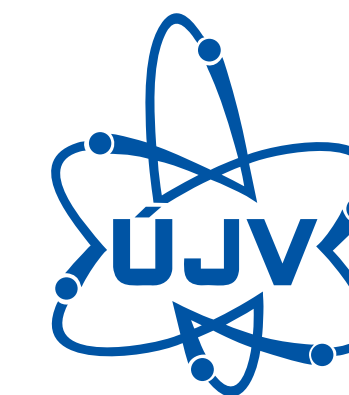
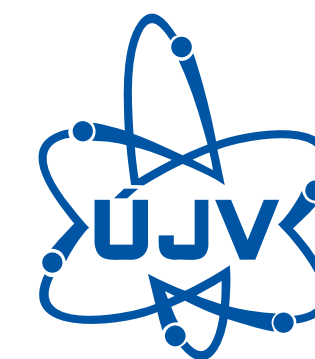




STANOVENÍ BIOMASOVÉHO PODÍLU V TUHÝCH ALTERNATIVNÍCH PALIVECH

21.10.2021, Ing. Radek Pošvař

ÚJV ŘEŽ, A. S.



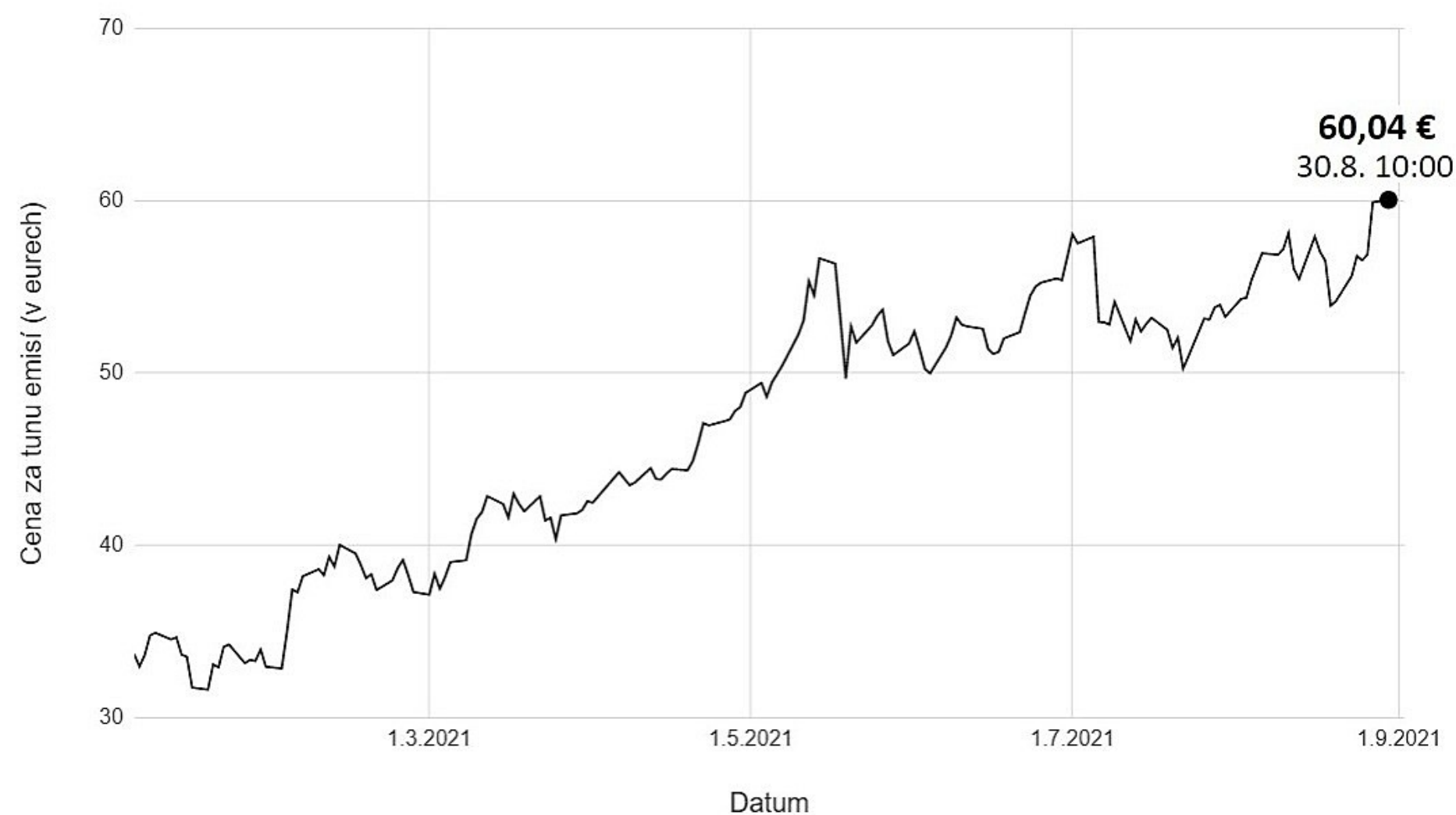
- Společnost s více než 65 letou historií
- Vedoucí výzkumná organizace v oblasti jaderné fyziky, jaderné energetiky a radiochemie v ČR
- Služby zaměřeny na podporu bezpečného a efektivního provozu jaderných energetických zdrojů, chemii palivového cyklu a komplexní služby při nakládání s radioaktivními a jinými odpady a na projektování a související inženýrské činnosti
- V oblasti nukleární medicíny se zabývá vývojem, výrobou, distribucí radiofarmak a výstavbou i provozem center pro pozitronovou emisní tomografii (PET)
- Skupina ÚJV provozuje:
 - 2 výzkumné jaderné reaktory
 - horké a polohorké komory
 - výzkumné laboratoře
 - zařízení pro nakládání s radioaktivními odpady
 - ozařovače, atd.



