obsahují obecně více draslíku než dřevní biomasa¹⁴.

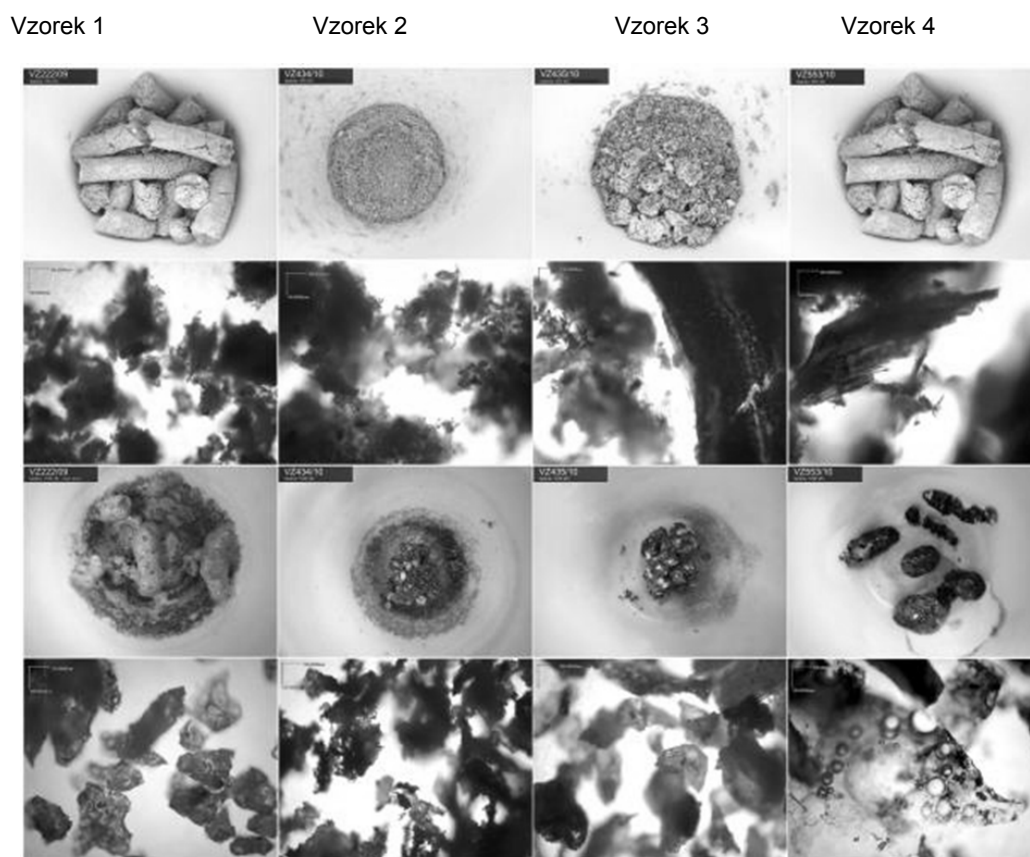
Mezi hlavní popelotvorné oxidy patří oxidy křemíku, draslíku, vápníku a hliníku a u vzorku 3 také fosforu. Tyto oxidy snadno vytvářejí sklo, ve kterém SiO₂ hraje významnou roli sklotvorného oxidu a CaO a K₂O snižují viskozitu vzniklé sklotvorné taveniny, P₂O₅ je oxid rovněž vytvářející sklo. Sklovitý charakter popela je potvrzen lesklým povrchem ztuhlé taveniny popela a částečnou průhledností v tenké vrstvě, což potvrzuje mikroskopický snímek popela (obr. 3).

K automatickému optoelektrickému vyhodnocování pohledové plochy tělíska, které bylo použito, nejsou popeloviny z biomas vhodné, protože zde nedochází primárně ke smrštní, ale často k nadouvání díky vývinu plynů. Plyny vznikají pravděpodobně rozkladem uhlíčanů. Tvorba plynů působí vždy zvětšení pohledové plochy, tělíska se často naklánějí, někdy až k převrácení, hlavně v případech,

kdy se plyny tvoří u báze tělíska (obr. 5).

