

Termické zpracování vedlejších zemědělských produktů využitelných jako biosložky pohonných hmot

Ing. Lukáš Anděl^{1,2}, doc. Ing. Karel Cihotný CSc.², Ing. Veronika Kyselová Ph.D.²,
Jaroslav Kusý¹, RNDr. Ing. Josef Valeš¹

¹Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., Most; andel@vuhu.cz

²Vysoká škola chemicko-technologická, Praha 6

Přijato: 29. 10. 2018, recenzováno: 5. a 11. 6. 2019

Abstrakt

Příspěvek se věnuje problematice výroby kapalných paliv z obnovitelných zdrojů, bohatých na uhlovodíky jako jsou vedlejší produkty ze zemědělské výroby, ze stávající výroby biosložek kapalných paliv, z digestátů v bioplynových stanicích, kalů z čištění odpadních vod, a srovnává jejich výtěžky s produkty termického zpracování uhlí.

Thermal processing of secondary agricultural products usable as a components of biofuels

The article deals with the production of liquid fuels from renewable sources, rich in hydrocarbons, such as by-products from agricultural production, from the current production of bio-components of liquid fuels, from digestate of biogas stations, from sewage sludge and compares their yields with the products of thermal treatment of coal.

Thermische Behandlung von landwirtschaftlichen Nebenprodukten, die als Biokomponenten der Treibstoffe nutzbar sind

Der Beitrag befasst sich mit den Fragen der Herstellung von flüssigen Kraftstoffen aus erneuerbaren Ressourcen, die an Kohle- wasserstoffen reich sind, wie z.B. Nebenprodukte aus landwirtschaftlichen Produktion, aus bestehenden Produktion von Bio- komponenten der flüssigen Kraftstoffe, aus Digestaten in Biogasstationen, Schlämmen aus Abfallwasser-Kläranlagen, und vergleicht ihre Erträge mit Produkten aus der thermischen Behandlung der Kohle.

Klíčová slova: biomasa, kapalná paliva, pyrolýza.

Keywords: biomass, liquid fuels, pyrolysis.

1 Úvod

Tento článek popisuje dosavadní řešení projektu „Termické zpracování vedlejších zemědělských produktů využitelné jako biosložky pohonných hmot“. Laboratoř Výzkumného ústavu pro hnědé uhlí a.s. na tomto úkolu spolupracuje s Ústavem pevných a plyných paliv a ochrany ovzduší z Fakulty technologie a ochrany prostředí Vysoké školy chemicko-technologické v Praze. Projekt je plánován na čtyři roky, od začátku roku 2017 do konce roku 2020.

Cílem tohoto projektu je nalezení možností termického přepracování vedlejších produktů z různých technologií zpracovávajících zemědělské produkty jako je např. výroba bioplynu, ethanolu, cukru, kaly z čištění odpadních vod. Tyto produkty i po svém zpracování obsahují organické látky, které mají potenciál využití pro získání kapalných či plyných uhlovodíků.

Projekt je rozdělen do několika etap. V první etapě je plánováno získání vhodných vedlejších zemědělských produktů, jejich základní popis, určení a stanovení analytických parametrů jako je obsah vody [1,2], popela [3,4], elementárního složení [5,6], výhřevnosti [7,8] a prchavé hořlaviny [9,10]. V této etapě je plánována i mikropyrolýza vybraných produktů.

Druhá etapa se bude věnovat pyrolýze v poloprovozní jednotce [11], ve které je zařazen termicko-katalytický systém pro rafinaci kapalných produktů tak, aby byly minimalizovány obsahy organických látek s obsahem kyslíku, síry a dusí-

ku. Kapalně, plyně a pevně produkty – organická kapalina, pyrolýzní plyn a pyrogenická voda, získané tímto procesem, budou kvalitativně zhodnoceny.

Ve třetí a čtvrté etapě budou vyhodnoceny dosavadní výsledky a na základě získaných dat budou navrženy směsi jednotlivých surovin a optimální parametry pyrolýzního a katalytického procesu pro maximalizaci zisku kapalných produktů využitelných pro další zpracování na kapalná paliva.