EMISNÍ POVOLENKY

- Zavedeny roku 2005 na základě Kjótského protokolu
- Hlavní nástroj EU pro snížení emisí skleníkových plynů
- Obchod s emisními povolenkami založen na tržním mechanismu, každý rok je omezován celkový počet povolenek emitovaných na trh.
- 1 emisní povolenka opravňuje firmu vypustit do atmosféry 1 t CO₂ z **fosilních zdrojů**

Vývoj ceny emisních povolenek



Zdroj: Investing.com

MAXIMÁLNÍ MNOŽSTVÍ ALOKOVANÝCH POVOLENEK V JEDNOTLIVÝCH LETECH

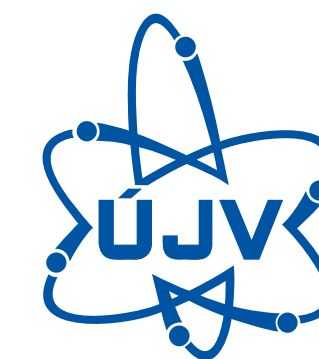


Zdroj: <https://faktaoklimatu.cz/>

DŮLEŽITÉ POJMY

- **Biomasoný uhlík** - uhlík, který je nebo v blízké minulosti byl, přirozenou součástí uhlíkového cyklu v atmosféře
- **Fosilní uhlík** - uhlík, který se v tomto cyklu již mnoho let nevyskytuje a vstupuje do něj nyní převážně spalováním fosilních paliv
- **Biomasa** - veškerý materiál biologického původu, kromě materiálu uloženého při geologickém formování nebo zkamenělého materiálu
- **Tuhá alternativní paliva (TAP)** - paliva v pevném, nebo tuhém skupenství vyrobená z jiného než nebezpečného odpadu, určená k energetickému využití a zužitkování ve spalovnách nebo zařízeních pro spolu-spalování
- **ČSN EN 15440:2011 Tuhá alternativní paliva – Metody stanovení obsahu biomasy**
V srpnu 2021 nahrazena novou normou

ČSN EN ISO 21644:2021



ICS 75.160.10

**ČSN
EN ISO 21644**

83 8303

Srpen 2021

ČESKÁ TECHNICKÁ NORMA

Tuhá alternativní paliva – Metody stanovení obsahu biomasy

Nahrazení předchozích norem

Touto normou se nahrazuje ČSN EN 15440 (83 8303) ze září 2011.

METODY STANOVENÍ OBSAHU BIOMASY

- 1. Metoda selektivního rozpouštění
- 2. Metoda ručního třídění
- 3. Metoda založená na stanovení ^{14}C

METODA SELEKTIVNÍHO ROZPOUŠTĚNÍ

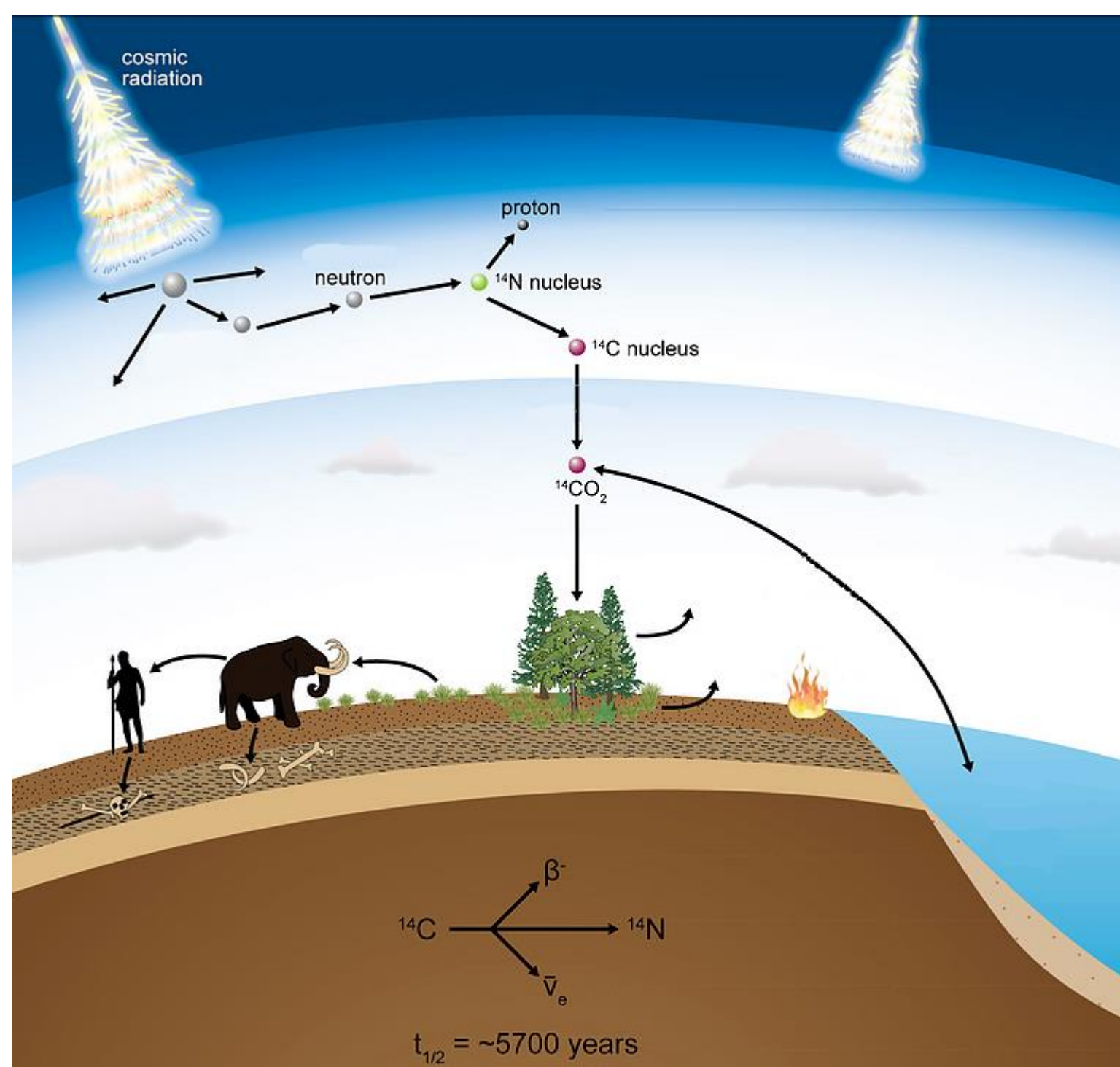
- Založena na rozpustnosti biomasové složky ve směsi kyseliny sírové s peroxidem vodíku
- Metoda je vhodná pro určení biomasového podílu mezi 10 - 90 %.
- Metoda je dle normy méně vhodná, pokud vzorek obsahuje více než 10 % přírodní/syntetické gumy, nebo pokud součet obsahů černého/hnědého uhlí, koksu, lignitu, degradovatelných plastů fosilního původu, nedegradovatelných plastů biogenního původu, olejů, tuků, vlny, viskózy, nylonu, polyuretanu a silikonové gumy překračuje 5 %.
- Postup:
 - 1. stanovení celkového množství uhlíku ve vzorku
 - 2. navážení podílu vzorku + přidavek koncentrované kys. sírové a ponecháno reagovat 16 hodin v digestoři
 - 3. přidán peroxid vodíku a ponecháno reagovat dalších 5 hodin
 - 4. vzorek naředěn destilovanou vodou a zfiltrován
 - 5. v nerozpuštěném podílu stanoven obsah popela
 - 6. výpočet biomasového podílu