Výsledky stanovení charakteristických TTP pomocí uvedených metod u 4 druhů biomasy uvádí obr. 4. Rozbor byly prováděny ve dvou laboratořích. Z výsledků je patrné, že charakteristické TTP stanovené dle metody⁴ jsou výrazně vyšší u vzorku 1 a vzorku 2. U vzorků 3 a 4 se stanovené charakteristické TTP pohybovaly podle jednotlivých metod v menším rozpětí, nicméně rozdíly se pohybovaly i přes 100 °C. Nelze říci, že některá z metod vykazuje nižší či naopak vyšší charakteristické TTP. Výsledky jsou ovlivněny samotnou metodikou stanovení charakteristických TTP a chemickým složením biomasy. Velikost zrníček popela ze všech druhů biomasy neměla vliv na počátek teploty sintrace a měknutí. Odchyly se liší podle druhu biomasy, podle atmosféry i podle charakteristické teploty. Nejnižší teploty tavitelnosti jsou patrné u vzorků 3 a 4, tedy u biomasy, která je obecně považována za problematickou. Dodavatel vzorků 1 a 2 uváděl, že při spalování docházelo ke spékání v ohništi. Detaily spalovacích zkoušek však bohužel nedodal. Pro daná paliva lze proto považovat metody^{8,6} za přesnější, protože teplota ohřevu je 550 °C. Z výsledků je patrné, že nebyl pozorován jednoznačný vliv typu atmosféry na charakteristické teploty tavitelnosti.

U většiny stanovených teplot byly charakteristické TTP stanovené dle cit.⁶ mírně nižší, a to především u teplot sintrace. U ostatních charakteristických teplot byly



Obr. 3. Mikroskopické snímky původních pelet a popela

Tabulka IV

Zjištěné charakteristické teploty tavitelnosti popela pro jednotlivé vzorky biomasy

Vzorek	Atmosféra	Vz 1				Vz 2				Vz 3				Vz 4			
		t_s	t_a	t_b	t_c	t_s	t_a	t_b	t_c	t_s	t_a	t_b	t_c	t_s	t_a	t_b	t_c
ČSN ISO 540 (cit. ⁴)	Ox	1210	1280	1370	1550	1290	1410	1480	1490	1040	1060	1130	1190	1090	1100	1300	1370
	1/2 Red	1180	1250	1380	1520	1260	1370	1430	1470	1050	1070	1100	1210	1080	1110	1320	1360
	Redukční	1210	1270	1370	1530	1270	1340	1400	1470	1070	1090	1150	1190	<984	1110	1290	1360
Kubant (cit. ⁸)	Ox	1145	1168	1284	1332	1170	1198	1261	1276	1113	1132	1269	1284	1115	1143	1314	1342
	1/2 Red	1156	1198	1304	1348	1187	1206	1243	1264	1062	1095	1243	1277	1089	1132	1288	1321
ČSN P CEN/TS 15370-1 (cit. ⁶)	Ox	1117	1116	1284	1318	1120	1200	1280	1300	1095	1100	1220	1230	1085	1175	1314	1330
	Red	1133	1149	1312	1351	1158	1208	1281	1305	1116	1151	1207	1251	1091	1133	1238	1311

rozdíly méně výrazné. Z provedených experimentů nelze zodpovědně říci, která metoda je přesnější. Z pohledu stanovování jednotlivých charakteristických teplot je problematické určit teplotu sintrace podle metody⁵ (pokles pohledové plochy na 95 % původní). Jednak je při nadouvání a uvolňování bublin určení tohoto stavu problematické a dále měřitelný pokles pohledové plochy někdy nastává až teprve po zřetelném zaoblení hran ($t_s > t_a$). Videozáznam

při stanovení charakteristických teplot je v případě vzorků biomasy dosti podstatný, nicméně bude výrazně prodlužovat dobu stanovení, a to bez záruky přesnějšího určení charakteristických teplot.

