

Distribuce stopových prvků v produktech pyrolýzy hnědého uhlí

Východiskem k možnostem racionálního a efektivního využití uhlí je co nejširší poznání všech obecných i specifických fyzikálních, chemických a technologických vlastností, kterými se uhlí vyznačuje a které byly často, pro zúžené chápání uhlí pouze jako paliva pro energetické a teplárenské zdroje, opomíjeny. Význam uhlí jako surovinového zdroje i pro jiné využití, než je energetika, v budoucnosti nepochybně poroste. Jednou z těchto významných perspektivních možností využití uhlí je jeho pyrolýza, tj. tepelný rozklad bez přístupu vzduchu. Příspěvek rozšiřuje stávající poznatky o pyrolýze hnědého uhlí. Na základě provedených prací a analýzy jejich výsledků specifikuje distribuci vybraných stopových prvků a síry v jednotlivých pyrolyzních produktech. Úrovně koncentrací stopových prvků v produktech pyrolýzy jsou totiž z hlediska ochrany životního prostředí zásadní a je třeba jim věnovat dostatečnou pozornost tak, aby získané poznatky a informace mohly být základem pro následnou specifikaci technologických postupů jejich odstranění nebo účinného zachycení.

Uhlí se již dlouhou dobu používá jako palivo i jako vstupní surovina pro řadu odvětví chemického průmyslu. Od 50. let minulého století však bylo postupně nahrazováno zemním plynem a ropou, těžba uhlí ve světovém měřítku klesala a upadal i zájem o jeho využití v chemickém průmyslu. Od 70. let jsou pak vyráběny nejdůležitější suroviny pro chemický organický průmysl a klíčové produkty anorganických technologií převážně z ropy. V současné době jsou ropa a zemní plyn nejpoužívanějšími fosilními surovinami, které uspokojují více než 50 % světové poptávky po energiích.

V principu je však možné všechny běžné produkty vyráběné z ropy získávat také z uhlí. Jako příklady je možno uvést výrobu vodíku, oxidu uhelnatého, olefinů, parafinů, aromatických uhlovodíků a ze syntézního plynu vyráběné metanol a čpavek. Ještě před několika desítkami let bylo uhlí nejdůležitějším zdrojem chemických surovin, základní know how pro uhelnou chemii je tedy k dispozici. V souvislosti s velkou fluktuací ceny ropy na světových trzích až k hranicím 100 – 140 USD za barel je proto logické, že dochází k oživení zájmu o těžbu a zpracování uhlí, včetně řady návrhů na jeho efektivní využívání [1,2,3]. Z celkových těžitelných zásob energetických zdrojů vyplývá, že uhlí je strategickou surovinou nejen pro energetiku, ale i pro další chemické využití.

Světové zásoby ropy (dle Statistical Review of World Energy 2006) jsou 163,4 miliard tun, zemního plynu 179,84 bilionů m³ a uhlí 909 miliard tun. Při roční produkci těchto surovin ve výši 3 452 milionů tun ropy, 2 330 miliard m³ plynu a 4 279 milionů tun uhlí jsou světové zásoby ropy odhadovány na 47 let, zásoby zemního plynu na 77 let a uhlí na 212 let. Po několika světových ropných krizích nepochybně nastane renesance nových trendů ve využívání uhlí, o čemž svědčí i fakt, že vyspělé státy světa se zabývají v dlouhodobých výzkumných strategiích hlubším zpracováním uhlí tak, aby mohly v budoucnosti racionálně využívat své vlastní zásoby.