METODA RUČNÍHO TŘÍDĚNÍ

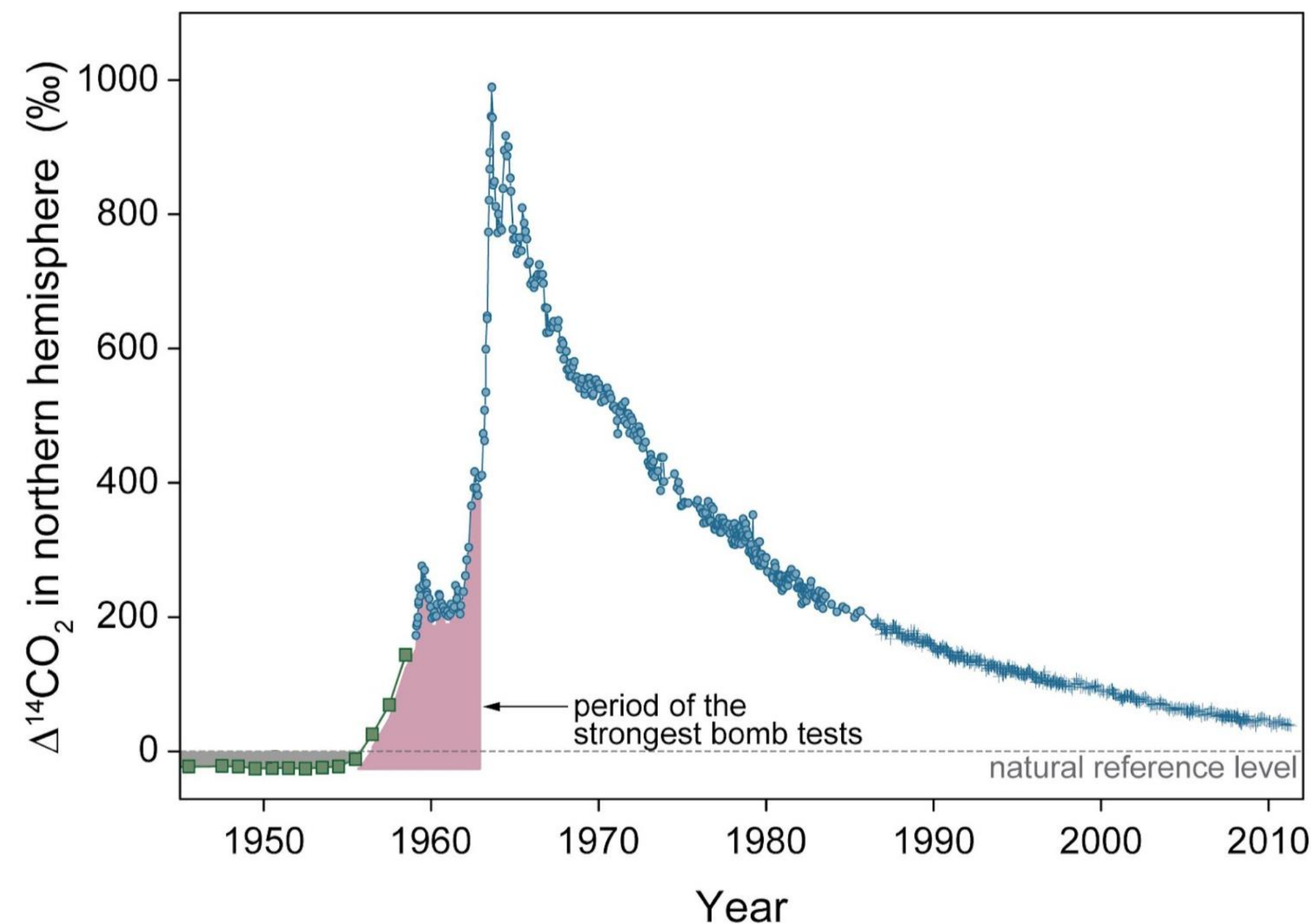
- Založena na manuálním třídění materiálu na základě optického rozpoznání původu jednotlivých kousků materiálu.
- Metoda není vhodná pro vzorky, které mají nižší zrnitost než 10 mm, nebo jsou slisovány do pelet.

METODA ZALOŽENÁ NA STANOVENÍ ^{14}C

- Založena na tvrzení, že obsah biomasového uhlíku je přímo úměrný obsahu ^{14}C .



