



UVOLŇOVANIE NEBEZPEČNÝCH SPLODÍN HORENIA POČAS BEZPLAMEŇOVÉHO HORENIA DREVNÝCH PELIET

JOZEF HORVÁTH - KAROL BALOG - IGOR WACHTER

THE RELEASE OF HAZARDOUS PRODUCTS OF COMBUSTION DURING NONFLAMING COMBUSTION OF WOOD PELLETS

ABSTRAKT

Príspevok poukazuje na riziko vzniku nebezpečných situácií pri biomase vo forme peliet. Najčastejšie vyskytujúce sa riziká, ktoré môžu spôsobiť požiar sú samovznietenie, vznik nebezpečných chemických látok pri skladovaní (oxidu uhoľnatého, oxidu uhličitého) a tvorba nebezpečných prachových častíc. Analýze prachových častíc vznikajúcich pri preprave a manipulácii s biopalivom vo forme peliet som sa venoval vo svojom príspevku. V štúdií sú analyzované tri prachové vzorky z drevených peliet vyrábané z rôznych druhov drevnej biomasy. Pelety sú vyrobené z mäkkého dreva s trávou, mäkkého dreva s kôrou a mäkkého dreva. Hlavné stavebné zložky dreva sú hemicelulóza, celulóza a lignín. Pôsobením tepelného toku na biomasu dochádza k iniciácii horenia, zmene jej zloženie za vzniku splođín horenia v ktorých bola zaznamenaná koncentrácia oxidu uhoľnatého a oxidu uhličitého. Počas merania bolo sledované aj množstvo tepla vznikajúcom pri bezplameňovom horení. Meranie požiarneho vlastností je vykonané podľa normy ISO 5660-1 pomocou kónického kalorimetra pri pôsobení tepelného toku 35 kW.m^{-2} na testované vzorky prachu z drevených peliet.

KLúčové slová – biomasa, koncentrácia oxidu uhoľnatého, koncentrácia oxidu uhličitého

ABSTRACT

The publication highlights the risk of dangerous situations in the biomass in the form of pellets. Most frequently occurring risks that could cause a fire to spontaneous combustion, formation of hazardous chemicals in storage (carbon monoxide, carbon dioxide) and creation of hazardous dust particles. Analysis of dust particles generated during transportation and handling of biofuels the form pellets. I dealt in my publication. In this publication are analysis three different kinds of pellets made of biomass. Pellets are made of soft wood with grass, soft wood with bark and soft wood. The main building blocks of wood are hemicellulose, cellulose and lignin. Also, there has been a change in the composition of material throughout combustion gases production there are analysis of carbon monoxide and carbon dioxide. During measurement is observed of heat generated by flameless combustion. Measurement of fire characteristics was conducted according to ISO 5660-1 standard using a cone calorimeter with using heat flux 35 kW.m^{-2} on tested samples.

Keywords – biomass, concentration of carbon monoxide, concentration of carbon dioxide.

ÚVOD

Zložitý fyzikálno – chemický proces rýchlo prebiehajúce reakcie okysličovania, sprevádzaný uvoľňovaním tepla a plameňom sa nazýva horenie. Materiály môžeme rozdeliť na horľavé a nehorľavé, podľa schopnosti vstúpiť do reakcie s kyslíkom. Všetky horľavé látky sa nesprávajú rovnako. Jedny vstupujú do reakcie s kyslíkom priamo, druhé až po predchádzajúcom termickom rozklade (čo je zahrievanie na vysokú teplotu), čím sa veľké molekuly štiepia na malé molekuly. Skúmanie horenia dreva a drevených materiálov je meranie termofyzikálnych vlastností látok a zahŕňa merania, pri ktorých sa plynule registrujú vlastnosti systému za podmienok plynule alebo skokom sa meniacej teploty okolo skúšobného telesa [1]. Horenie sa iniciuje zväčša pri teplotách nad $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Nevyhnutnou podmienkou pre horenie je interakcia troch základných zdrojov horenia, dvoch materiálových (horľavej látky a kyslíka) a jedného energetického (tepelného) zdroja. Tieto 3 základné zdroje nazývame aj trojuholník horenia [2]. Tuhý horľavý materiál obyčajne pri horení nereaguje priamo s kyslíkom, ale samotnému horeniu predchádza tepelný rozklad za vzniku plyných produktov a pár. Ak je táto zmes horľavá, dochádza po premiešaní s kyslíkom ku vzniku plameňového horenia. Účinkom tepla na niektoré tuhé látky dochádza k zmene skupenstva [3]. Následne u skvapalnenej látky dôjde k odparovaniu a tepelnému rozkladu, ktorý je spojený s úbytkom hmotnosti. Vznikajúce plyné produkty a pary sa miešajú s oxidovadlom a vytvárajú zmes [3].