Podle cit.¹⁶ se charakteristické TTP zvyšují se zvyšující se koncentrací Al_2O_3 , což platí pro naši studovanou vzorky 1 a 2, které mají v porovnání se vzorky 3 a 4 koncentraci Al_2O_3 daleko vyšší. Toto chování je přisuzováno



Obr. 4. Zbortěné vzorky u kterých nedošlo k roztečení

schopnosti hliníku. Charakteristické TTP vzorků 3 a 4 jsou nižší než u vzorků 1 a 2. Tyto nižší hodnoty jsou způsobeny vysokou koncentrací K_2O , který snižuje body tání. K_2O může reagovat spolu s SiO_2 za vzniku nízkotavitelné směsi $K_2O \cdot SiO_2$ (cit.¹⁷).

Závěr

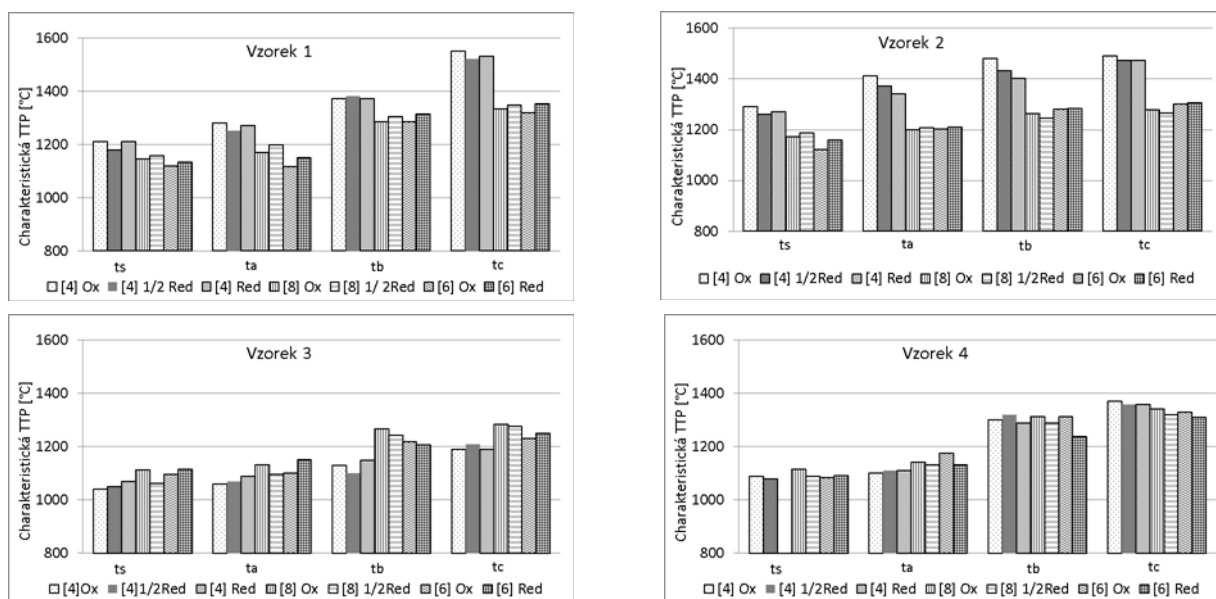
Článek se zabývá stanovením charakteristických teplot tavitelnosti popela z biomasy podle čtyř metodických postupů. Jeden metodický postup byl určen přímo pro tuhá biopaliva, zbylé tři však byly původně určeny pro uhelné popeloviny. Cílem článku bylo vyhodnocení vhodnosti

použití všech čtyř metodických postupů pro stanovení charakteristických teplot tavitelnosti popela biomasy.

Z podrobného srovnání metod je patrné, že se metody výrazně liší. Přestože byly sledovány „identické“ vzorky biomasy, stanovené charakteristické TTP se výrazně liší. Nelze říci, že některá z metod vykazuje nižší či naopak vyšší charakteristické teploty tavitelnosti popela obecně pro všechny druhy biomasy. Rozdíly mezi výsledky jednotlivých metod se liší pro jednotlivé druhy biomasy, atmosféry i charakteristické teploty. Lze říci, že pro paliva na bázi biomasy jsou vhodnější a pravděpodobně i přesnější metody dle Kubanta a ČSN P CEN/TS 15370-1. Stanovení charakteristických teplot tavitelnosti popela biomasy dle ČSN ISO 540 je nejméně vhodné, jelikož metodika není uzpůsobena vlastnostem biomasy odlišným od uhlí. Tato metodika je vhodná pouze pro popel z pšeničné slámy a 1/2 redukční atmosféru, kdy výsledky stanovení charakteristikách teplot tavitelnosti popela jsou na stejné úrovni jako ostatní metody.