Zdroj: <http://www.imprs-gbgc.de>



Zdroj: <https://international-soil-radiocarbon-database.github.io/>

METODA ZALOŽENÁ NA STANOVENÍ ^{14}C

■ a) Spalování v kalorimetrické bombě

- Použito méně než 1 g jemně namletého vzorku, který je slisován do formy tablety.
- Vzorek následně rychle a kompletně spálen v uzavřené aparatuře (kalorimetru).
- Po spálení jsou plyny z kalorimetru vypuštěny a jímány do vhodného absorpčního roztoku -Carbosorb E (methoxypropylamin), nebo 4M roztok NaOH/KOH.

METODA ZALOŽENÁ NA STANOVENÍ ^{14}C

■ a) Spalování v kalorimetrické bombě

- Použito méně než 1 g jemně namletého vzorku, který je slisován do formy tablety.
- Vzorek následně rychle a kompletně spálen v uzavřené aparatuře (kalorimetru).
- Po spálení jsou plyny z kalorimetru vypuštěny a jímány do vhodného absorpčního roztoku -Carbosorb E (methoxypropylamin), nebo 4M roztok NaOH/KOH.

■ b) Spalování v trubkové peci

- Použito přibližně 2 g jemně namletého vzorku, který je navážen na spalovací lodičku.
- Spalovací pec nahřata na pracovní teplotu (například 1100–1350 °C).
- Upravena rychlost proudění kyslíku
- Připojena nádoba s absorpčním roztokem (obdobně jako v bodě a) a vložena lodička se vzorkem.
- Po dokončení spalování je dále analyzován absorpční roztok.

METODA ZALOŽENÁ NA STANOVENÍ ^{14}C

■ a) Spalování v kalorimetrické bombě

- Použito méně než 1 g jemně namletého vzorku, který je slisován do formy tablety.
- Vzorek následně rychle a kompletně spálen v uzavřené aparatuře (kalorimetru).
- Po spálení jsou plyny z kalorimetru vypuštěny a jímány do vhodného absorpčního roztoku -Carbosorb E (methoxypropylamin), nebo 4M roztok NaOH/KOH.

■ b) Spalování v trubkové peci

- Použito přibližně 2 g jemně namletého vzorku, který je navážen na spalovací lodičku.
- Spalovací pec nahřata na pracovní teplotu (například 1100–1350 °C).
- Upravena rychlost proudění kyslíku
- Připojena nádoba s absorpčním roztokem (obdobně jako v bodě a) a vložena lodička se vzorkem.
- Po dokončení spalování je dále analyzován absorpční roztok.

■ c) Spalování ve spalovací aparatuře v laboratorním měřítku

- Více volné, než předchozí 2 postupy – postup **není validován**.
- Podmínky spalování a navážku vzorku si může volit sám uživatel.
- Podmínkou je, aby byla aparatura schopná kompletně přeměnit uhlík přítomný ve vzorku na CO_2 , který je následně zachycen ve vhodném roztoku (obdobně jako v bodě a), nebo vymrazen v kryogenní pasti.

KAPALINOVÁ SCINTILAČNÍ SPEKTROMETRIE

- LSC je založeno na měření světelných záblesků produkovaných scintilačním koktejlem, který je ve vhodném poměru přímo smíchán s měřeným vzorkem.
- Běžný scintilační koktejl se skládá z rozpouštědla, vlastního scintilátoru a tzv. posunovače vlnových délek.
- Princip měření:
 - Beta částice, která je jedním z produktů při radioaktivním rozpadu radionuklidu, zasáhne molekulu rozpouštědla, čímž dojde k její excitaci.
 - Tato excitační energie je následně předána scintilátoru, který při deexcitaci vyzáří foton.
 - Vlnová délka je následně upravena pomocí posunovače vlnových délek na vlnovou délku dobře měřitelnou pomocí fotonásobiče.
 - Po detekci fotonásobičem je pomocí analyzátoru určena energie tohoto fotonu a neustále sčítán jejich počet, čímž vzniká měřené spektrum.