Minimálna iniciačná energia (MIE) Minimálne množstvo tepla alebo elektrickej energie, ktorá musí byť absorbovaná v optimálnom množstve zmesi pár paliva a vzduchu a v konečnom objeme podporovať šírenie plameňa. [4]. Iniciačné zdroje sú napríklad vykurovacie telesá alebo krbové kachle, úmyselne zapálený predmet, žeravý popol, iskra. Rôzne chemické zloženie materiálov spôsobuje, že každý materiál má rôznu teplotu iniciácie. Materiály na báze celulózy majú teplotu iniciácie okolo $200 \text{ }^\circ\text{C}$ a viac.[5]

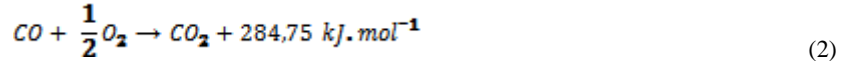
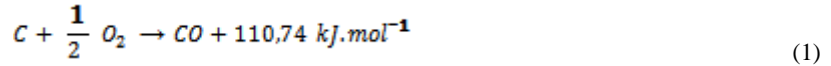
Na pozorovaním úbytku hmotnosti pri zahrievaní sa zakladá kinetické sledovanie. Proces horenia tuhých materiálov sa môže propagovať niekoľkými reakciami:

- reakciami pyrolytickými v tuhej fáze,
- reakciami plameňového horenia,
- reakciami termooxidačnými na povrchu tuhej fázy.

Od priebehu pyrolýzy závisí propagácia plameňového horenia. Pyrolýzou sa rozumie akýkoľvek rozklad spôsobený zahrievaním materiálu (depolymerizácia, štatistická degradácia, odštiepenie funkčných skupín, dehydratácia, dehydrogenácia), aktívna pyrolýza znamená rozklad spojený s úbytkom hmotnosti tuhého materiálu, s tvorbou prchavých produktov bez prítomnosti kyslíka [6]. Rýchlosť šírenie plameňa a intenzita rozkladu dreva sú parametre, ktoré sa potláčajú zvýšením vlhkosti dreva i nárastom hustoty dreva. Plameň sa šíri pomalšie na hladkých povrchoch. Rýchlosť odhorievania dreva závisí od vnútorných podmienok v dreve i od vonkajších podmienok v okolí dreva. Odhorievanie je intenzívnejšie pri

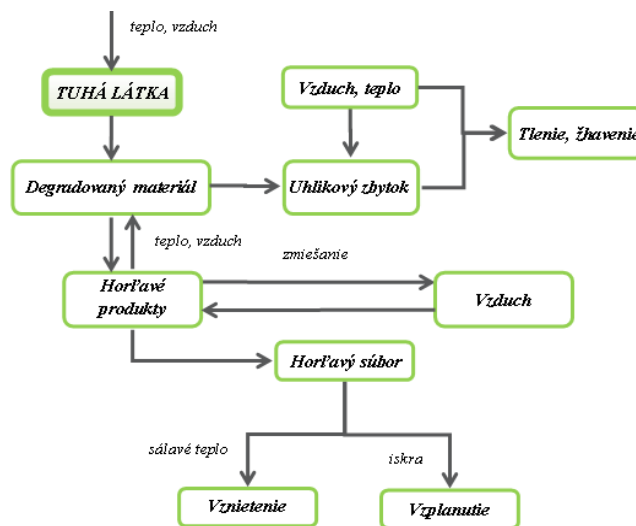
trvalej prítomnosti vonkajšieho energetického zdroja v blízkosti dreva, ako aj dostatočným prístupom kyslíka k drevu. Vonkajší energetický zdroj zohráva pri horení nezriedka iba úlohu iniciačnú, pričom v priebehu rozvinutého požiaru preberá jeho úlohu samotný horľavý materiál, z ktorého pri exotermických reakciách vytvára potrebné množstvo tepla pre ďalšiu propagáciu procesov horenia [7].