V minulosti bylo provedeno několik studií zaměřených na pyrolýzu čistírenských kalů [12,13]. Tyto studie prokázaly využitelnost čistírenských kalů a zohlednily i problémy a rizika s tím spojená, především nutnost předúpravy čistírenského kalu z důvodů vysokého obsahu vody, který se může pohybovat mezi 50-70 % hm. [14]. Pyrolýznímu procesu biomasy a výtěžkům tohoto procesu se též věnují předchozí práce [15], některé z nich jsou zaměřeny i na technicko-ekonomický aspekt výroby kapalných paliv termickým zpracováním biomasy [16]. Fyzikálně chemické procesy, které probíhají během procesu pyrolýzy odpadů, biomasy a uhlí, jsou v literatuře též popsány [17].

2 Dosavadní výsledky řešení první etapy projektu

2.1 Vstupní materiál

Pro potřeby projektu byly shromážděny různé vzorky zemědělských druhotných produktů a dalších materiálů vhodných pro termické zpracování postupem pyrolýzy.

Soubor vzorků byl doplněn vzorkem hnědého a černého uhlí, aby bylo možné porovnat vlastnosti a chování jednotlivých vzorků biosurovin se vzorky uhlí za podmínek pyrolýzy. Vzorky uhlí byly záměrně zvoleny tak, aby jeden z nich (černé uhlí) představoval vzorek s malým podílem těkavých produktů a druhý (hnědé uhlí) naopak vzorek s vysokým podílem těkavých produktů.

Soubor testovaných vzorků

Lihovarské výpalky	výpalky vznikající při výrobě ethanolu z kukuřice
Slunečnicové slupky	odpad vznikající při lisování oleje
Extrahované pokrutiny	odpad vznikající při po extrakci řepkového oleje hexanem
Pokrutiny	za studena lisované pokrutiny z výroby řepkového oleje
Pokrutiny za tepla	za tepla lisované pokrutiny z výroby řepkového oleje
Řepné řízky	řízky z výroby cukru
Digestát z ČOV1	vyhnilý čistírenský kal
Digestát z ČOV2	vyhnilý čistírenský kal
Černé uhlí	vysoce prouhelněné černé uhlí
Hnědé uhlí	uhlí s vysokým podílem dehtu

Všechny tyto vzorky byly podrobeny základním analytickým rozborům zaměřeným na stanovení následujících parametrů:

- stanovení obsahu vody a sušiny vzorku [1,2]
- stanovení obsahu popela v sušině vzorku [3,4]
- elementární rozbor sušiny vzorku [5,6]
- stanovení spalného tepla a výhřevnosti sušiny vzorku [7,8]
- stanovení obsahu prchavých látek v sušině vzorku [9,10].

Následně byly jednotlivé vzorky ve vysušeném stavu podrobeny pyrolýzním testům na mikropyrolýzní jednotce při třech různých teplotách pyrolýzy.

2.2 Mikropyrolýzní testy

Jednotlivé vzorky vysušených materiálů byly podrobeny pyrolýzním testům na mikropyrolýzní jednotce. Tyto testy probíhaly pro všechny vzorky za stejných reakčních podmínek (teplotní profil pyrolýzy, navážky vzorků, provedení hmotnostní bilance). Každý vzorek byl pyrolýzován při třech různých teplotách - při 550 °C, 650 °C a 750 °C. Tyto teploty byly vybrány na základě výsledků předchozích výzkumných aktivit řešitelů projektu. Každý mikropyrolýzní test byl prováděn pro daný vzorek a danou pyrolýzní teplotu třikrát a v případě větších odchylek mezi výsledky jednotlivých stanovení i vícekrát.