KAPALINOVÁ SCINTILAČNÍ SPEKTROMETRIE



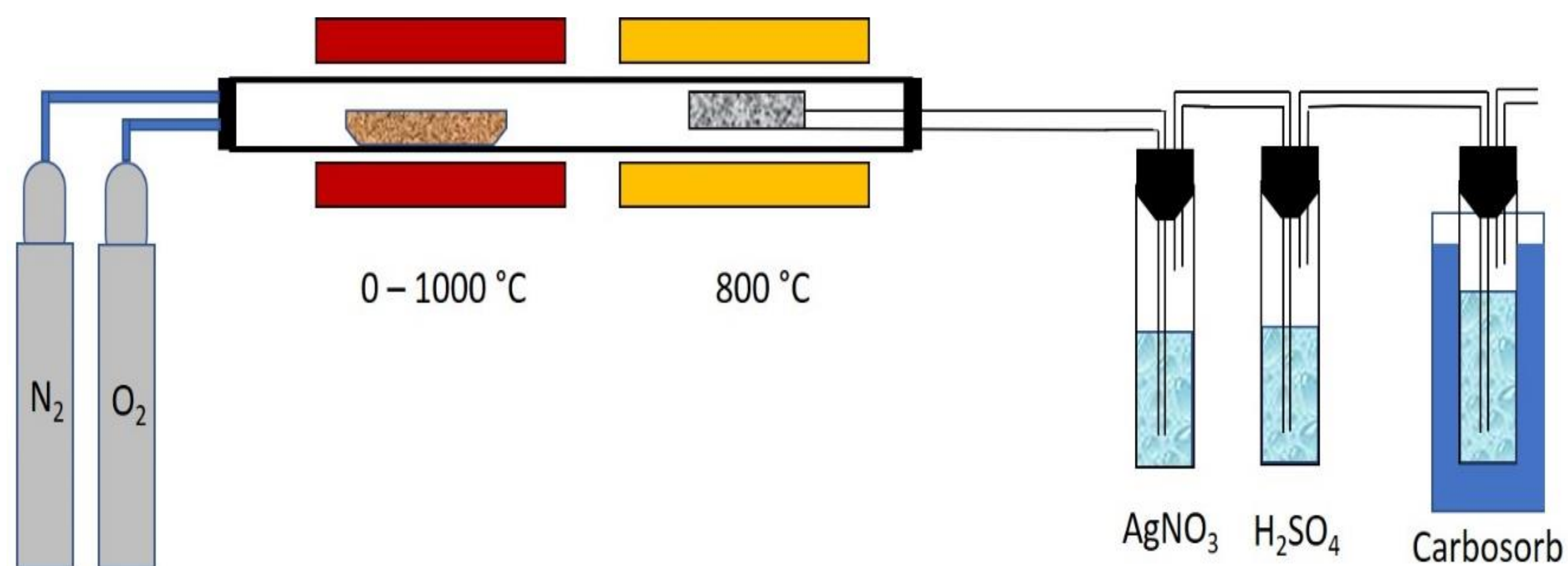
Quantulus 1220-003



Quantulus GCT 6220

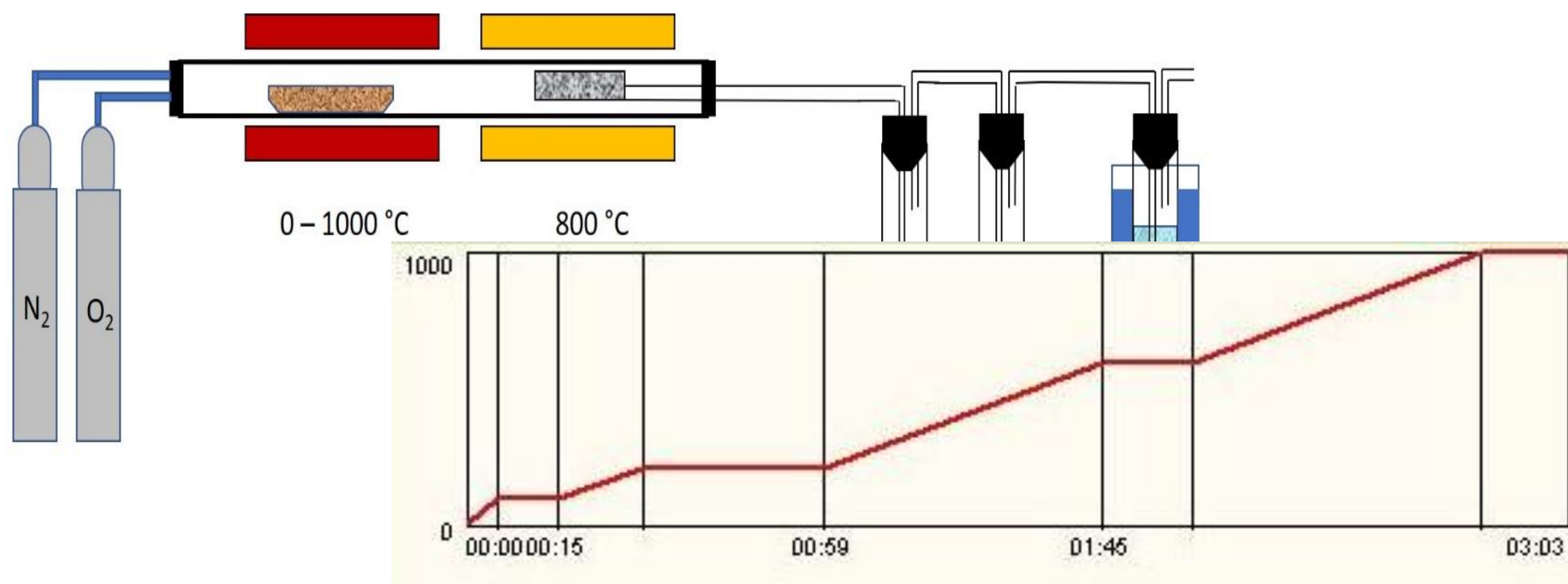
STANOVENÍ BIOMASOVÉHO PODÍLU V CAL-ZL

- Akreditované stanovení biomasového podílu od roku 2009
- Založeno na stanovení ^{14}C po spálení TAP v trubkové peci, aktuálně podle normy ČSN EN 15440:2011