Poslednou fázou horenia dreva je zhavenie, horľavé plyny už nemôžu vznikáť vo veľkom zo zvyškov zuhoľnatej vrstvy bohatej na uhlík. Uhlíkaté zvyšky sa postupne exotermickými reakciami oxidujú na oxid uhoľnatý a na nehorľavý oxid uhličitý, za vzniku tepla a slabých plameňov horenia [2].



Nad povrchom nezhořeného dreva sa často vytvára zuhoľnatená vrstva, ktorá potom vystupuje, ako látková a tepelná izolácia medzi drevom a okolím. Ak sa takáto vrstva odlúpi, tak môže dôjsť k opätovanej intenzifikácii, ale zvyčajne len za predpokladu trvalého atakovania vonkajším energetickým zdrojom alebo teplom z blízkeho horiaceho dreva. Pozitívny vplyv odlúpnutia sa zuhoľnatej vrstvy na ďalšie pokračovanie procesu horenia dreva, alebo na intenzívnejšie horenie dreva vyplýva zo skutočnosti, že zuhoľnatená vrstva na povrchu dreva vystupuje ako tepelná a látková barierová izolácia medzi drevom a okolím [7].

Lignocelulózne materiály sú anizotropné (fyzikálne vlastnosti závisia od smeru) podiel medzi pozdĺžnou a priečnou pevnosťou býva pätnásť ku jednej u tvrdého dreva a trinásť ku jednej u mäkkého dreva. Nosné steny buniek sú prevažne z celulózy, prírodné makromolekulové látky. Makromolekuly celulózy sa zoskupujú do mikroskopických fibríl, ktoré stenu škrobovito obtáčajú. Závit v primárnej a sekundárnej stene sú opačné, fibrily sa v stene križia. Vystuženie v bunke tvoria pevné celulózové fibrily a úlohu spojiva plní vysokomolekulárna látka lignín. Lignín pôsobí ako chemický stabilizátor celulózy [8]. Pelety patria medzi ušľachtilé palivá vyrábané z drevných štiepok a pilín spravidla bez pridávanie iných spojív. Kompresiou dreva sa dosahuje vysoká hustota zhruba okolo 1,4 t.m⁻³ a s tým súvisiaca aj vysoká výhrevnosť od 17 do 21 MJ.kg⁻¹. Vlhkosť obsiahnutá v peletách pritom znižuje hodnotu výhrevnosti [9]. Do výroby neprichádzajú suroviny v optimálnom stave, ale ako piliny, hoblíny a kusy dreva. Pred peletizáciou ich treba homogenizovať. Homogenizácia prebieha vo väčšine na vysoko výkonnom kladivkovom drviči, v niektorých prípadoch sa drvič vynechá a nahradí sa triedičom. Pri pretláčaní materiálu vzniká značné teplo, ktoré zmäkčuje a uvoľňuje v surovine lignín. Obsah vody by sa mal pohybovať okolo 10%, piliny ktoré majú vyšší obsah vody sa musia vysušiť. Využívajú sa sušiarne v horúcom vzduchu okolo 160°C, pri tejto teplote nedochádza k strate horľavých prchavých látok ale len k odstráneniu prebytočnej vody. Proces výroby peliet je lisovanie tkz. peletizácia [10].

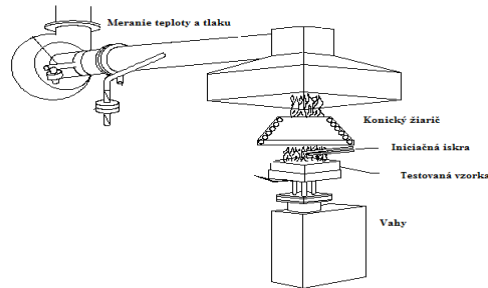


Obr. 1 Schematické znázornenie horenia tuhých látok [3]