Testovaný vzorek byl pyrolýzován v mikroměřítu pomocí přístroje Pyroprobe 5200 (CDS Analytical). Navážka pyrolýzovaného vzorku byla v řádu jednotek mg. Vzorek byl umístěn v křemenné kapiláře do pyrolýzní trubice přístroje a během ohřevu byl proplachován inertním plynem. Během pyrolýzy byl vzorek zahříván teplotním gradientem 100 °C·s⁻¹. Uvolněné látky (produkty pyrolýzy) byly transportovány inertním plynem do plynového chromatografu (Hewlett Packard HP 6890 s hmotnostním detektorem MSD 5973; kolona - DB XLB, délka 30 m, průměr 0,25 mm; nosný plyn - He 4,8). Termostat udržoval první minutu kolonu na teplotě 50 °C. Následně se teplota zvyšovala z 50 °C na 300 °C s teplotním gradientem 10 °C·min⁻¹, na teplotu 300 °C byla kolona vyhřívána ještě dalších 6 minut.

Po ukončení mikropyrolýzy byl zvážen pevný zbytek, čímž byla provedena orientační hmotnostní bilance.

2.3 Vyhodnocení experimentálních dat

Vzorky materiálů vybrané k testování v rámci projektu vykazují základní vlastnosti měnící se v širokém rozsahu hodnot. Biomateriály na bázi zemědělských produktů obsahují relativně málo vody (v jednotkách % hm.) i relativně málo popela (s výjimkou řepných řízků do 10 % hm.). Z toho pak vychází poměrně vysoké spalné teplo těchto materiálů (v rozmezí 20-25 MJ·kg⁻¹). Nižší hodnotu spalného tepla pod 20 MJ·kg⁻¹ vykazují kromě řepných řízků i slunečnicové

Tab. 1: Základní analýzy vstupních materiálů.

Označení vzorku	W ^a (%)	A ^d (%)	V ^d (%)	Q _s [MJ·kg ⁻¹]	Q _i [MJ·kg ⁻¹]
řepkové pokrutiny za studena	5,9	6,6	78,0	25,6	24,2
řepné řízky	6,1	11,1	73,9	20,7	19,5
řepkové pokrutiny za tepla	5,3	6,0	77,9	25,6	24,1
černé uhlí	0,9	11,4	8,9	34,8	33,6
lihovarské výpalky	8,6	7,0	79,3	25,4	23,9
slunečnicové slupky	1,0	2,2	77,4	21,0	19,7
extrahované řepkové pokrutiny	7,7	7,8	74,0	23,3	22,2
hnědé uhlí	17,0	10,1	49,7	30,5	29,3
čistírenský kal ČOV1	61,1	39,1	51,4	14,2	13,3
čistírenský kal ČOV2	78,6	39,2	53,6	14,4	13,4

Tab. 2: Elementární složení vstupních materiálů.

Označení vzorku	N ^d (%)	C ^d (%)	H ^d (%)	S ^d (%)	O ^d (%)
řepkové pokrutiny za studena	5,60	49,76	6,85	0,46	7,73
řepné řízky	1,38	41,45	5,53	0,06	8,59
řepkové pokrutiny za tepla	5,86	49,59	6,81	0,54	7,48
černé uhlí	1,54	77,97	5,62	0,43	1,05
lihovarské výpalky	4,83	48,58	6,89	0,34	7,30
slunečnicové slupky	0,72	48,10	5,97	0,00	23,51
extrahované řepkové pokrutiny	5,89	46,40	6,18	0,53	7,83
hnědé uhlí	1,07	66,91	5,62	0,43	3,84
čistírenský kal ČOV1	3,88	30,94	4,56	0,87	16,62
čistírenský kal ČOV2	4,49	31,37	4,45	0,65	15,97

slupky, protože mají ze všech testovaných materiálů nejvyšší obsah kyslíku (tab. 2). Obsah prchavých látek stanovený v jednotlivých vzorcích (tab. 1) je v dobré shodě s obsahem těkavých produktů stanoveným pomocí mikropyrolyzních zkoušek (tab. 3), přestože tyto pyrolyzy probíhaly při nižších teplotách (550 - 750 °C), než je teplota, na kterou byly vzorky zahřívány při stanovení obsahu prchavých látek (900 °C). Nejvyšší obsah prchavých látek obsahují vzorky zemědělských druhotných bioproduktů (74-79 % vztaženo na sušinu vzorku). To dokumentuje vhodnost použití těchto materiálů pro výrobu kapalných paliv. Čistírenské kaly obsahují 51-54 % těkavých produktů, hnědé uhlí 50 % a černé, vysoce prouhelněné uhlí pouze 9 % těkavých produktů. Tento materiál je pro přímou výrobu kapalných paliv procesem pyrolyzy nevhodný.

