

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

24034

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:
C10L 10/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2012 - 26209**

(22) Přihlášeno: **11.06.2012**

(47) Zapsáno: **25.06.2012**

(73) Majitel:

Vysoká škola chemicko - technologická v Praze, Praha, CZ
VERNER a.s., Červený Kostelec, CZ
Žlutická teplárenská, a.s., Žlutice, CZ

(72) Původce:

Mika Martin Ing. Ph.D., Praha, CZ
Voláková Pavlína Ing. Ph.D., Žlutice, CZ
Verner Vladimír Ing., Machov, CZ
Verner Robert Ing., Malé Svatoňovice, CZ
Klápště Břetislav Ing. CSc., Praha, CZ
Jankovský Ondřej Ing., Praha, CZ

(74) Zástupce:

Ing. Marie Smrčková, patentový zástupce, Velflíkova 10, Praha 6, 16000

(54) Název užitého vzoru:

Směsné biomasové palivo s přísávkem aditiva

CZ 24034 U1

Úřad průmyslového vlastnictví v zápisném řízení nezjišťuje, zda předmět užitého vzoru
splňuje podmínky způsobilosti k ochraně podle § 1 zák. č. 478/1992 Sb.

Směsné biomasové palivo s přidavkem aditiva

Oblast techniky

Technické řešení se týká směsného biomasového paliva s přidavkem aditiva, určeného k zamezení nalepování biomasového popela ve formě nežádoucích nápeků na exponovaných částech spalovacího zařízení, zejména roštového spalovacího zařízení.

Dosavadní stav techniky

Díky požadavkům na výrobu ekologické energie byla v posledních letech postavena řada spaloven, jejichž palivem je dřevní a rostlinná biomasa.

Při spalování slámy a znečištěné hnědé štěpky dochází v hořácích ke vzniku nápeků a nánosů, které způsobují zapékání hořákového roštu, což představuje velký problém pro kontinuální provoz kotle, neboť se musí odstraňovat za plného provozu při vysoké teplotě. Při takovéto údržbě dochází k poškození kovového povrchu hořáků a šneků hořáků, jejichž opravy jsou velmi nákladné, a vyžadují odstávku celého spalovacího zařízení.

Tyto problémy se řeší různými způsoby, např. přidavkem vhodných aditiv za daných podmínek, což řeší řada patentů.

CN 101 775 324 A (publikace 14. 7. 2010) popisuje aditivum pro omezování vzniku strusky při spalování pevné biomasy a způsob jeho přípravy. Řešení patří do technické oblasti obnovitelných zdrojů energie a užívá se k řešení problémů, kdy biomasa tvořená slámou má vysoký obsah alkalického kovu. Aditivum zahrnuje zejména 15 % až 25 % MgCO_3 , 20 % až 30 % Al_2O_3 a 45 % až 65 % CaCO_3 . Volba složení aditiva se provádí podle různých vstupních surovin biomasy. Přísada se přidává do různých surovin z biomasy v množství 1 % až 5 %. Způsob přípravy se skládá z následujících kroků: uhličitán vápenatý se nejprve vloží do speciální suché nádoby, pak se přidá oxid hlinitý, a nakonec uhličitán hořečnatý, složky jsou míchány 10 až 15 minut na částice menší než 1 mm, a tak je získán hotový výrobek. Přísada může vyřešit problém vzniku strusky ve spalovacím procesu a zvyšuje účinnost spalování.

Řešení využívá běžných snadno dostupných vstupních surovin jako je CaCO_3 , který zvyšuje bod tání biomasového paliva. Nevýhodou je dodávání CaO formou uhličitanu, protože rozkladné teplo CaCO_3 je poměrně vysoké, čímž se významně snižuje účinnost kotle.

CN 102 041 130 A (publikace 4. 5. 2011) si klade za cíl způsob zlepšení bodu tavení biomasového popela. Nárokováný způsob se provádí smícháním přísad s biomasovým palivem. K množství na 100 hmotnostních dílů biomasového paliva se přidává přísada, která obsahuje následující komponenty v hmotnostních dílech: 5 až 20 dílů kaolinu, 0 až 15 dílů kyselého jílu, 0 až 15 částí křemelinu, 0 až 10 dílů bentonitu, 0 až 20 částí uhlí a 0 až 25 částí hlušiny uhlí. Biomasové palivo a přídatné látky jsou rozdrceny a poté jsou míchány. Bod tavení T_s (teplota měknutí) biomasového paliva se výrazně zlepšil, může dosáhnout zlepšení v rozsahu o 200 až 300 °C. Způsob je nenáročný, má nízké náklady, a může být používán pro zlepšení bodu tání popela různých biomasových paliv.

Přísada ke zvýšení bodu tavení popela z biomasového paliva obsahuje nenáročné a dostupné suroviny, základem je kaolin jakožto obligatorní komponentu přísady. Jako fakultativní komponenty jsou využity přírodní suroviny obtížně definovaného složení ve větším objemu. Při jejich aplikaci může složení těchto přírodních surovin významně kolísat, a proto mohou nastávat technologické potíže.

CZ PV 2007-217 (publikace 1. 10. 2008) popisuje palivo pro kotle zejména s fluidním spalováním. Palivo je vytvořeno směsí jednoho hmotnostního dílu výpalku, přepočteno na obsah sušiny a 0,05 až 0,5 hmotnostních dílů nadrcených látek přepočteno na obsah jejich suchých nespalitelných složek. V prvním hlavním nároku vynálezu je uvedeno, že nadrcené látky mají teplotu tavení popele převyšující 1250 °C. Nadrcené látky jsou vybrány ze skupiny zahrnující vápenec, hydrát vápenatý, vápno, kámen, písek, popel po spalování, produkty po odsiřování, odprašky z

výroby a úpravy rud nebo případně ze skupiny zahrnující fosilní paliva, jako uhlí ve formě kostky nebo ořechu nebo hruboprachu nebo průmyslové topné směsi nebo pevná paliva vyrobená z čistíren odpadních vod.

Vápenec a hydrát vápenatý jsou látky anorganické, které se teplem rozkládají, ale nevzniká z nich v žádném případě směsný popel, takže tyto komponenty nemohou mít teplotu tavení popela jakoukoliv. Není přesně uvedeno, ani v nárocích ani v příkladech provedení, o jaké výpalky se jedná a jaké je rozpětí chemického složení jejich popela. Pouze ve stavu techniky jsou zmíněny výpalky, vznikající při výrobě bioethanolu z cukrové třtiny, kukuřice nebo cukrové řepy. Řešení se týká zejména fluidního spalování.