TESTOVACIA METÓDA

Stanovenie času iniciácie horenia (T), koncentrácie oxidu uhoľnatého (CO) a koncentrácie oxidu uhoľnatého (CO₂) vo vzorkách prachu boli vykonané podľa normy ISO 5660-1: rýchlosť uvoľňovania tepla (metóda kónického kalorimetru). Na obrázku 2 je uvedená schéma testovacieho zariadenia. Pri testovaní na kónickom kalorimetri boli použité vzorky prachu z troch druhov biomasy vo forme peliet o priemere menej ako 500 um. Vzorky boli pripravené pomocou sitovej analýzy. Následne boli vzorky umiestnené v kruhovej nádobe s hrúbkou 15 mm a umiestnené pod kónický žiarič a testované pri

tepelnom toku 35 a 50 kW.m². Pri zahriatí povrchu vzorky to je 78,5 cm² dochádza k vzniku pyrolyznych plynnou, pri meraní nebola použitá iniciačná iskra. Čas iniciácie pri plameňovom a bezplameňovom horení je rôzny pri jednotlivých testovaných vzorkách a v závislosti od testovaného tepelného toku. Experimentálnym meraním sa zaznamená interval od začiatku testu až po vznik plameňového a bezplameňového horenia na povrchu vzorky a koncentrácie (CO). Vzniknuté plyny sú zhromaždené v digestore a odvádzané cez ventilačný systém. Uvoľňovanie tepla sa meria za použitia údajov o nameranej koncentrácii kyslíka a vznikajúceho dymu. Koncentrácie (CO) a množstvo uvoľneného tepla pri jednotlivých tepelných tokoch sú znázornené na obrázku 4 a 5. Údaje o vzorkách boli zaznamenávané počas 800 sekúnd. Je potrebné poznamenať, že konečná hmotnosť vzorky na konci testu závisí na od pôsobenia tepelného toku a procesu spaľovania (bezplameňové spaľovanie a plameňa) . V tabuľke 4 sú uvedené výsledky testovania vzoriek prachu pri jednotlivých tepelných tokoch.



Obr. 2 Schéma testovacieho zariadenia – kónický kalorimeter

Na analýzu boli použité 3 vzorky rôznych priemyselne vyrábaných peliet v tabuľke 3 sú uvedené vlastnosti skúšobných vzoriek peliet.

Tab. 1 Vlastnosti skúšobných vzoriek

Vzorky prachu	Rozmery peliet		Obsah vody (%)	Objemová hustota (kg/m ³)	Výhrevnosť (MJ/kg)	Mechanická odolnosť (%)	Obsah popola (%)
	Priemer (mm)	Dĺžka (mm)					
Vzorka A	8,0	10-40	6,65	640	17,6	88,4	0,61
Vzorka B	6,0	10 – 40	7,70	650	18,7	99,4	0,51
Vzorka C	6,0	10 – 40	7,09	650	18,7	99,5	0,17



Obr. 3 Vzorka A – palety vyrobené z ihličnatých drevín s trávou



Obr. 4 Vzorka B - palety vyrobené z ihličnatých drevín s kôrou



Obr. 5 Vzorka C - pelety vyrobené z ihličnatých drevín bez kôry

Na dostatočné množstvo prachu z peliet boli pripravené vzorky pomocou laboratórneho nožového mlynu, ktorý sa používa na homogenizáciu materiálu pomocou rezných nožov. Ostré nože sú rovné a zvierajú pravý uhol v smere otáčania. Nože sú tenké a rezná hrana je sklonená pod uhlom 15 stupňov. Rýchlosť otáčania je okolo 2000 až 10 000 otáčok za minútu. Konštantnú rýchlosť otáčania v priebehu mletia udržiava riadiaca jednotka. Cieľom mletia je redukcia veľkosti vstupného materiálu na veľkosť, ktorá je vhodná pre použitie ku konkrétnej laboratórnej analýze. Pri príprave laboratórnej vzorky sa spracováva väčšie množstvo materiálu ako je potrebné na laboratórnu analýzu. Výsledná vzorka po homogenizácii musí predstavovať reprezentatívnu vzorku prachu, aby boli výsledky laboratórnej analýzy reprodukovateľné. Popis so zobrazením skúšobných vzoriek je uvedený v tabuľke 2.