Jednotlivé mikropyrolyzní testy poskytly velmi zajímavé výsledky. Vzhledem k rozsahu dat, získaných z celého souboru mikropyrolyz, nejsou v této práci uvedeny celé tabulky, ale jednotlivé vzorky budou vyhodnoceny slovně.

V produktech mikropyrolyzy pokrutin z lisování řepkového oleje převažovaly organické kyseliny, fenoly, furany a kyslíkaté cyklické uhlovodíky.

Pyrolyzou řepných řízků po extrakci cukru se nezískají těkavé produkty obsahující žádnou dominantní složku. V těkavých produktech převládají kyslíkaté sloučeniny (např. organické kyseliny, alkoholy, estery, apod.). Je možné předpokládat, že kapalně produkty z pyrolyzy této suroviny budou reaktivní a vyžadují proto rafinaci.

V pyrolyzních těkavých produktech černého uhlí převládají plyny sorbované v porézní struktuře uhlí. Zastoupení dalších produktů, mezi kterými převládají nepolární organické sloučeniny, je malé.

V těkavých pyrolyzních produktech z hnědého uhlí jsou zastoupeny především alkoholy, fenol a jeho deriváty, ale také aromatické sloučeniny i alifatické vyšší uhlovodíky.

Vzorky čistírenských kalů poskytují při pyrolyze v těkavých produktech pestrou směs organických kyslíkatých sloučenin, aromatických uhlovodíků a dalších látek, např. nitrilů. Zastoupení dusíkatých organických sloučenin je v těchto produktech největší ze všech testovaných vzorků.

Tab. 3: Výtěžky pyrolyzních

Teplota pyrolyzy	550 [°C]	650 [°C]	750 [°C]	550 [°C]	650 [°C]	750 [°C]
Označení vzorku	Pevný zbytek (%)			Těkavé produkty (%)		
řepkové pokrutiny za studena	22,1	20,8	19,2	77,9	79,2	80,8
řepné řízky	32,2	24,9	21,7	67,8	75,1	78,3
řepkové pokrutiny za tepla	28,9	21,9	17,5	71,1	78,1	82,5
černé uhlí	96,6	95	91,9	3,4	5	8,1
lihovarské výpalky	25	19,4	15,9	75	80,6	84,1
slunečnicové slupky	23,6	21,2	19	76,4	78,8	81
extrahované řepkové pokrutiny	31,9	29	26,9	68,1	71	73,1
hnědé uhlí	64,3	52,9	48,4	35,7	47,1	51,6
čistírenský kal ČOV1	59,9	52,3	49,9	40,1	47,7	50,1
čistírenský kal ČOV2	55,9	49,8	46,4	44,1	50,2	53,6

3 Závěr

Z testovaných materiálů se jako nejvhodnější pro výrobu kapalných paliv jeví zemědělské druhotné produkty na bázi biomateriálů. Tyto materiály poskytují při pyrolýze výtěžky v rozmezí od 74 až 79 % (vztaženo na sušinu vzorku).

Čistírenské kaly poskytují z důvodu vyššího obsahu anorganických látek nižší výtěžky těkavých produktů (51 až 54 %, vztaženo na sušinu). I v tomto případě bude rafinace kapalných produktů nutná, protože kromě vysokého obsahu kyslíkatých sloučenin obsahují tyto produkty i vysoký obsah organicky vázaného dusíku. Problémem při pyrolýzním zpracování čistírenských kalů je kromě jejich toxicity, mikrobiálního a bakteriálního znečištění také vysoký obsah vody (60-80 %).