Výzkumné práce jsou prováděny hlavně v Japonsku [3], Německu [2,5], Číně [4], USA [6], ale také v Polsku [7,9] a Rusku [8]. Nejrozsáhlejší výzkumnou základnu v oblasti využití uhlí má společnost SASOL v Jihoafrické republice, která je největším světovým producentem motorových paliv vyráběných z uhlí [10]. Sasol ve svých závodech v Secundě a Sasolburgu vyrábí ročně z přibližně 47 mil. tun uhlí 7,5 mil. tun motorových paliv a další chemické produkty - 1,8 mil. tun polymerů, 1,7 mil. tun rozpouštědel, dále pak hnojiva, výbušniny, fosfáty, kyselinu dusičnou a sírovou, síru a další produkty.

Podle prognózy IEO (International Energy Outlook 2006) bude v roce 2020 světová spotřeba energie o 50 % vyšší než v roce 2000 [11,12]. Tento předpokládaný růst světové spotřeby energie souvisí zejména s očekávaným zvýšením její spotřeby v rozvíjejících se zemích. Tato skutečnost a stav světových zásob zdrojů fosilního uhlíku i snaha o zlepšení kvality ovzduší jsou příčinou hledání alternativních energetických zdrojů, které by mohly alespoň částečně fosilní zdroje energie nahradit a současně i určitou měrou přispět ke snížení emisní zátěže, především pak snížení emisí skleníkových plynů. I v dopravě se hledá alternativa ke klasickým pohonným hmotám, benzínu a motorové naftě, vyráběným z ropy [13]. V krátkodobém časovém horizontu představují takovou alternativu biopaliva, tj. paliva vyrobená z biomasy, ve střednědobém časovém horizontu zemní plyn a syntetická kapalná paliva vyrobená na bázi zemního plynu (technologie GTL, Gas to Liquids) a konečně v dlouhodobém časovém horizontu syntetická kapalná paliva vyrobená na bázi biomasy (technologie BTL, Biomass to Liquids) a vodík. Surovinou pro výrobu vodíku a syntetických kapalných paliv může být také uhlí (technologie CTL, Coal to Liquids), které by mělo hrát dominantní roli po vyčerpání zásob zemního plynu.

Uvedené problémy rafinérského průmyslu, stav světových zásob fosilních paliv a stále rostoucí požadavky na kvalitu ovzduší jsou příčinou toho, že do popředí

zájmu se na celém světě stále více dostávají nejen alternativní paliva na bázi biomasy, ale také uhlí.

Východiskem k novým možnostem surovinového i energetického využití uhlí je co nejhlubší poznání a využití všech obecných i specifických fyzikálních, chemických a technologických vlastností a faktorů, kterými se uhlí vyznačuje a které byly často pro zúžené chápání uhlí jako paliva opomíjeny [1]. Význam uhlí jako surovinového zdroje i pro jiné využití, než je energetika, v budoucnosti nepochybně poroste. Jednou z významných možností využití uhlí mimo oblast energetiky je jeho pyrolýza, tj. tepelný rozklad bez přístupu vzduchu.

Z hlediska ochrany životního prostředí je zvýšená pozornost odborné i laické veřejnosti již řadu let věnována škodlivinám emitovaným do ovzduší. Emise znečišťujících látek do ovzduší působí negativně zejména v přízemní vrstvě, kde má silné znečištění negativní vliv na lidský organismus, ekosystémy i materiály. Působí však také v globálním měřítku na klimatické podmínky Země a na její ozónovou vrstvu. Jedním z významných zdrojů znečištění ovzduší je, kromě silniční dopravy, i energetika založená na spalování fosilních paliv. Emise a imise stopových prvků vznikající při spalování uhlí jsou ve světě v posledních letech sledovány při řešení problematiky ochrany životního prostředí. Principy trvale udržitelného rozvoje společnosti vyžadují, aby zejména průmyslové emise stopových prvků byly minimalizovány.