CZ 300 196 (publikace 11. 3. 2009) popisuje palivo a způsob získání tepelné energie z výpalků z výroby bioethanolu. Je řešena palivová směs, jejíž jednu složku tvoří částečně odvodněné výpalky z výroby bioethanolu a druhou nadrcené látky, kde poměr výpalků z výroby bioethanolu a nadrcených látek je nastaven pro dosažení poměru součtu hmotnosti sodíku a draslíku v popelu ku hmotnosti ostatních nespalitelných složek v popelu na hodnotu menší než 1:5,85 a/nebo je nastaven pro dosažení výsledné teploty tání popela směsí nad 760 °C, s výhodou nad 1200 °C při poměru 1:15, nebo s výhodou až nad 1300 °C při poměru 1:15. Palivo může být odvodněno na obsah sušiny více než 60 % hmotn., s výhodou více než 86 % hmotn.

Principem vynálezu je sledování vlivu nárokováného poměru součtu hmotnosti Na a K ku hmotnosti zbývajících nespalitelných složek popela. Čím je tento poměr vyšší ve prospěch zbývajících nespalitelných složek popela, tak teplota tání popela biomasové směsí je vyšší. Z 11 příkladných provedení se jedná o spalování výpalků ze zrn obilí, z toho v 10 případech jsou uváděna zrna kukuřice, obsahující kolem 70 % hmotn. SiO_2 . Překvapivě nárokováné kritérium nezahrnuje vliv SiO_2 , který snadno vytváří sklotvorné taveniny, z nichž vznikají velmi pevné nápeky. Též není sledován vliv CaO , o němž je známo, že výrazně zvyšuje teplotu tání silikátových tavenin. Získávání tepelné energie z výpalků z výroby bioethanolu podle vynálezu se s výhodou uskutečňuje ve fluidním kotli.

CZ 301 071 (publikace 25. 2. 2009) popisuje způsob energetického využívání biomasy s nízkou teplotou tavení popela a palivové směsi, získané podle tohoto způsobu. Vynález řeší energetické využívání biomasy s nízkou teplotou tavení popela. Podstata řešení spočívá v tom, že se palivo z biomasy smíchá s nadrcenými látkami, které zvyšují teplotu tavení popela, přičemž teplota tavení této směsi se určí podle procenta obsahu K a Na v popelu směsi.

Sledování teploty tání popela v závislosti pouze na procentech obsahu K a Na představuje pouze poměrně úzký pohled na tohoto složení na výslednou teplotu tání. Zřejmě se vynález věnuje určitým typům biomasy s vysokým obsahem alkalických kovů Na a K.

Podstata technického řešení

Uvedené nevýhody se odstraní nebo podstatně omezí u směsného biomasového paliva s přidáváním aditiva podle tohoto technického řešení, jehož podstata spočívá v tom, že tato směs obsahuje 90 až 99,5 % hmotn. sušiny biomasy jako je nadrcená sláma z obilovin nebo nadrcená rostlinná a dřevní biomasa, a 0,5 až 10 % hmotn. nadrceného aditiva v sušině, která obsahuje alespoň jeden oxid ze skupiny oxidů SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO a/nebo jejich sloučeniny. Množství aditiva je určitélné z příslušného ternárního fázového diagramu oxidů, ovlivňujících vznik skelných a/nebo skelně krystalických nápeků, který simuluje fázovou rovnováhu biomasového popela a/nebo z měření eutektické teploty vzniku první taveniny biomasového popela a/nebo kritické teploty vzniku kritického množství taveniny biomasového popela způsobující nalepování popela a vznik skelných a/nebo skelně krystalických nápeků na exponovaných místech spalovacího zařízení.

Hlavní výhodou je nárokováný poměr sušiny a aditiva v biomasové palivové směsi, kde obsah a složení aditiva je objektivně určeno pomocí ternárního fázového diagramu a/nebo měření eutektické teploty a/nebo kritické teploty. Aditiva jsou volena tak, aby se vyloučila přítomnost nežádoucích škodlivých látek v biomasovém popelu, které by zabránily jeho navrácení zpět do půdy.

S výhodou obsah biomasového paliva a aditiva je nastaven pro dosažení eutektické teploty nad 800 °C, a s výhodou nad 850 °C, a kritické teploty nad 900 °C, a s výhodou nad 950 °C. Eutektická teplota a/nebo kritické nárokované teploty jsou nastaveny podle provozních parametrů spalovacího zařízení při běžném provozu a v odpovídají poloprovozním dlouhodobým zkušenostem při spalování rostlinné a dřevní biomasy.

U biomasového popela vzniklého spálením biomasy a/nebo u skelných a skelně krystalických nápeků ze spalovacího zařízení se provádí jejich kompletní chemická analýza, při níž se stanoví obsah nespalitelných složek ve formě oxidu/oxidů, jako jsou SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , NaO , Al_2O_3 , CaO , MgO , Fe_2O_3 či FeO . Z těchto složek se vyberou oxidy K_2O , CaO , SiO_2 ovlivňující vznik skelných a/nebo skelně krystalických nápeků pro volbu ternárního fázového diagramu K_2O , CaO , SiO_2 , který simuluje fázovou rovnováhu biomasového popela. Z ternárního fázového diagramu soustavy K_2O , CaO , SiO_2 se určí teoretická eutektická teplota vzniku první taveniny biomasového popela daného složení známým způsobem.

Výhodou je rychlé určení eutektické teploty vzniku první taveniny pomocí fázového diagramu, do něhož se vynese složení daného biomasového popela, získané jeho chemickou analýzou. Diagram popisuje fázovou rovnováhu systému tří hlavních oxidů K_2O , CaO , SiO_2 , tj. množství a složení taveniny vznikajícího z biomasového popílku v závislosti na teplotě.

Pokud je v biomasovém popelu vyšší obsah dalších nespalitelných oxidů, jako jsou SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , NaO , Al_2O_3 , CaO , MgO , Fe_2O_3 či FeO , je výhodné, když se v ternárním fázovém diagramu K_2O , CaO , SiO_2 vynese složení daného biomasového popela, a to v případě koncentrace K_2O jako součet koncentrací K_2O a Na_2O , koncentrace CaO jako součet CaO a MgO , a koncentrace SiO_2 jako součet SiO_2 a Al_2O_3 , nebo jako součet SiO_2 a Al_2O_3 a P_2O_5 případně jako součet SiO_2 a P_2O_5 . Toto zjednodušení umožňuje přesnější vynesení daného složení biomasového popela do fázového diagramu, a tím přesnější odečtení eutektické teploty a přesnější určení množství a složení taveniny v závislosti na teplotě.

Mimo chemické složení popela a jeho eutektickou teplotu se dá určit i kritická teplota biomasového popela a/nebo skelných a skelně krystalických nápeků ze spalovacího zařízení, měřením. Měří se eutektická teplota a/nebo kritická teplota. Při kritické teplotě vzniká kritické množství taveniny biomasového popela způsobující nalepování popela a vznik skelných a/nebo skelně krystalických nápeků. Zjištění kritické teploty přináší vyšší jistotu určení množství taveniny, nebezpečné pro nalepování na exponovaná místa spalovacího zařízení.

