



Laboratorní práce: Kvalita aglomerovaných paliv

Cíl práce:

Praktické provedení zkoušek pro zjištění hustoty, sypané hmotnosti a mechanických vlastností vzorků pelet z biomasy, kontrola podmínky $h < 5d$, výpočet charakteristických hodnot a statistické zpracování dat.

Teoretický úvod

Pelety jsou perspektivním aglomerovaným sypaným fytopalivem. Dřevní pelety s chemickým složením $C_{0,5}O_{0,43}H_{0,06}N_{0,01}$ se vyznačují vysokou výhřevností (do 18 MJ/kg), nízkým obsahem popelovin (0,5 až 1 %) a malým obsahem vody 10 %. Hlavními složkami jsou holocelulóza (až 55 %), lignin (až 35%, glycidy (až 25 %) a popel. Pelety ze stéblin nebo kůry mají nižší výhřevnost (nad 15,1 MJ/kg), vyšší obsah popelovin (až 8 %) a vody (až 15 %). Pelety komprimované na protlačovacích matricových lisech mají průměry od 6 do 20 mm a výšku do 5násobku průměru. Zhutněním se šetří skladovací prostory, ty však musí být dostatečně suché. Díky automatizaci procesů spalování splňují nejvyšší požadavky na pohodlí vytápění objektů, při nákladech srovnatelných s ušlechtilými fosilními palivy a vysokým ekologickým efektem.

Užité vlastnosti pro distribuci

Hotové pelety z výroby jsou transportovány mechanicky nebo pneumaticky, vstup do ohniště je řešen pomocí šnekových podavačů. Plnění a vyprazdňování zásobníků představuje vysoké erozní zatížení pelet a vznik prachu. Ten může být zdrojem dalších problémů jako je vznik klenby. Zneprůchodnění palivové cesty mohou způsobit i pelety, které nesplňují podmínku $h < 5d$ (výška pelety je menší než pětinásobek jejího průměru). Od pelet se tudíž vyžaduje vysoké zhutnění, odolnost proti otěru, nárazu a pevnost v tlaku.

Hustota

Hustota neboli měrná hmotnost je definována jako hmotnost objemové jednotky homogenní látky při určité teplotě. Pro válcový tvar pelet platí výpočet hustoty vztah:

$$\rho(g \cdot cm^{-3}) = \frac{16000 \cdot m(g)}{\pi \cdot [d_1(mm) + d_2(mm)]^2 \cdot h(mm)}$$

Kde **m** je hmotnost pelety, **d₁** průměr na jednom konci, **d₂** průměr na druhém konci a **h** je výška pelety.



Pracovní postup

1. Z daných pelet vyberte 10 nejdelších kousků.
2. Všechny pelety zvažte na analytických vahách a poté změřte posuvným měřítkem jejich délku a průměr na obou koncích. Hodnoty zaznamenejte.
3. Zjistěte, zda všechny pelety splňují podmínku $h < 5d$.
4. Spočítejte hustotu pro každou z pelet. A vypočtené hodnoty zpracujte statisticky podle následujících vztahů:

Výběrová směrodatná odchylka:

Číselný parametr charakterizující rozptýlení výsledků měření kolem střední hodnoty.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

kde x_i je soubor naměřených hodnot, $\bar{x}$ je průměr daných hodnot a n je počet těchto hodnot.

Interval spolehlivosti pro průměr:

Udává interval, do kterého se zvolenou pravděpodobností (v našem případě 0,95) padne výběrový průměr z hodnot náhodného výběru. Krajní body intervalu se počítají následovně:

$$\bar{x} \pm z \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

kde $\bar{x}$ je průměr se základních hodnot, z je kritická hodnota standardizovaného rozdělení, která je rovna 1,96 pro koeficient spolehlivosti $P = 0,95$ (to je hladinu spolehlivosti $\alpha = (1 - P) = 0,05$), σ je směrodatná odchylka a n je počet naměřených hodnot.

Sypná hmotnost a faktor zhutnění

Sypná hmotnost udává míru zhutnění sypkých látek. Je definována jako hmotnost nespojitě v prostoru rozložené látky volně nasypané do jednotkového objemu, Výpočet podle vztahu:

$$\rho_s (kg \cdot m^{-3}) = \frac{m_2 - m_1 (kg)}{V (m^3)}$$

Kde m_1 je hmotnost prázdného zásobníku a m_2 plného zásobníku a V je čistý objem zásobníku.

Pracovní postup

1. Zvažte suchý zásobník.
2. Stanovte objem zásobníku tak, že jej naplníte vodou po vyznačenou rysku, zvažte a spočítáte objem ze získaných hodnot.
(hustota vody při 20 °C je 998,2 kg/m³)
3. Zásobník naplňte vzorkem pelet po rysku tak, že je do něj nasypete z výšky cca 20 cm.
4. Zásobník nechte spadnout z výšky cca 20 cm tak, aby se pelety usadily. Vzniklý prostor doplňte novými peletami a postup zopakujte.
5. Naplněný zásobník zvažte.
6. Spočítejte sypnou hmotnost a faktor zhutnění.