Legislativními nástroji působícími v oblasti ochrany ovzduší při spalování paliv jsou v České republice zejména zákon č. 86/2002 Sb., o ochraně ovzduší v platném znění a související vyhlášky Ministerstva životního prostředí a nařízení vlády ČR, které, mimo jiné, určují emisní a imisní limity znečišťujících látek [14,15,16,17]. Emise a distribuce stopových prvků při spalování uhlí ve velkých a částečně i ve středních tepelných zdrojích jsou velmi dobře popsány, sledovány a s poměrně velkou účinností eliminovány [18,19]. U malých tepelných zdrojů, většinou sloužících

pro vytápění domácností, je situace zcela opačná, neboť není možné z řady důvodů emise stopových prvků systematicky sledovat a ekonomicky přijatelným způsobem omezovat.

O emisích stopových prvků vznikajících při procesu pyrolýzy uhlí za nepřístupu vzduchu je informací ještě méně a z pohledu distribuce stopových prvků v jednotlivých pyrolýzních produktech jsou poznatky nedostatečné. Jedním z podkladů potřebných pro kvantifikaci procesu pyrolýzy hnědého uhlí je nejen znalost obsahu stopových prvků v uhlí, ale i znalost podílů jednotlivých stopových prvků, které zůstávají v pevném produktu pyrolýzy (polokoksu), přecházejí do kapalného produktu (dehtu, vody) a v pyrolýzních plynech odcházejí do ovzduší. S ohledem na perspektivní možnosti reálného využití jednotlivých produktů pyrolýzy hnědého uhlí v průmyslové sféře lze považovat znalosti o distribuci stopových prvků v tomto procesu za zcela zásadní.

Pyrolýza

Pyrolýze uhlí, tj. tepelnému zpracování uhlí za nepřístupu vzduchu, je v posledních letech věnována pozornost v řadě zemí – v Japonsku [20], USA [6], Německu [5], Rusku [21], Polsku [6,22], Číně [23] i České republice [24] a dříve relativně skeptický pohled na možnosti materiálového a energetického využití pyrolýzních produktů se v posledních letech podstatně mění. V současné době se dostává do popředí zájmu také společné tepelné zpracování, tzv. co-pyrolýza uhlí a biomasy, resp. uhlí a odpadů, které může být z hlediska využití alternativních zdrojů energie a požadavků na větší materiálové využití odpadů velmi zajímavé [1]. Příkladem může být velký rozvoj technologií zpracovávajících převážně odpadní biomasu v USA. Rozvíjí se mimo jiné zpracování odpadního dřeva a dalších substrátů dřívě ukládaných na skládkách odpadů. Stoupá též zájem o energetické využívání chlévské mrvy a kejdy, protože se zpřísnují předpisy pro ochranu zemského povrchu a spodních vod před znečištěním. Technologie, vyrábějící na principu pyrolýzy vysoce kvalitní pyrolýzní olej (většinou z dřevních pilin), se dostaly v posledních letech na komerční úroveň. Ačkoli hlavní upotřebení kvalitního dřevního oleje je v oblasti biochemie, probíhá výzkum jeho užití i jako náhradního paliva, např. pro pohon pomaloběžných lodních diesellových motorů a spalovacích turbin.

Většina v současné době provozovaných pyrolýzních systémů je založena na termickém rozkladu suroviny v rotační nebo šaržové peci vytápěné zevně spalivami, které vznikají při následném

spalování pyrolýzních plynů. Zbytek energie vznikající spalováním plynných produktů pyrolýzy, která se nespotřebuje na ohřev vsázky, se využívá např. v kotlích na odpadní teplo k výrobě páry nebo teplé užitkové vody. Modernější přístupy předpokládají využití pyrolýzního plynu jako chemické suroviny pro Fischer-Tropschovu syntézu nebo jako topného plynu např. pro motory kogeneračních jednotek.

Při pyrolýze uhlí prováděné za nepřítomnosti kyslíku probíhá štěpení, tj. krakování chemických vazeb v molekulách přítomných sloučenin a výsledkem je na jedné straně vznik plynných a kapalných produktů (dehet, voda) s nižší molekulovou hmotností a na druhé straně vznik pevného uhlíkatého produktu – koksu nebo polokoksu. Množství reakčních produktů a jejich složení závisí na reakční teplotě, rychlosti ohřevu a době působení teploty.