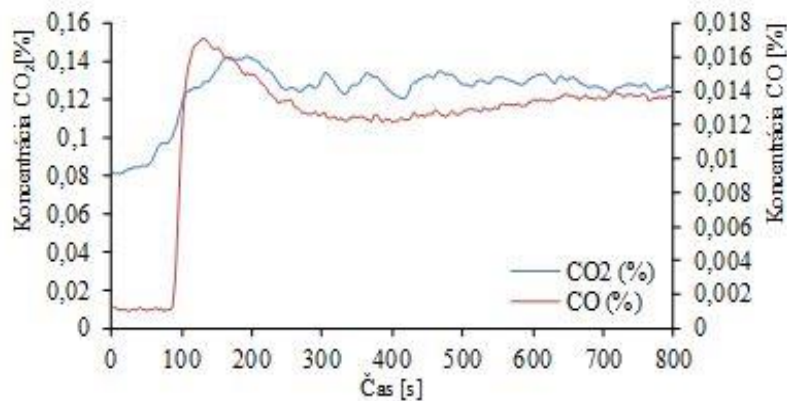
VÝSLEDKY MERANIA

Vzorky prachu z biopaliva vo forme peliet sa odlišujú vstupnými surovinami použitými na ich výrobu. V tabuľke 4 sú uvedené výsledky z meraní skúšobných vzoriek prachov z peliet tepelným tokom 35 a 50 kW.m². Počas merania boli zaznamenávané koncentrácie oxidu uhoľnatého (CO) a koncentrácie (CO₂), množstvo uvoľneného tepla, efektívne teplo zhorenia, čas iniciácie pri jednotlivých vzorkách a spôsob horenia.

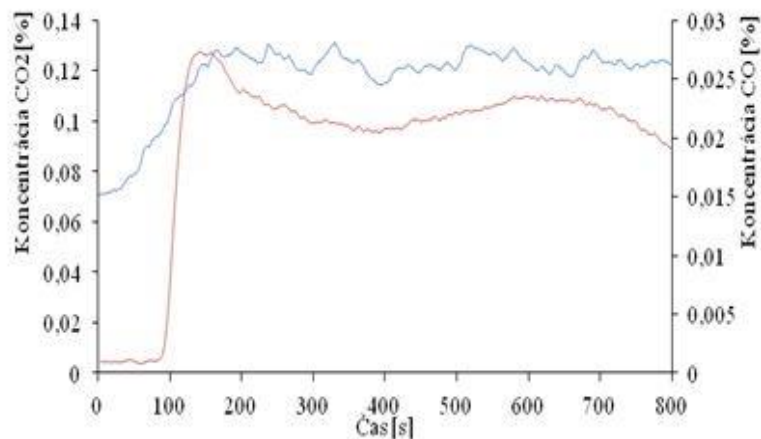
Tab. 1 Výsledky merania

Tepelný tok [kW]	Vzorky	Hmotnosť vzorky pred testom [g]	Max. kon. CO [%]	Max. kon. CO ₂ [%]	Celkové množstvo uvoľneného tepla počas merania [kW/m ²]	Efektívne teplo z horenia [MJ/kg]	Čas inic. Hor. [s]	Bezplameňové /Plameňové horenie
35	A	45.07	0.1989	1.0622	14.3067	8,4871	25±2	Bezplameňové
	B	45.25	0.2977	1.2068	15.4420	12,0149	27±2	Bezplameňové
	C	46.17	0.5622	1.6054	14.9449	15,3936	29±2	Bezplameňové

Koncentrácie oxidu uhoľnatého (CO) a oxidu uhličitého (CO₂) pri sledovaných vzorkách sú zobrazené na obrázkoch 6 až 8. Pri tepelnom toku 35 kW pri meraní nedošlo vo vzorkách k iniciácii plameňového horenia. Na obrázku 6 je znázornený graf uvoľňovania oxidu uhličitého a oxidu uhoľnatého pri bezplameňovom horení vo vzorke A. Maximálne množstvo uvoľneného oxidu uhoľnatého je 0.1989 % a oxidu uhličitého 1,0622 %. Celkové množstvo uvoľneného tepla počas merania vzorky A je 14.3067 kW/m². čas iniciácie do bezplameňového horenia je 25 sekúnd.