Stanovení eutektické a/nebo kritické teploty biomasového popela se může provádět měřením jeho teplotní závislosti elektrickou komplexní impedancí, čímž se tyto hodnoty velmi přesně a rychle určí. Tím se i přesněji určí optimální množství aditiva tak, aby bylo dosaženo požadovaného a bezpečného zvýšení těchto teplot nad teplotu spalovacího zařízení.

Pokud je eutektická a/nebo kritická teplota biomasového popela nižší než je nejvyšší teplota ve spalovacím zařízení, následně se z příslušného fázového diagramu určí teoretické potřebné množství aditiva, které se přidá k biomasovému popelu a které je nutné pro zvýšení eutektické a/nebo kritické teploty biomasového paliva nad nejvyšší teplotu ve spalovacím zařízení. Z příslušného fázového diagramu se určí teoretické potřebné množství aditiva, které je nutné pro zvýšení eutektické a/nebo kritické teploty biomasového popela nad nejvyšší teplotu ve spalovacím zařízení, a které obsahuje alespoň jeden oxid ze skupiny oxidů SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO a/nebo jejich sloučeniny. Předností oxidu SiO_2 a Al_2O_3 v aditivu je, že zvyšují viskozitu vysoce křemičitých tavenin, čímž znesnadňují vytékání taveniny ze směsi popela a aditiv, a tím potlačují nalepování popela na exponovaná místa. Částice SiO_2 a Al_2O_3 obalí zárodky nízkoviskózních tavenin a potlačí jejich spojování a vytváření souvislé kapalně fáze taveniny, způsobující nalepování. Předností oxidů alkalických zemin CaO a MgO v aditivu je, že přerušují můstkové kyslíkové vazby a tím rozrušují polymerní síť sklotvorných tavenin na bázi SiO_2 nebo SiO_2 v kombinaci s P_2O_5 . Tím potlačují nežádoucí sklotvornost a zvyšují krystalizační schopnosti těchto tavenin, což se projeví vyšší eutektickou a/nebo kritickou teplotou, což výrazně omezí vznik nápeků.

Teoretické množství aditiva se může navýšit 1,01 krát až 1,30 krát, což zajišťuje případnou rezervu při kolísání složení biomasy.

Přehled obrázků na výkresech

Předložené technické řešení je podrobně popsáno dále na příkladných provedeníh a je blíže osvětleno pomocí obrázků, z nichž představuje

- 5 obr. 1 ternární fázový diagram pro 10 druhů biomasových popelů,
- 5 obr. 2 ternární fázový diagram základní pro K_2O , CaO , SiO_2 ,
- 5 obr. 3 ternární fázový diagram pro popel ze ječné slámy bez a s aditivem, a
- 5 obr. 3 ternární fázový diagram pro popel z pšeničné slámy bez a s aditivem.

Příklady provedení technického řešení

Příklad 1

10 (Obr. 1, 2)

Žlutická teplárenská a.s. má instalovanou výtopnu, v níž se již přes 10 let spaluje dřevní štěpka a sláma ve spalovacích kotlích typu VERNER společnosti VERNER a.s., Červený Kostelec. Základní části spalovacího kotle na biomasu jsou hořák, dohořivací komora a výměník tepla. Dohořivací komora může být integrována v jeden celek s výměníkem tepla, a tvoří plamencovou část výměníku tepla. Dohořivací komora a výměník tepla jsou vytvořeny jako v podstatě válcovité těleso, jejichž vnitřní strana přivrácená ke spalovacímu prostoru je opatřena žáruvzdornou vyzdívkou.

Dále podrobněji.

20 Při spalování slámy a hlinou znečištěné, tzv. hnědé štěpky, docházelo u štěpky z lesních těžebních zbytků při spalování ve spalovacích kotlích k vytváření nežádoucích nápeků, které představovaly velký problém pro kontinuální provoz tohoto spalovacího zařízení. Vedle zapékání roštu hořáku způsoboval popel z tohoto biomasového paliva rovněž vznik nežádoucích vrstev nápeků v plamencové části kotlového výměníku tepla. Vrstvy nápeků vznikaly ze snadno tavitelných nízkoviskózních tavenin biomasového popela o nízké eutektické teplotě, např. kolem 600 až 700 °C.

25 Překvapivě se ukázalo, že tato nízkoviskózní tavenina je často sklotvorná. Tato tavenina dobře smáčí celý povrch dna vyzdívky a snadno reaguje s žáruvzdorným materiálem vyzdívky. Na ní se snadno nalepují anorganické nečistoty ze slámy i dřevní štěpky, jako je hlína a kaménky. Nízkoviskózní taveniny z biomasového popela snadno zatékají do spár a pórů žáruvzdorné keramiky vyzdívky a po čase se s ní velmi pevně spojí. Nízkoviskózní taveniny z biomasového popela,

30 chemicky reagující s žáruvzdorným povrchem vyzdívky, vytváří kompaktní vrstvu velmi často sklovité povahy, od povrchu žáruvzdorné vyzdívky prakticky neoddělitelné. Během provozu tak docházelo k postupnému zanášení prostoru spalovacího kotle, a tím se snižoval prostup tepla na teplosměnných plochách, což vedlo k poklesu jeho účinnosti. Za účelem odstranění těchto nápeků se vždy muselo celé zařízení po čase odstavit z provozu a nechat zchladnout. Poté se musely nápeky o tloušťce 10 až 15 cm velmi pracně mechanicky odstraňovat vysekáním za použití

35 pneumatických kladiv, což představovalo velké riziko pracovního úrazu. Současně s nápeky se vždy odloupala i přilepená žáruvzdorná vyzdívká, běžně v tloušťce minimálně 5 mm. Po několika takových odstávkách docházelo k narušení celistvosti a nežádoucímu ztenčení keramické žáruvzdorné vyzdívky, která se pak musela vyměnit. Takováto výměna keramického žáromateriálu vyzdívky pak vždy představuje významné vícenáklady.

Vznik nápeků tedy představoval závažné provozní komplikace. Proto bylo cílem zaměřit se na nalezení příčin a způsobu, jak zabránit zmíněnému napékání popela. Za tímto účelem byly systematicky sledovány pracovní cykly spalovacích kotlů, shromažďovány vzorky popela a nánosů z problematických zón kotlů. Byla hledána cesta k zamezení či omezení vzniku nápeků, a k jejich

45 snadnému odstraňování. Pro zjištění příčiny vzniku těchto vrstev nežádoucích nápeků byl proveden jejich chemický rozbor 180 odebraných vzorků skelných a skelně-krystalických nápeků rentgenovou fluorescenční analýzou (XRF) a byla měřena teplota vzniku jejich nízkoviskózní taveniny na VŠCHT (Vysoká škola chemicko-technologická v Praze), Praha.