Experimentální část

Modelové pyrolýzní testy byly realizovány v pilotní laboratorní pyrolýzní jednotce s retortou pro tepelné zpracování hnědého uhlí o hmotnosti vsázky cca 1 000 g [24]. Testovací pyrolýzní jednotka je vybavena chladícím a odlučovací okruhem a hořákem na spalování vznikajícího plynu. Na obrázku 1 je zobrazena pyrolýzní pec s retortou.



Obr. 1 - Laboratorní pyrolýzní pec s retortou

V pilotní laboratorní pyrolýzní jednotce byla provedena řada testů, při nichž byly pyrolýzovány vzorky hnědého uhlí s různým obsahem popela v sušině (A^d), celkové síry v sušině (S_{sc}^d) a dehtu v hořlavině (T_{sk}^{daf}) za shodných procesních podmínek.

Všechny experimentální laboratorní pyrolýzní testy byly důsledně prováděny při dodržování těchto základních procesních podmínek:

- teplota pyrolýzy 750 °C,
- teplotní gradient
 - zahřívání na teplotu sušení – 10,3 °C.min⁻¹,
 - zahřívání na teplotu pyrolýzy – 2,7 °C.min⁻¹,

- časová prodleva na teplotě 200 °C – 4 hodiny, na konečné teplotě 750 °C – 1 hod.,
- navážka vzorků hnědého uhlí v původním stavu, tj. s obsahem veškeré vody cca 20 % hmot. ÷ 30 % hmot., byla 1 000 g.

Pro pyrolýzní testy byly zvoleny vzorky hnědého uhlí ze severočeské hnědouhelné pánve s obsahem popela v rozmezí 5 – 50 % hm. v sušině, s obsahem síry v rozmezí 0,45 – 2 % hm. v sušině a s obsahem dehtu v hořlavině v rozmezí 19,5 – 26 % hm.

Vzorky uhlí byly upraveny na vhodnou zrnitost pro vsázku do laboratorní pyrolýzní jednotky (retorty) a byly stanoveny jejich základní kvalitativní parametry a obsahy vybraných stopových prvků. Jako klíčové byly zvoleny prvky, které negativně ovlivňují životní prostředí nejvíce a jsou sledovány podle platné legislativy České republiky. Stejně parametry pak byly stanoveny v jednotlivých produktech pyrolýzy (s výjimkou plynu, který byl přímo spalován v laboratorním hořáku) získaných z pyrolýzního procesu vzorků uhlí. Při realizovaných pyrolýzních testech byly rovněž zjišťovány hmotnostní bilance jednotlivých testů.

Ze získaných výsledků byla vypočtena distribuce a rozložení prvků obsažených v testovaných vzorcích hnědého uhlí i ve všech produktech vzniklých při pyrolýzních testech (s výjimkou plynu).

Výsledky pyrolýzních testů

Chování stopových prvků v procesu pyrolýzy a zvýšení nebo snížení jejich koncentrace, resp. obsahu v jednotlivých pyrolýzních produktech bylo porovnáno se vsázkovým hnědým uhlím. Aby mohla být distribuce stopových prvků v produktech pyrolýzy hnědého uhlí vypočtena a vyhodnocena, byly v první řadě u jednotlivých testů zaznamenávány hmotnosti vznikajících pyrolýzních produktů s výjimkou plynu.

Z výsledků analýz stopových prvků v uhlí a v pyrolýzních produktech a ze zjištěného množství jednotlivých produktů tak bylo vypočteno množství daného stopového prvku obsaženého v pyrolýzních produktech, tj. v polokoksu, v dehtu a pyrogenické vodě. Hmotnostní bilance jednotlivých realizovaných pyrolýzních testů jsou uvedeny v tabulce č. 1.