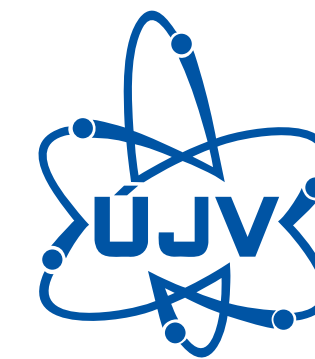


STANOVENÍ BIOMASOVÉHO PODÍLU V CAL-ZL

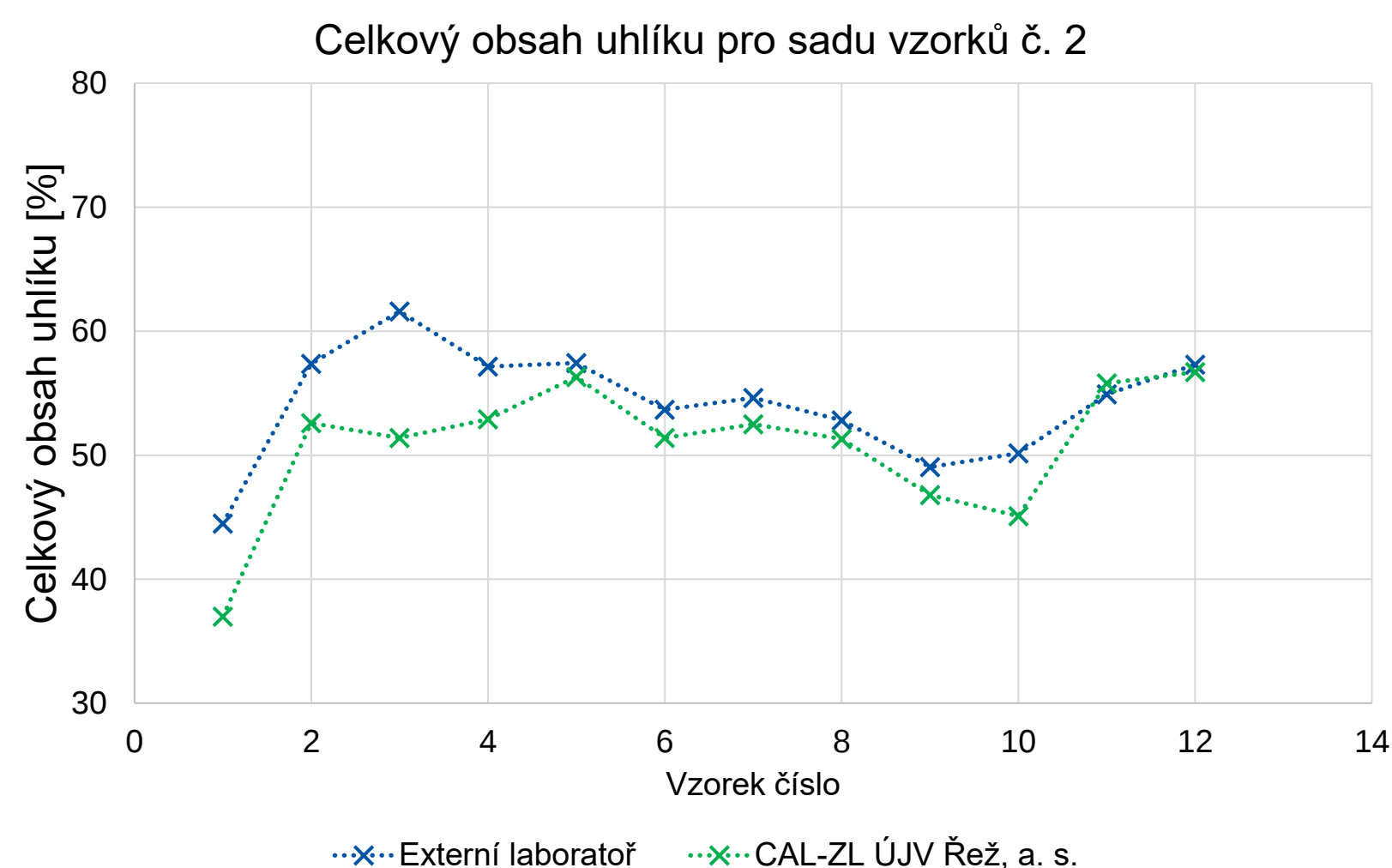
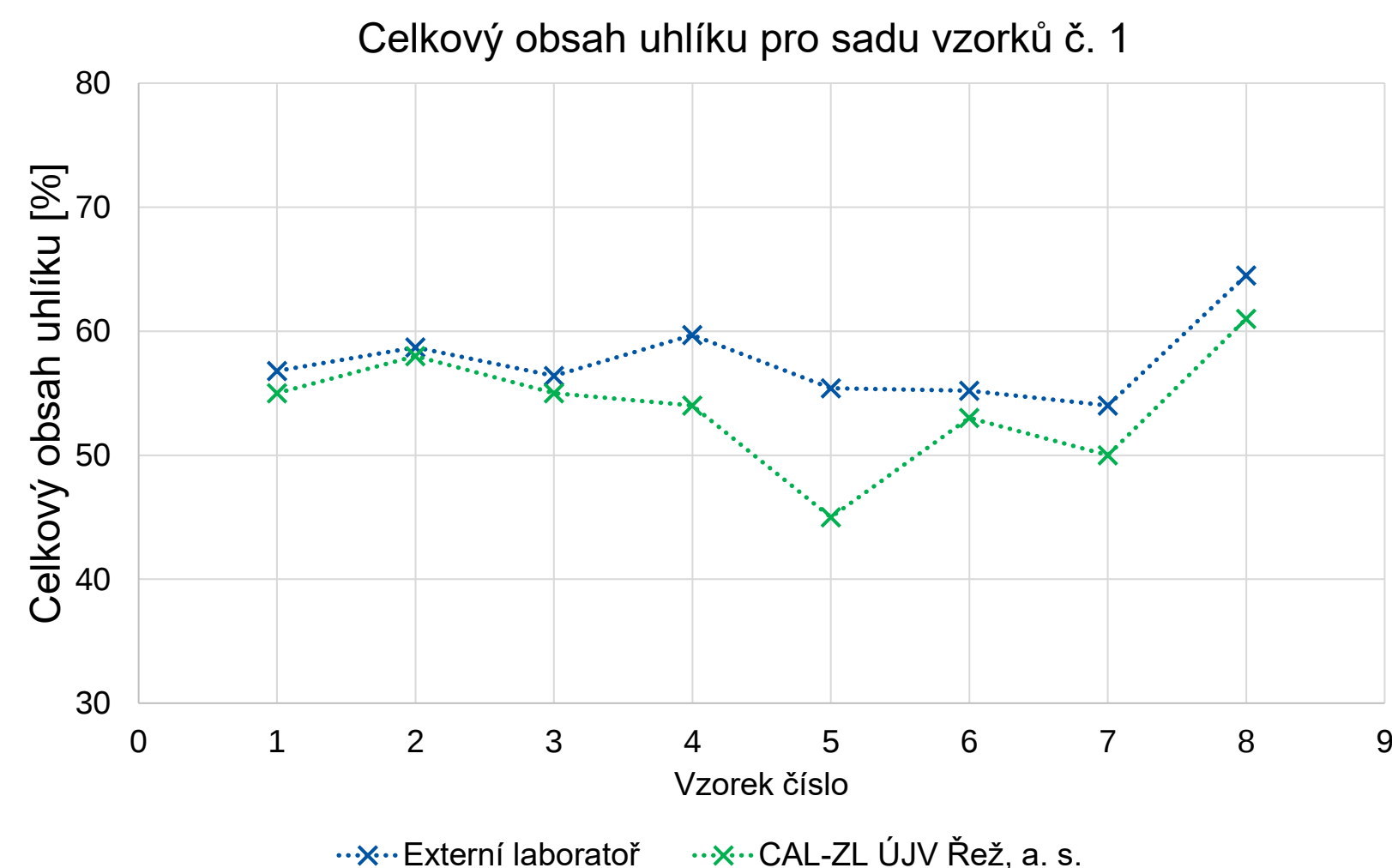
- Akreditované stanovení biomasového podílu od roku 2009
- Založeno na stanovení ^{14}C po spálení TAP v trubkové peci, aktuálně podle normy ČSN EN 15440:2011