Tabulka 1

Chemické složení skelných a skelně krystalických vrstev v plamencové části výměníku kotle při spalování různých druhů biomasy, slámy a dřevní štěpky z provozu:

Složky	% hmotn.			
	Sláma z pšenice	Sláma z ječmene	Sláma z řepky a pšenice	Dřevní štěpka
Na ₂ O	0,4	1,7	0,7	1,0
K ₂ O	20,1	25,2	10,2	5,5
MgO	3,0	1,5	4,4	3,4
CaO	15,8	16,2	36,1	15,7
MnO	0,1	0,1	0,1	1,2
Al ₂ O ₃	2,1	1,5	3,5	12,8
Fe ₂ O ₃	1,0	0,4	0,8	8,9
P ₂ O ₅	2,5	3,3	2,9	1,4
TiO ₂	0,2	0,1	0,2	2,8
SiO ₂	54,8	50,0	41,1	47,3
Suma	100,0	100,0	100,0	100,0

- 5 Z Tabulky 1 je patrné, že vrstvy nápeků 2 mají poměrně vysoký obsah oxidů SiO₂, CaO a K₂O. Tyto oxidy velmi snadno vytvářejí sklo, ve kterém SiO₂ hraje významnou roli sklotvorného oxidu a zvyšuje viskozitu taveniny; oxidy CaO a K₂O pak snižují viskozitu vzniklé sklotvorné taveniny. Též P₂O₅ snadno vytváří sklo. Zbývající oxidy jsou v křemičitém skle rozpustné a většinou napomáhají jeho vzniku.
- 10 Následovně byly provedeny analýzy biomasového popela vznikajícího při spalování shora uvedených druhů biomasy. Pro získání biomasového popela byl vytvořen následující laboratorní postup řízeného spalování. Biomasa o hmotnosti přibližně 200 g byla spalována v korundovém kelímku ve speciálně zkonstruované elektrické peci s odporovým kanthalovým vinutím. Teplota uvnitř spalovacího prostoru byla měřena PtRh termočlánkem a řízena přesným programovatelným regulátorem. Maximální dosahovaná teplota při spalování byla 1200 °C. Získaný popel v pevném stavu byl analyzován rentgenovou fluorescenční analýzou (XRF).
- 15

Tabulka 2

Příklady chemického složení popela vzniklého spálením uvedených druhů slámy a sena v laboratorii:

Složky	% hmotn.					
	Pšenice (2)	Pšenice (21)	Ječmen (1)	Žito (3)	Řepka (4)	Seno (5)
Na ₂ O	0,8	0,4	1,6	2,7	1,0	1,5
K ₂ O	27,1	10,4	26,7	45,2	34	29,2
MgO	2,7	2,3	3,6	3,1	2,9	4,5
CaO	11,1	6,1	17,4	10,1	56,2	8,1
Al ₂ O ₃	0,3	0,7	0,5	5,0	0,3	2,9
P ₂ O ₅	1,2	1,5	5,1	8,9	4,9	12,5
SiO ₂	56,8	78,6	45,1	25	0,7	41,3
Suma	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

- 5 Z Tabulky 2 je zřejmý markantní rozdíl mezi dvěma vzorky pšeničné slámy. Vzorky slámy totiž mohou mít výrazně odlišné složení a popelnatost, což závisí na typu jednotlivých polí, krajů, a též je ovlivněno počasím. Např., pokud je určitý rok více srážek, potom má sláma z obilí více oxidu alkalického kovu K₂O, a to až několikanásobně, jak je vidět na vzorcích popela z pšeničné slámy, označených jako 2 a 21.

Tabulka 3

Příklady chemického složení popela vzniklého spálením uvedených druhů dřevní štěpky v laboratorii:

Složky	% hmotn.			
	Smrk (6)	Borovice (7)	Směs bílá (8)	Směs hnědá (9)
Na ₂ O	0,5	0,3	1,2	1,2
K ₂ O	9,2	7,6	10,0	5,7
MgO	8,6	4,5	5,7	3,2
CaO	49,6	34,4	41,3	17,2
Al ₂ O ₃	6,7	12,2	9,8	13,0
P ₂ O ₅	11,4	5,2	2,6	2,6
SiO ₂	14,0	35,8	29,4	57,1
Suma	100,0	100,0	100,0	100,0

- 5 V Tabulce 2 a 3 je uvedeno v závorkách číselné označení popela z nich vzniklého, které se vztahuje k obr. 1, 3 a 4.

V Tabulce 3 označuje „smrk“ čistou dřevní štěpku získanou z kmene smrku, „borovice“ označuje čistou dřevní štěpku z kmene borovice. „Směs bílá“ označuje dřevní štěpku získanou z čistého smrkového a borovicového dřeva. „Směs hnědá“ označuje dřevní štěpku z lesních těžebních zbytků po těžbě smrkového a borovicového lesa, znečištěnou hlínou a pískem.

10 Z tabulek 2 a 3 je zřejmé, že existují významné rozdíly ve složení popela, vzniklého spalováním různých druhů slámy a dřevní štěpky. Biomasový popel z řepky a ječmene je bohatý na CaO. Popel z žita je zase bohatý na K₂O a vyšší obsah tohoto oxidu má také popel ze sena, řepky a ječmene. Popel z pšenice je zase často bohatý na SiO₂. Výrazně odlišné složení má především popel z řepkové slámy, který obsahuje jen velmi malé množství sklotvorného SiO₂. Výrazné rozdíly jsou i ve složení biomasového popela ze smrku a borovice, kde je největší rozdíl v obsahu SiO₂ a významný rozdíl v obsahu Al₂O₃. V případě směsí dřevin představuje směs bílá smrkovou a borovicovou štěpku, která nebyla znečištěna např. hlínou, a směs hnědá naštěpkované smrkové a borovicové větve znečištěné hlínou. Mezi těmito štěpkami je největší rozdíl v obsahu SiO₂ a CaO. Všechny uvedené druhy dřevní biomasy jsou obecně chudé na K₂O a též na Na₂O.

15 Po spálení biomasy ze vzorků pšeničné a žitné slámy vznikla ztuhlá tavenina se zbytky popela. Lesklý charakter povrchu této ztuhlé taveniny a její částečná průhlednost v tenké vrstvě svědčí o skelném charakteru vrstvy. Bylo zjištěno, že vznikají nejen skelné, ale i skelně krystalické vrstvy nápeků 2, v plamencové části kotle při spalování pšeničné slámy, ječné slámy, směsi pšeničné a řepkové slámy nebo hnědé dřevní štěpky. Dřevní biomasa s nízkým obsahem K₂O a nižším obsahem SiO₂, jako např. smrk, a směs bílá nevytvářejí skelné nebo skelně-krystalické nápeky 2.

25 Dále, bylo ověřeno, že pevnost spojení ztuhlé taveniny skelného charakteru se žáruvzdorným materiálem souvisí s chemickým složením popela a vznikem nízkotavitelných eutektik. Z tabulek

2 a 3 je zřejmé, že řada popelů ze slámy a z borové štěpky leží v oblasti obsahu SiO_2 nad 40 % hmotn. a CaO do 30 % hmotn..

Pro zabránění vzniku taveniny je proto třeba výhodné mít v popelu vyšší obsah CaO a současně buď nízký obsah K_2O nebo SiO_2 .