Z ní je patrné, že ze vsázky uhlí o hmotnosti 1000 g vznikne průměrně 477 g polokoksu (minimální množství 416 g - z uhlí s nejnižším obsahem popela, maximální množství 574 g - z uhlí s nejvyšším obsahem popela), což odpovídá cca 48 %. Průměrné množství dehtu vzniklého při pyrolýze 1000 g hnědého uhlí je 117 g (cca 12 %) a množství pyrogenické vody je v průměru 327 g (cca 33 %). Množství plynu vytvořeného při pyrolýze hnědého uhlí bylo dopočítáno a je v rozmezí od 30 g (uhlí s nízkým obsahem dehtu) do 124 g

		Testované uhlí								
		Nizko-sírné	Středně-sírné	Vysoko-sírné	Nizko-popelnaté	Středně-popelnaté	Vysoko-popelnaté	Nizko-dehtové	Středně-dehtové	Vysoko-dehtové
množství uhlí	g	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
množství polokoksu	g	468,9	525,2	513,2	425,6	445,4	574,1	442,8	482,8	416,4
množství dehtu	g	91,1	79,2	115,8	153,5	142,6	95,04	98	102	178,2
množství vody	g	377,5	366	280	298	322	265	429	327,5	281,5
množství plynu	g	62,5	29,6	91	122,9	90	65,86	30,2	87,7	123,9
A ^d	%	22,57	38,75	31,87	6,01	20,74	49,83	14,32	31,09	5,1
S ^d	%	0,45	1,27	2	1,32	1,38	1,46	0,6	0,84	0,94
T _{sk} ^{daf}	%	19,44	19,93	22,49	24,63	24,71	21,04	18,29	20,14	25,88

Tab. 1 - Hmotnostní bilance jednotlivých pyrolyzních testů uhlí

(uhlí s vysokým obsahem dehtu), s průměrnou hodnotou 78 g, tj. 7,8 %.

Distribuce arsenu ve vzorcích vsázkového uhlí a jednotlivých pyrolyzních produktů je patrná z tabulky č. 2 a grafu č. 1. Z vypočtených průměrných hodnot je zřejmé, že v polokoksu zůstává přibližně 68 % z celkového množství arsenu zjištěného v uhlí, v dehtu pak téměř 8 %, v odpadní pyrogenetické vodě přibližně 1 % a asi 23 % pravděpodobně přechází do plynu zřejmě díky vysoké těkavosti sloučenin arsenu. U testovaného hnědého uhlí s nízkým obsahem popela (5,1 a 6,01 %) pak více než 80 % arsenu zůstává v polokoksu.

Distribuce síry ve vzorcích vsázkového hnědého uhlí a jednotlivých pyrolyzních

z jeho celkového množství zjištěného ve vzorcích hnědého uhlí pro jednotlivé pyrolyzní produkty, přičemž celkové průměrné množství prvku v hnědém uhlí je rovno 100 %.

Diskuse získaných výsledků

Z vyhodnocení hmotnostních podílů sledovaných stopových prvků v jednotlivých produktech pyrolyzy vzorků vsázkového hnědého uhlí bez přístupu vzduchu vyplývají tyto skutečnosti:

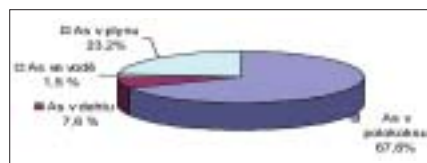
- prvky, jejichž podíl přecházející do polokoksu je více než 50 % z jejich celko-