Jako definitivní závěr lze říci, že použití norem původně vyvinutých pro uhelné popely není vhodné aplikovat pro popely z biomasy.

Tento článek vznikl za podpory projektu „Inovace pro efektivitu a životní prostředí“ reg. č. ED0036/01/01 podpořeného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky; projektu „Příležitost pro mladé vědecké pracovníky“ reg. č. CZ 1 07/23 00/30 0016 podpořeného Operačním programem Vzdělávání pro konkurenceschopnost a spolufinancovaného Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky a projektu „Pokročilé technologie pro výrobu tepla a elektřiny“ reg. č. TE01020036.



Obr. 5. Výsledky stanovení charakteristických teplot tavitelnosti popela pro jednotlivé vzorky

LITERATURA

- Hartman M., Trnka O., Svoboda K., Veselý V.: Chem. Listy 97, 942 (2003).
- Gupta S. K., Gupta R. P., Bryant G. W., Wall T. F.: Fuel 77, 1195 (1998).
- ČSN 44 1359: *Tuhá paliva. Stanovení tavitelnosti popela (Norma RVHP ST SEV 3430-81)* (1984).
- ČSN ISO 540: *Tuhá paliva – Stanovení tavitelnosti popela – Vysokoteplotní metoda s trubicí* (2000).
- DD CEN/TS 15370-1: *Solid biofuels. Metod for the determination of ash melting behaviour. Characteristic temperatures Metod* (2006).
- ČSN P CEN/TS 15370-1: *Tuhá biopaliva – Metoda pro stanovení teploty tání popela - Část 1: metoda stanovení charakteristických teplot* (2007).
- ČSN P CEN/TS 15404: *Tuhá alternativní paliva – Metody pro stanovení teploty tání popela stanovením charakteristických teplot* (2007).
- Kubant J.: *Studie problému tavitelnosti popelů ze vzorků biomasy*. ÚVP Praha (2007).
- ASTM D 1857-87: *Standard Test Method for Fusibility of Coal and Coke Ash* (2000).
- DIN 51730: *Testing of Solid Fuels; Determination of Fusibility of Fuel Ash* (2007).
- Llorente M. J. F., Garcia J. E. C.: Fuel 84, 1893 (2005).
- ČSN ISO 1171: *Tuhá paliva – Stanovení popela* (2001).
- ČSN P CEN/TS 14775: *Pevná biopaliva – Metody stanovení obsahu popela* (2005).
- ČSN 44 1359: *Zkoušky tuhých paliv. Stanovení tavitelnosti popela tuhých paliv* (1967).
- Hanus V.: *Diplomová práce*. Vysoké učení technické v Brně, Brno 2010.
- Dunnu G., Maier J., Scheffknecht G.: Fuel 89, 1534 (2010).
- Ergudenler A., Ghalz A. E.: Bioresource. Technol. 43, 259 (1993).

J. Horák^a, Z. Jankovská^a, M. Branc^a, F. Straka^b, P. Buryan^c, P. Kubesa^a, F. Hopan^a, and K. Krpec^a
^{(^aEnergy Research Centre, VŠB – Technical University of Ostrava, ^bInstitute for Research and Utilization of Fuels, Prague, ^cDepartment of Gas, Coke and Air Protection, Institute of Chemical Technology, Prague):} **Problems of Determination of Characteristic Temperatures of Biomass Ash Fusibility**

Sintering and adhesion of biomass ash in burners are big problems due to low temperatures of biomass ash fusibility. The low characteristic temperatures are caused by the presence of oxides (SiO₂, CaO, Na₂O, K₂O) and chlorides, which significantly reduce the melting points. This article deals with four methods for the title purpose. Only one of them is suitable for biomass ash.