- 5 Na obr. 1 je znázorněn ternární fázový diagram, v němž jsou zakreslena složení 10 popelů z rostlinné a dřevní biomasy odpovídající Tabulce 2 a 3. Tyto popele obsahují různé koncentrace oxidů SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , Na_2O , Al_2O_3 , CaO , MgO v % hmotn..

Tyto hodnoty koncentrací z Tabulky 2 a 3 byly vyneseny do ternárního fázového diagramu, znázorněného na obr. 1.

- 10 V Tabulce 2 a 3 i na obr. 1 je shodně číselně označen popel z dané biomasy, a to jako:

- 1 popel z ječné slámy,
2, 21 popel z pšeničné slámy,
3 popel z žitné slámy,
4 popel z řepkové slámy,
15 5 popel ze sena,
6 popel ze dřevní štěpky z čistého smrku,
7 popel ze dřevní štěpky z čisté borovice,
8 popel z čisté dřevní štěpky směsi bílé, ze smrku a borovice a
9 popel ze znečištěné dřevní štěpky hnědé, ze smrku a borovice.

- 20 Na základě chemických rozborů více jak 180 vzorků popelů z biomasy bylo zjištěno, že oxidy, které nejvíce přispívají ke vzniku sklotvorné biomasové taveniny, jsou K_2O , CaO a SiO_2 . Proto v tomto řešení byla využita známá oblast K_2O - CaO - SiO_2 ternárního fázového diagramu, jak je znázorněno na obr. 2. Tento diagram je možno využít pro složení biomasových popelů blízká této ternární soustavě, jako např. popela (1) z ječné slámy (Tabulka 1, obr. 3) a předpověď jejich fázových rovnováh. V případě chemického složení biomasových popelů, které se od této ternární soustavy výrazněji odlišuje, je možné vycházet z tohoto diagramu, ale je nutno použít zjednodušení, které vychází z podobnosti vlastností oxidů, a z jejich podobných vlivů na vznik sklotvorných tavenin. Za tohoto předpokladu je možné vyjádřit v tomto diagramu koncentraci K_2O jako součet koncentrací K_2O a Na_2O , koncentrace CaO jako součet CaO a MgO a koncentrace SiO_2 jako součet SiO_2 a Al_2O_3 a P_2O_5 .

- 30 Z diagramu na obr. 1 byly pro jednotlivé druhy popelů biomasy odečteny následující teoretické eutektické teploty, při nichž vzniká první tavenina z biomasového popela:

- 800 °C pro popel (1) z ječné slámy,
800 °C pro popel (2) z pšeničné slámy,
35 700 °C pro popel (21) z pšeničné slámy,
850 °C pro popel (3) z žitné slámy,
nad 1200 °C pro popel (4) z řepkové slámy,
800 °C pro popel (5) ze sena,
nad 1200 °C pro popel (6) ze dřevní štěpky z čistého smrku,
40 850 °C pro popel (7) ze dřevní štěpky z čisté borovice,
1180 °C pro popel (8) z čisté dřevní štěpky směsi bílé, ze smrku a borovice a
1100 °C pro popel (9) ze znečištěné dřevní štěpky hnědé, ze smrku a borovice.

V hořáku spalovacím zařízení se nejvyšší teploty pohybují v rozpětí 800 až 860 °C.

V dohořivací komoře plamencové části spalovacího zařízení se teplota pohybuje okolo 1150 °C.

- 45 Biomasový popel, který nevytváří nápeky ve spalovacím zařízení, a to ani v hořáku ani ve spalovací komoře, a tudíž nevyžaduje přidání aditiv, je popel (4) z řepkové slámy, popel (6) z dřevní štěpky ze smrku a popel (8) z čisté dřevní štěpky směsi bílé. Jejich eutektické teploty jsou vyšší než je nejvyšší teplota ve spalovacím zařízení.

Popel biomasy, který nevytváří nápeky v hořáku, ale vytváří nápeky v dohořovací komoře, je popel (9) ze znečištěné dřevní štěpky směsi hnědé. Eutektická teplota popela (9), která je vyšší než nejvyšší teplota v hořáku, nevyžaduje nutně přídavek aditiv k biomase při jejím spalování, aby se zabránilo vzniku nápeků v hořáku. Eutektická teplota tohoto popela (9) je však nižší než v dohořovací komoře, takže vznik nápeků v této části spalovacího zařízení se může řešit buď aditivou a/nebo jiným vhodným technologickým opatřením, např. ochrannou separační vrstvou podle CZ PV 2012-390, nebo korespondujícím CZ PUV 2012-26 206.

Zbývající druhy biomasových popelů vyžadují přidávání aditiv, aby se zabránilo vzniku skelných a skelně krystalických nápeků na exponovaných plochách spalovacího zařízení. Jedná se o popel (1) z ječné slámy, popel (2) a popel (21) z pšeničné slámy, popel (3) z žitné slámy, popel (5) ze sena a popel (7) z dřevní štěpky z čisté borovice. Jejich eutektické teploty jsou nižší než je nejvyšší teplota v hořáku spalovacího zařízení.

Příklad 2 (Obr. 3)

Určení množství potřebného aditiva pro spalování ječné slámy, jejíž eutektická teplota 800 °C je nižší než nejvyšší teplota ve spalovacím zařízení, a jejíž známé složení je uvedeno v Tabulce 2, a je zakresleno v ternárním fázovém diagramu pod číselným označením (1) na obr. 3, se provádí následovně.

Např. dodávaný velkoobjemový balík ječné slámy o vlhkosti cca 10 % hmotn. váží 270 kg přepočteno na sušinu. Popelnatost této ječné slámy je cca 4,4 % hmotn.. Spálením jednoho balíku této ječné slámy vznikne 11,9 kg popela, o složení zakresleném pod označením (1) v ternárním fázovém diagramu $K_2O - CaO - SiO_2$, který byl využit vzhledem ke zjištěnému chemickému složení popela. Teoretická eutektická teplota popela z ječné slámy odečtená z tohoto diagramu je 800 °C a je nižší než je nejvyšší teplota v hořáku spalovacího zařízení. Takže, tento popel by zcela jistě vytvářel skelné nebo skelně krystalické nápeky.

U popela z této ječné slámy byla měřena eutektická teplota a kritická teplota na zařízení a způsobem podle CZ PV 2012-391 nebo korespondujícím zařízením CZ PUV 2012-26 207, a to měřením a vyhodnocením elektrické komplexní impedance. Eutektická teplota vzniku první taveniny biomasového popela, zjištěná tímto měřením, byla 785 °C. Kritická teplota kritického množství taveniny popela z ječné slámy, zjištěná tímto způsobem byla 810 °C.

Z ternárního fázového diagramu vyplývá, že pro zabránění vzniku nápeků je třeba posunout složení popela z bodu (1) do bodu (1A) přednostně zvýšením obsahu CaO (viz obr. 3). Teoretická eutektická teplota směsi popela a aditiva o daném složení, odpovídajícím bodu (1A) je 1180 °C, což je teplota dostatečně vysoká, aby se zabránilo vzniku nežádoucích nápeků.