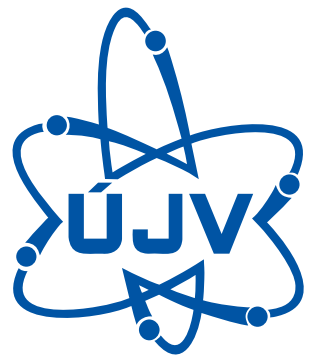
NEZÁVISLÉ POROVNÁNÍ CELKOVÉHO OBSAHU UHLÍKU



- Oblast stanovení biomasového podílu je velmi úzká a bohužel v této oblasti nebyla nalezena možnost zúčastnit se mezilaboratorního porovnávací zkoušky.
- Rozhodli jsme se nezávisle ověřit alespoň část postupu, a to stanovení celkového uhlíku.
- Ze 2 sad vzorků odebrány podíly pro nezávislou analýzu v externí laboratoři a čísla navzájem porovnána.

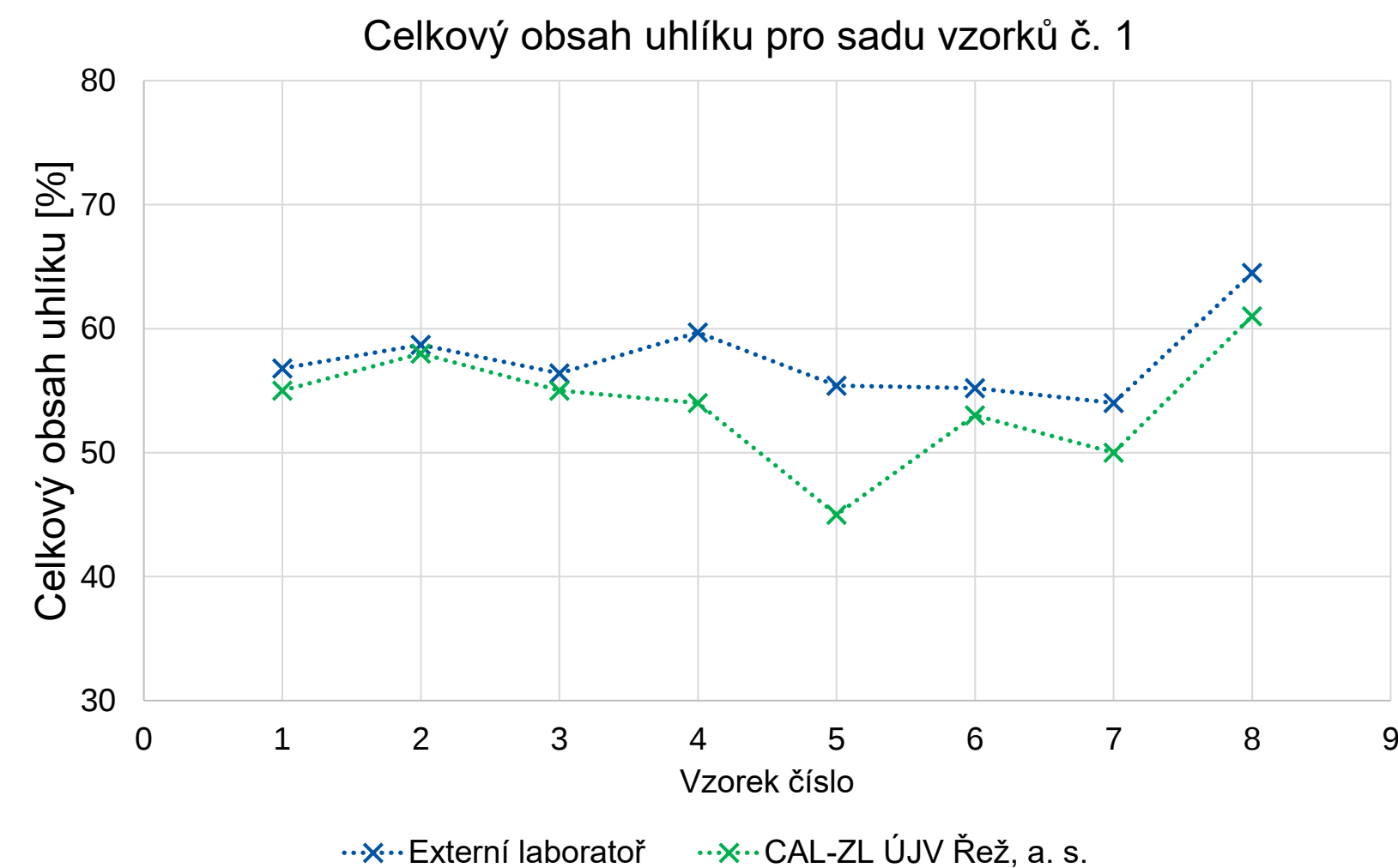


NEZÁVISLÉ POROVNÁNÍ CELKOVÉHO OBSAHU UHLÍKU



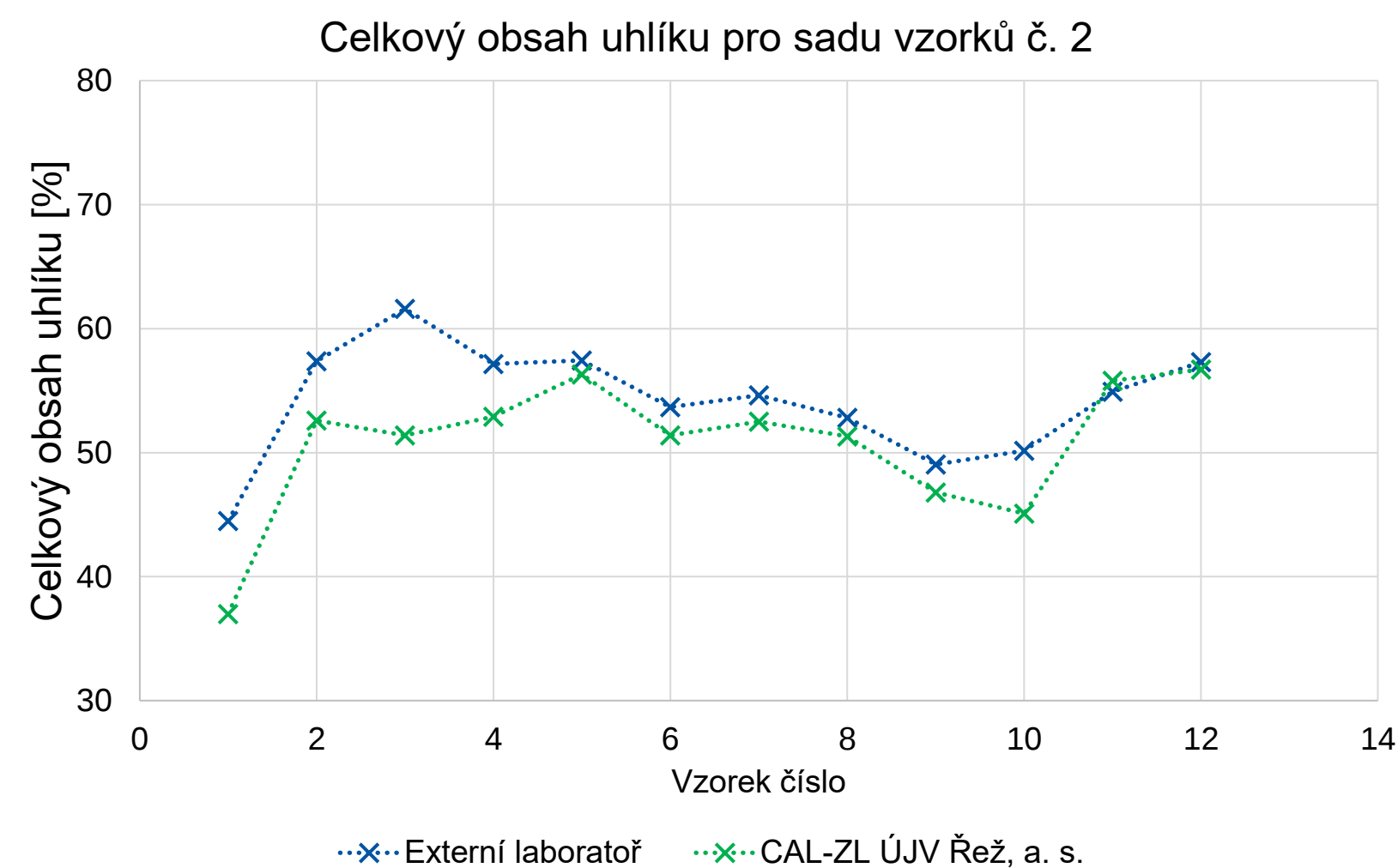
Průměrná shoda **94 %**

Maximální relativní odchylka 19 %

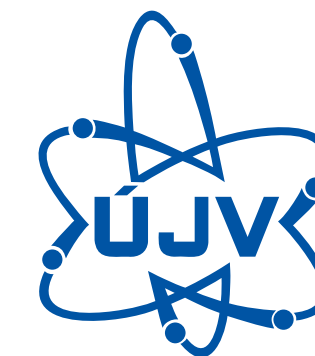


Průměrná shoda **94 %**

Maximální relativní odchylka 17 %

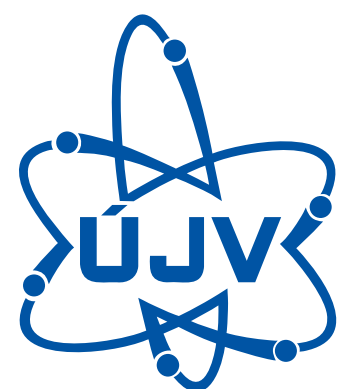


ZÁVĚR



- **Poptávka po stanovení** biomasového podílu **bude** se vzrůstajícími náklady na emisní povolenky a přecházením energetických společností z tradičních fosilních zdrojů energie na zdroje alternativní bezpochyby **narůstat**.
- Laboratoř CAL-ZL si je vědoma tohoto trendu - intenzivně se věnujeme validaci a přechodu na novou normu ČSN EN ISO 21644:2021, která začíná v letošním roce platit.
- Rozdíly mezi původní normou ČSN EN 15440:2011 a normou novou se v našem případě týkají hlavně procesu přípravy vzorku -> hlavní argument pro posouzení vhodnosti metodiky bude použito porovnání celkového obsahu uhlíku s nezávislou laboratoří.
- Z dat vyplývá, že proces spalování a zachytu CO₂ je dobře optimalizován a odchylky, které byly pozorovány jsou dány pravděpodobně nehomogenitou vlastních vzorků a nejistotami jednotlivých stanovení.
- V letošním roce plánujeme zavést postup dle nové normy v rámci flexibilního rozsahu akreditace pro prováděné zkoušky

Děkuji za vaši pozornost



ÚJV Řež, a. s.
Hlavní 130, Řež
250 68 Husinec, Czech Republic

e-mail: radek.posvar@ujv.cz
www.ujv.cz