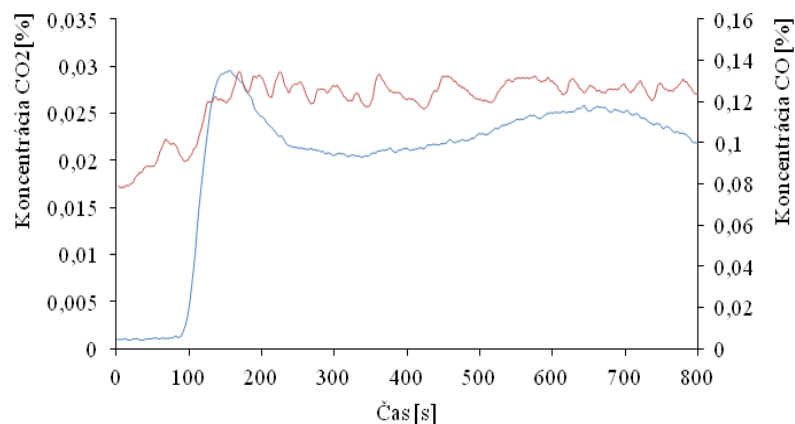


Obr. 6 Množstvo uvoľneného oxidu uhľoňatého a oxidu uhľičitého z testovanej vzorky B tepelným tokom 35 kW/m².



Obr. 7 Množstvo uvoľneného oxidu uhľoňatého a oxidu uhľičitého z testovanej vzorky B tepelným tokom 35 kW/m².

Pri vzorke B dochádzalo k maximálnemu množstvu uvoľňovania oxidu uhľoňatého nad povrchom skúšanej vzorky 0,2977% v 720 sekunde. K maximálnemu uvoľňovaniu oxidu uhľičitého dochádzalo v 720 sekunde a to 1,2068 %. Hodnota efektívneho tepla bola 12,0149 MJ/kg v 695 sekunde. V čase 90 sekúnd od začiatku merania došlo k maximálnemu uvoľňovaniu množstva tepla pri skúšanej vzorke C a to 30,4568 kW/m² koncentrácie oxidu uhľoňatého bola v tomto čase nad povrchom vzorky 0,00163 %. Na obrázku 8 je graf znázornené uvoľňovanie oxidu uhľoňatého a oxidu uhľičitého so skúšanej vzorky C. Maximálna koncentrácie oxidu uhľoňatého bola nameraná pri vzorke C v 735 sekunde a to 0,5622% a maximálna koncentrácia oxidu uhľičitého bola 1,6054% v 735 sekunde.



Obr. 8 Množstvo uvoľneného oxidu uhľoňatého a oxidu uhľičitého z testovanej vzorky B tepelným tokom 35 kW/m²



Pri meraní množstva uvoľneného tepla pri hustote tepelného toku 35 kW/m^2 pôsobiaceho na skúšobné vzorky dochádzalo k najväčšiemu uvoľňovaniu oxidu uhličitého pri vzorke tepla pri vzorke C a to 0,5622 % a súčasne dochádzalo k uvoľňovaniu oxidu uhličitého kde sa uvoľnilo maximálne množstvo v 735 sekunde a to 1,6054%.