Směs musí být vytvořena z 77,5 % hmotn. popela a 22,5 % hmotn. CaO , což v tomto případě představuje 3,5 kg CaO na 1 balík ječné slámy. Tento oxid CaO byl při poloprovozních zkouškách dodáván ve formě $Ca(OH)_2$, v odpovídajícím množství 4,6 kg na 1 balík slámy. To představuje teoretické množství 1,7 % hmotn. aditiva a 98,3 % hmotn. ječné slámy v sušině.

Vzhledem k předpokládanému kolísavému složení ječné slámy a její kolísavé vlhkosti se doporučuje minimální nadbytek kolem 1,2 násobku, tj. cca 2,0 % hmotn. aditiva a 98,0 % hmotn. ječné slámy v sušině.

Takto získaný popel z ječné slámy a aditiva neobsahuje žádné těžké kovy a je jej možné použít na pole jakožto minerální hnojivo. Biomasový popel vrací zpátky na pole, a tím se obsah minerálních látek může udržovat na stejné úrovni, a nedochází k postupnému vyčerpávání pole o tyto minerální látky. To je možné proto, že biomasový popel s aditivou neobsahuje žádné sledované jedovaté látky.

Příklad 3
(Obr. 4)

Určení množství potřebného aditiva pro spalování pšeničné slámy, jejíž eutektická teplota 800 °C je nižší než nejvyšší teplota ve spalovacím zařízení, a jejíž známé složení je uvedeno v Tabulce 2, a je zakresleno v ternárním fázovém diagramu pod číselným označením (2) na obr. 4, se provádí následovně.

Např., dodávaný velkoobjemový balík pšeničné slámy o vlhkosti cca 13 % hmotn. váží 261 kg přepočteno na sušinu. Popelnatost této pšeničné slámy je cca 3,4 % hmotn.. Spálením jednoho balíku této pšeničné slámy vznikne 8,9 kg popela, o složení zakresleném pod označením (2) v ternárním fázovém diagramu ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) - ($\text{MgO} + \text{CaO}$) - ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2$), který byl využit vzhledem ke zjištěnému chemickému složení popela. Teoretická eutektická teplota popela z této pšeničné slámy, odečtená z tohoto diagramu je 800 °C a je nižší než je nejvyšší teplota v hořáku spalovacího zařízení. Tudíž, tento popel se bude zcela jistě lepit na exponované vnitřní stěny spalovacího zařízení a vytvářet tam skelné a skelně krystalické nápeky.

U popela z této pšeničné slámy byla měřena eutektická teplota a kritická teplota na zařízení a způsobem podle CZ PV 2012-391 nebo CZ PUV 2012-26 207, a to měřením a vyhodnocením elektrické komplexní impedance. Eutektická teplota vzniku první taveniny biomasového popela, zjištěná tímto měřením, byla 770 °C. Kritická teplota vzniku kritického množství taveniny popela z ječné slámy, zjištěná tímto způsobem byla 805 °C.

Z ternárního fázového diagramu vyplývá, že pro zabránění vzniku nápeků je třeba posunout složení popela z bodu (2) do bodu (2A), přednostně zvýšením obsahu CaO a $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$, v hmotn. poměru 3 ku 7 (viz obr. 3). Teoretická eutektická teplota směsi popela a aditiva o daném složení, odpovídajícím bodu (2A) je 1100 °C, což je teplota dostatečně vysoká, aby se potlačil vznik nežádoucích vrstev nápeků.

Směs musí být vytvořena z 47,1 % hmotn. popela a 52,9 % hmotn. směsného aditiva, což v tomto případě představuje 3,9 kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 7,0 kg kaolinu $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ na 1 balík pšeničné slámy. To představuje teoretické množství 4,0 % hmotn. aditiva a 96,0 % hmotn. pšeničné slámy v sušině.

Vzhledem k předpokládanému kolísavému složení pšeničné slámy a její kolísavé vlhkosti se doporučuje minimální nadbytek kolem 1,1 násobku, tj. cca 4,4 % hmotn. směsného aditiva a 95,6 % hmotn. ječné slámy v sušině.

Takto získaný popel z pšeničné slámy a aditiva neobsahuje žádné těžké kovy a je jej možné dávat na pole jakožto minerální hnojivo. Tento způsob recyklace představuje další ekologické zhodnocení biomasového spalování a je příkladem bezodpadové ekologické technologie.

Průmyslová využitelnost

Je řešeno zabránění vzniku nežádoucích skelných a skelně krystalických nápeků v tepelně i mechanicky exponovaných vnitřních plochách spalovacího zařízení na spalování zejména rostlinné a dřevní biomasy, pomocí kontrolovaných vlastností biomasového popela a/nebo nežádoucích nápeků kontrolovaným přidavkem aditiva.