Optimální teplota pyrolýzy z pohledu získání co nejvyššího výtěžku organických látek je teplota 750 °C, při které bylo během mikropyrolýzních testů dosahováno nejvyšších výtěžků kapalných těkavých produktů.

Poděkování

Tato práce byla realizována za finanční podpory z prostředků TA ČR v rámci řešení projektu TH02020443 „Termické zpracování vedlejších zemědělských produktů na látky využitelné jako biosložky pohonných hmot“.

Literatura

- [1] ČSN 44 1377: Tuhá paliva. Stanovení obsahu vody.
- [2] ČSN EN ISO 18134-1: Tuhá biopaliva - Stanovení obsahu vody - Metoda sušení v sušárně - Část 1: Celková voda - Referenční metoda.
- [3] ČSN 44 1358: Tuhá paliva - Stanovení složení popela.
- [4] ČSN EN ISO 18122: Tuhá biopaliva - Stanovení obsahu popela.
- [5] ČSN ISO 29541: Tuhá paliva - Stanovení obsahu veškerého uhlíku, vodíku a dusíku - Instrumentální metoda.
- [6] ČSN EN ISO 16948: Tuhá biopaliva - Stanovení obsahu celkového uhlíku, vodíku a dusíku.
- [7] ČSN ISO 1928: Tuhá paliva - Stanovení spalného tepla kalorimetrickou metodou v tlakové nádobě a výpočet výhřevnosti.
- [8] ČSN EN ISO 18125: Tuhá biopaliva - Stanovení spalného tepla a výhřevnosti.
- [9] ČSN ISO 5071-1: Hnědá uhlí a lignity - Stanovení prchavé hořlaviny v analytickém vzorku - Část 1: Metoda dvou píce.
- [10] ČSN EN ISO 18123: Tuhá biopaliva - Stanovení obsahu prchavé hořlaviny.
- [11] KYSELOVÁ, V., JÍLKOVÁ, L., CIAHOTNÝ, K., KUSÝ, J., VALEŠ, J., ANDĚL, L.: Pyrolýza čistírenských kalů, Paliva 10 (2018), 3, s. 75-84
- [12] INGUANZO, M. et al.: On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions, J. Anal. Appl. Pyrolysis 63 (2002) 209–222.
- [13] FONTS, I. et al.: Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 85 (2009) 184–191.
- [14] BURYAN, P., STAF, M., SKOBLIA, S.: Laboratorní studie pyrolýzy předsušeného čistírenského kalu, Paliva 3(2011), s. 42-46.
- [15] MOHAN, D., PITTMAN, C., STEELE, P.: Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review, Energy Fuels 20(2006), 3, 848-889.
- [16] WRIGHT, M., DAUGAARD, D., SATRIO, J., BROWN, R.: Techno-economic analysis of biomass fast pyrolysis to transportation fuels, Fuel 89, Supl. 1 (2010), p. S2-S10
- [17] JÍLKOVÁ, L., CIAHOTNÝ, K., ČERNÝ, R.: Technologie pro pyrolýzu paliv a odpadů, Paliva 4(2012), 3, s. 74-80.

Použité zkratky:

W_a = obsah vody v analytickém vzorku (% hm.)

A^d = obsah popela ve vysušeném vzorku (% hm.)

V^d = obsah prchavých látek ve vysušeném analytickém vzorku (% hm.)

Q_s = spalné teplo sušiny vzorku [MJ.kg⁻¹]

Q_i = výhřevnost sušiny vzorku [MJ.kg⁻¹]

N^d = obsah dusíku ve vysušeném analytickém vzorku (% hm.)

C^d = obsah uhlíku ve vysušeném analytickém vzorku (% hm.)

H^d = obsah vodíku ve vysušeném analytickém vzorku (% hm.)

S^d = obsah síry ve vysušeném analytickém vzorku (% hm.)

O^d = obsah kyslíku ve vysušeném analytickém vzorku (% hm.)