ZÁVER

Skúšobné vzorky boli testované pri tepelnom toku 35 kW.m^{-2} pomocou kónického kalorimetra. Počas merania bol zaznamenaný spôsob horenia, čas iniciácie, koncentrácia oxidu uhoľnatého, oxidu uhličitého a množstvo uvoľneného tepla pri bezplameňovom horení počas testovania jednotlivých vzoriek prachu z drevených peliet. Pri tepelnom toku 35 kW.m^{-2} na materiál dochádzalo vo všetkých skúšobných vzorkách prachu z drevených peliet k bezplameňovému horeniu. Pelety z dreva sú najčastejšie využívané ako zdroj energie použitej na vykurovanie a prípravu teplej vody pre rodinné domy. Surovinu používané na výrobu peliet /odpad z dreva, tráva, slama atď./ sú upravované a homogenizované, aby spĺňali požiadavky na vyplývajúce z noriem a následne fyzikálne vlastnosti finálneho produktu zabezpečovali bezpečnú manipuláciu pri obsluhu vykurovacích telies. Pri bezplameňovom horení pri testovaných vzorkách boli pozorované vysoké koncentrácie oxidu uhoľnatého počas celej doby testu. Najvyššia koncentrácia bola zaznamenaná pri vzorke C prachu z drevených peliet vyrobených z mäkkého dreva a to 0,029423%. Pri vzorke B dochádzalo k maximálnemu množstvu uvoľňovania oxidu uhoľnatého nad povrchom skúšanej vzorky 0,2977% v 720 sekunde. K maximálnemu uvoľňovaniu oxidu uhličitého dochádzalo v 720 sekunde a to 1,2068 %. Hodnota efektívneho tepla bola 12,0149 MJ/kg v 695 sekunde. V čase 90 sekúnd od začiatku merania došlo k maximálnemu uvoľňovaniu množstva tepla pri skúšanej vzorke C a to 30,4568 kW/m² koncentrácie oxidu uhoľnatého bola v tomto čase nad povrchom vzorky 0,00163 %. Nárast koncentrácie oxidu uhličitého zo skúšaných vzoriek je pri iniciácii plameňového horenia a následne sa udržuje počas celej doby skúšky v čase. V ďalších prácach by bolo vhodné testovať vybrané vzorky prachov z drevených peliet vznikajúce pri výrobe manipulácii a preprave drevených peliet a ich vplyv na požiaru bezpečnosť v kotolniach.

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

- [1] Krakovský, A.: Zdokonaľovanie testovacích metód horľavosti dreva. Zvolen: TU, 1992. ISBN 80-228-0176-3
- [2] Zachar, M.: Vplyv ohrevu na termickú degradáciu vybraných druhov dreva. 1.vyd. Zvolen: TU, 2009. ISBN 978-228-2060-8.
- [3] Kvarčák, M.: Základny požární ochrany. 1. vyd. Ostravě: Sp a Bi, 2005. ISBN 80-86634-76-0.
- [4] Barrevelid Dirk J.: The spark That killed 230 people!. 1.Vyd. Writess club press a imprint of iUniverse, Inc., 2002. S. 240 ISBN 0-595-21725-7.
- [5] Rasbash D. a kol.: Evaluation of fire safety. 1. vyd. England: John Wiley and Sons, 2004. s. 95-96. ISBN 0-471-49382 -1.
- [6] Balog, K., Kvarčák, M.: Dynamika požárů, Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 1996, ISBN: 80-86111-44-X.
- [7] Reinprecht, L.: Procesy degradácie dreva. 3. vyd. Zvolen: TU, 2001. ISBN 80-228-1070-3.
- [8] Raab, M.: Materiály a člověk. Praha: Encyklopedický dom, 1999. ISBN 80-86044-13-0.
- [9] Oravec, M., Bartko, M., Slamka, M.: *Postupy intenzifikácie produkcie drevenej biomasy na energetické využitie*. Zvolen, 2012.
- [10] Malaták, J., Vaculík, P. *Biomasa pro výrobu energie*. Praha: powerprint s.r.o.,2008. ISBN 978-80-213-1810-6

ADRESY AUTOROV:

Jozef HORVÁTH, Ing., Materiálovotechnologická fakulta STU so sídlom v Trnave, Ústav bezpečnostného a environmentálneho inžinierstva, Botanická 49, 91724 Trnava, e-mail: jozef_horvath@stuba.sk

Karol BALOG, prof. Ing PhD., Materiálovotechnologická fakulta STU so sídlom v Trnave, Ústav bezpečnostného a environmentálneho inžinierstva, Botanická 49, 91724 Trnava, e-mail: karol.balog@stuba.sk

Igor WACHTER, Ing., Materiálovotechnologická fakulta STU so sídlom v Trnave, Ústav bezpečnostného a environmentálneho inžinierstva, Botanická 49, 91724 Trnava, e-mail: igor.wachter@stuba.sk

RECENZIA TEXTOV V ZBORNÍKU

Recenzované dvomi recenzentmi, členmi vedeckej rady konferencie. Za textovú a jazykovú úpravu príspevku zodpovedajú autori.

REVIEW TEXT IN THE CONFERENCE PROCEEDINGS

Contributions published in proceedings were reviewed by two members of scientific committee of the conference. For text editing and linguistic contribution corresponding authors.