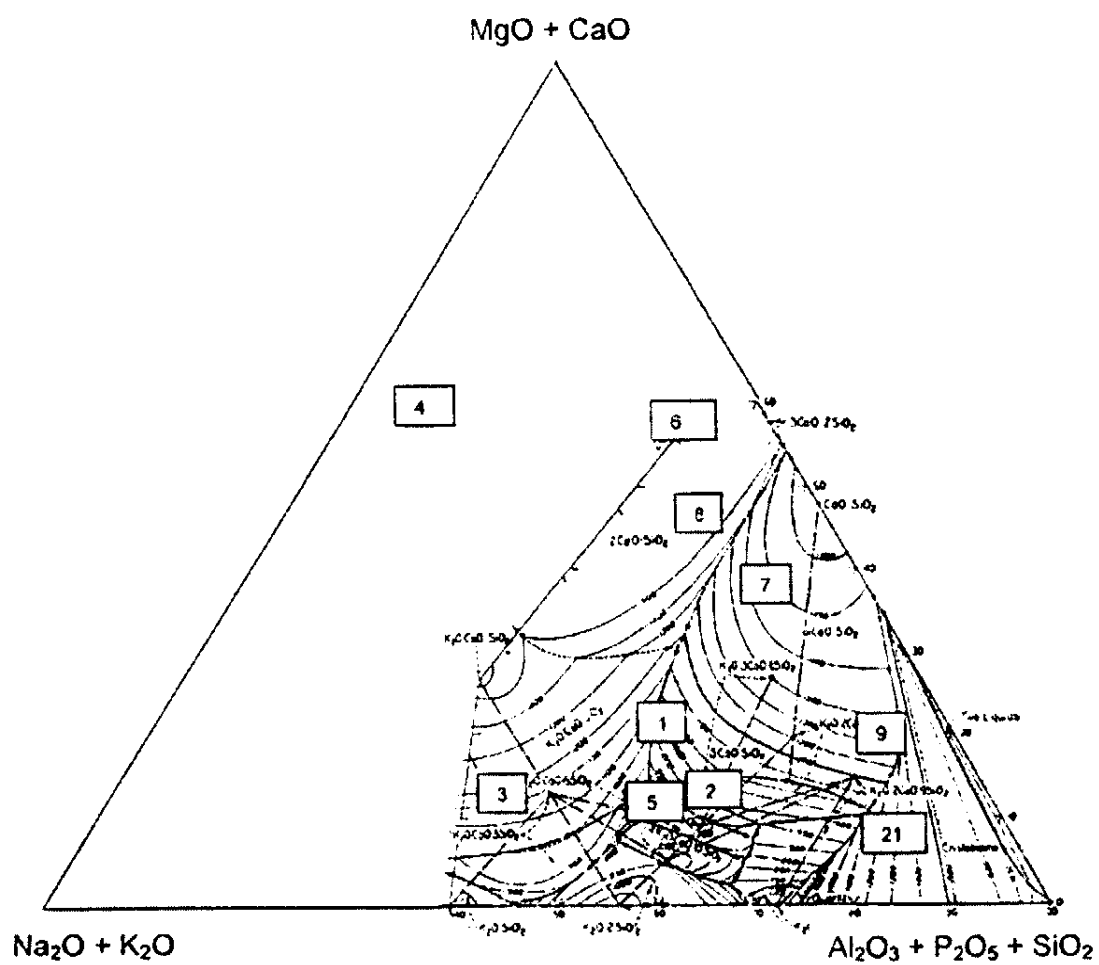
N Á R O K Y N A O C H R A N U

1. Směsné biomasové palivo s přidavkem aditiva k zamezení nalepování biomasového popela ve formě nežádoucích nápeků na exponovaných částech spalovacího zařízení, zejména roštového spalovacího zařízení, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje

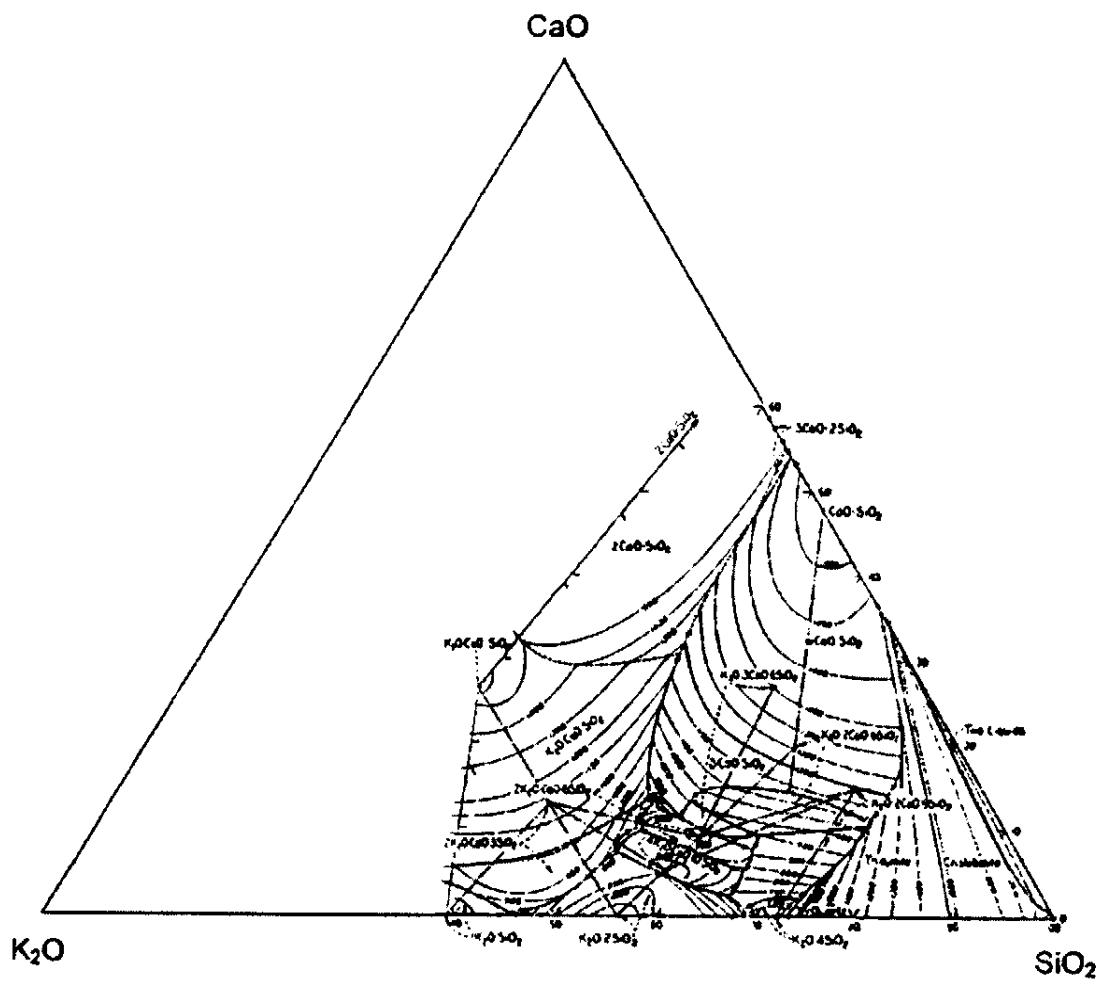
- 90 až 99,5 % hmotn. nadrcené rostlinné a dřevní biomasy v sušině, jako je nadrcená sláma z obilovin nebo nadrcená rostlinná a dřevní biomasa vytvářející nízkoviskózní a sklotvornou taveninu biomasového popela a
- 5 - 0,5 až 10 % hmotn. nadrceného aditiva v sušině, které obsahuje alespoň jeden oxid ze skupiny oxidů SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO a/nebo jejich sloučeniny, pro dosažení eutektické teploty biomasového popela a aditiva nad 800 °C, a s výhodou nad 850 °C, a pro dosažení kritické teploty biomasového popela a aditiva nad 900 °C, a s výhodou nad 950 °C, k zamezení skelných a skelně krystalických nápeků.