Faktor zhutnění (faktor objemové redukce) C_s udává poměr sypané hmotnosti aglomerované (týká se pelet) ku sypané hmotnosti původní (týká se ještě sypkého paliva, viz. tab. 1). Sypaná hmotnost však závisí i na obsahu vlhkosti, viz Tab. 1. Pro výpočet faktoru zhutnění je tedy nutno srovnávat hodnoty platné pro suchý stav, neboť před vlastní aglomerací je biopalivo předsušováno.

Tab. 1 – Sypané hmotnosti biopaliv, nižší hodnoty pro suchý stav ($W \approx 15\%$)

Biomasa	hobliny	stébliny	piliny	štěpka	energetické obilí
Sypaná hmotnost, kg.m ⁻³	40 - 60	70 - 100	120 - 180	200 - 300	400 - 500

Stanovení chloridů v aglomerovaných fytopalivech

Obsah chloru ve fytopalivech je limitovaným parametrem, což vede k minimalizaci možné tvorby persistentních organických polutantů (POP) a redukci koroze konstrukčních materiálů spalovacích zařízení. Podle normy EU CEN/TC 355 je obsah chloru v aglomerovaných biopalivech pro použití v domácnosti (kategorie A) limitován hodnotou 0,03%.

Příprava výluhu popela pro stanovení chloridů

Z popela se připravuje výluh horkou vodou. PRÁCI PROVÁDĚJTE V DIGESTOŘI!

Do kádinek s popely (cca 2,5 – 3 g) se přidá po cca 20 ml destilované vody, kádinky se přikryjí hodinovými skly a zahřívají se na azbestové síťce pomocí kahanu, až je dosaženo mírného varu. Po vychladnutí se kondenzát na hodinových sklech opláchne proudem vody ze stříčky do kádinky a obsah kádinky se kvantitativně převede s malým množstvím destilované vody do 100 ml odměrné baňky (baňka se zatím nedoplňuje). Pak se kádinka vypláchne 5 ml 1M roztoku kyseliny dusičné a výplach se kvantitativně převede do příslušné odměrné baňky. Roztok se pak doplní destilovanou vodou po značku (do 100 ml). U vzorků s velkým podílem nerozpustného popela je výluh nutno filtrovat řídkým nebo středně hustým bezpopelným filtračním papírem.

Argentometrické stanovení chloridů

Ke stanovení se vzorek připraví zpopelněním a výluhem v horké vodě a ve zředěné kyselině dusičné. Stanovení chloridů titrací roztokem dusičnanu stříbrného je založeno na vzniku nerozpustného chloridu stříbrného:



Při titraci podle MOHRA se jako indikátor používá chroman draselný. Který tvoří s nadbytkem stříbrných iontů černohnědou sraženinu Ag_2CrO_4 . Titruje se tedy žlutý roztok (zabarvený přidaným chromanem) a během titrace se nejprve tvoří zákal, později sraženina bílého AgCl . červenohnědé zabarvení chromanu stříbrného vzniká v titrované směsi před bodem ekvivalence jen přechodně a mícháním mizí. Hodnota pH titrovaného roztoku by měla ležet v intervalu 6,5 – 10.



Činidla

- Odměrný roztok 0,05M AgNO₃ známého titru
- 0,5M roztok NaHCO₃
- 5% - ní roztok K₂CrO₄

Stanovení chloridů ve vzorku

Z výluhu popela se odpipetuje alikvotní podíl 10 ml do titrační baňky, přidá se asi 90 ml destilované vody a roztok se zneutralizuje přidavkem 1 ml 0,5M NaHCO₃. (zkontrolujte neutrální reakci pomocí pH papírku). Po přidavku 5 – 10 kapek 5 % K₂CrO₄ se roztok za stálého míchání po kapkách titruje 0,05M roztokem AgNO₃ do vzniku trvalého hnědo – oranžového zbarvení.

Vyhodnocení výsledků

Obsah chloridových iontů ve vzorku v hmotnostních procentech

$$p(Cl^-) = \frac{35,453 \cdot V_t \cdot c_{Ag} \cdot V_{ag}}{10 \cdot V_a \cdot m_v}$$

V_t je celkový objem výluhu popela (= 100 ml)

V_a je alikvotní objem výluhu popela pipetovaný k titračnímu stanovení (= 10 ml)

c_{Ag} je přesná koncentrace odměrného roztoku AgNO₃ [mol/l]

V_{Ag} je průměrná spotřeba odměrného roztoku AgNO₃ [ml]

m_v je navážka vzorku [g]

Porovnejte přepočtenou hodnotu s normou EU CEN/TC 355 pro aglomerovaná biopaliva pro použití v domácnosti (kategorie A).