10

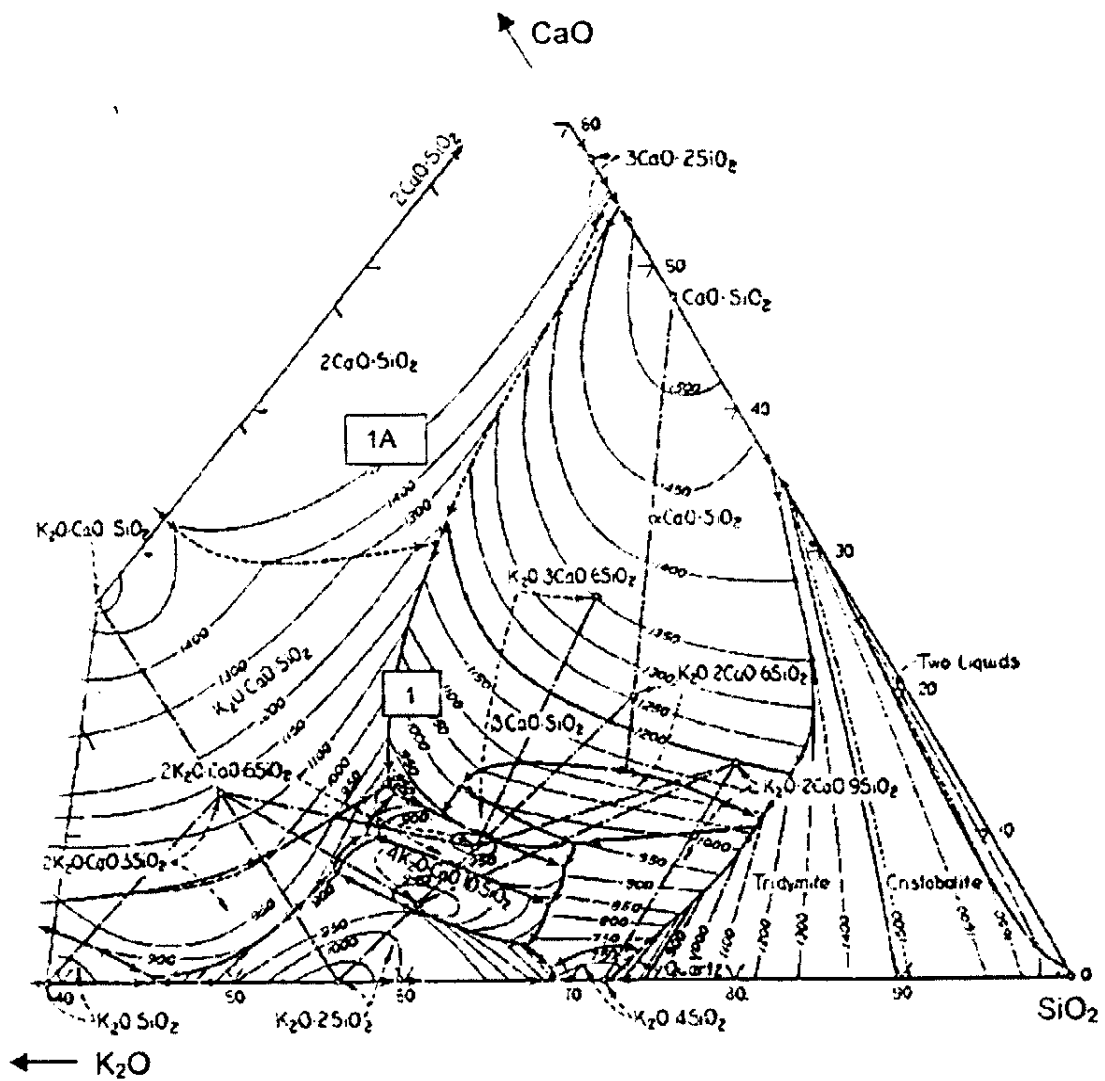
4 výkresy



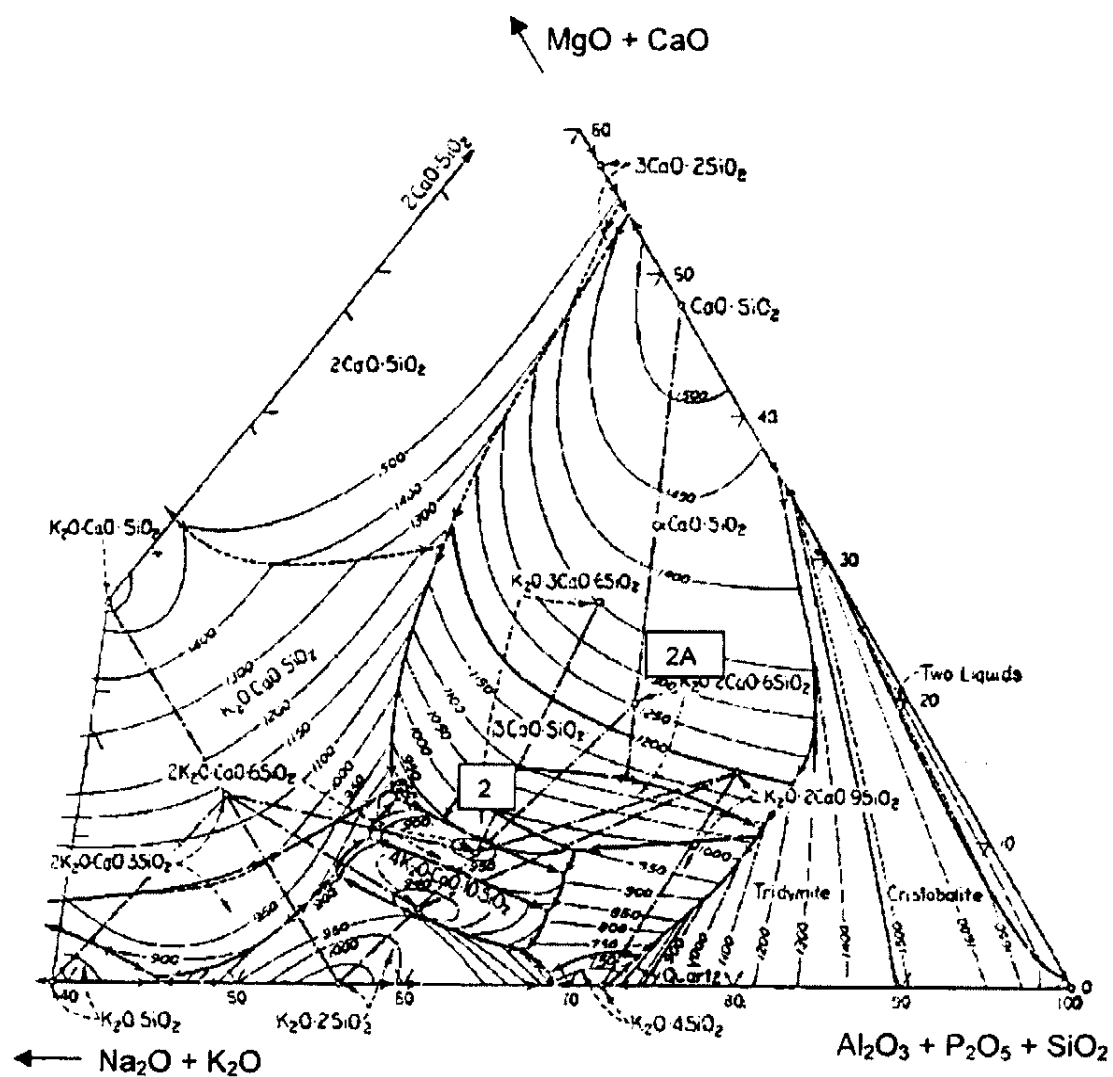
Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3



Obr. 4

Konec dokumentu