S		Nizko-sírné	Středně-sírné	Vysoko-sírné	Nizko-popelnaté	Středně-popelnaté	Vysoko-popelnaté	Nizko-dehtové	Středně-dehtové	Vysoko-dehtové	Průměr
		v uhlí	mg	4500	12700	20000	13200	13800	14600	6000	
	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
v polokoksu	mg	1688	6512	11752	5533	4009	6200	1948	4152	3290	5009
	%	37,5	51,3	58,8	41,9	29,0	42,5	32,5	49,4	35,0	42,0
v dehtu	mg	134,2	222,7	226,6	386,8	533,9	350,6	144,4	250,1	403,0	294,7
	%	3,0	1,8	1,1	2,9	3,9	2,4	2,4	3,0	4,3	2,7
ve vodě	mg	5,2	35,1	38,5	57,7	74,8	92,3	15,2	25,9	35,5	42,2
	%	0,1	0,3	0,2	0,4	0,5	0,6	0,3	0,3	0,4	0,3
v plynu	mg	2673	5930	7983	7223	9183	7957	3892	3972	5672	6054
	%	59,4	46,7	39,9	54,7	66,5	54,5	64,9	47,3	60,3	55,0
A ^d	%	22,57	38,75	31,87	6,01	20,74	49,83	14,32	31,09	5,1	
S ^d	%	0,45	1,27	2	1,32	1,38	1,46	0,6	0,84	0,94	
T _{sk} ^{daf}	%	19,44	19,93	22,49	24,63	24,71	21,04	18,29	20,14	25,88	

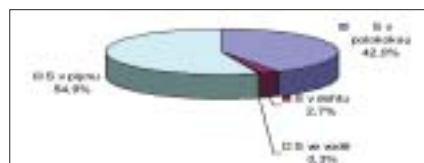
Tab. 3 - Distribuce síry v uhlí a pyrolyzních produktech

As		Nizko-sírné	Středně-sírné	Vysoko-sírné	Nizko-popelnaté	Středně-popelnaté	Vysoko-popelnaté	Nizko-dehtové	Středně-dehtové	Vysoko-dehtové	Průměr
		v uhlí	mg	5,9	48,9	69	38,7	64	150	9,7	
	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
v polokoksu	mg	3,47	28,89	40,54	31,92	32,51	105,06	4,03	3,77	28,73	30,99
	%	58,8	59,1	58,8	82,5	50,8	70,0	41,5	87,9	99,4	67,6
v dehtu	mg	0,15	2,74	2,77	6,60	6,50	9,15	0,28	0,22	4,41	3,65
	%	2,5	5,6	4,0	17,1	10,2	6,1	2,8	5,2	15,3	7,64
ve vodě	mg	0,025	0,760	0,392	1,466	1,003	1,464	0,034	0,116	0,369	0,63
	%	0,42	1,55	0,57	3,79	1,57	0,98	0,36	2,71	1,28	1,47
v plynu	mg	2,26	16,51	25,30	-1,29	23,98	34,33	5,36	0,18	-4,61	11,33
	%	38,3	33,8	36,7	-3,3	37,5	22,9	55,3	4,2	-16,0	23,24
A ^d	%	22,57	38,75	31,87	6,01	20,74	49,83	14,32	31,09	5,1	
S ^d	%	0,45	1,27	2	1,32	1,38	1,46	0,6	0,84	0,94	
T _{sk} ^{daf}	%	19,44	19,93	22,49	24,63	24,71	21,04	18,29	20,14	25,88	

Tab. 2 - Distribuce arsenu v uhlí a pyrolyzních produktech



Graf 1 - Distribuce arsenu v pyrolyzních produktech



Graf 2 - Distribuce síry v pyrolyzních produktech

produktů je patrná z tabulky č. 3 a grafu č. 2. Z dosažených výsledků vyplývá, že z celkového množství síry přítomné v testovaném hnědém uhlí přechází do polokoksu průměrně 42 %, podíl síry v kapalných produktech pyrolyzy je 3,0 %, přičemž 2,7 % přechází do hnědouhelného dehtu, a téměř 55 % přechází do plynného podílu zřejmě

v podobě sulfanu, sirouhliku, karbonsulfidu a sírných organických sloučenin.

Z dílčích výsledků analýz distribuce sledovaných stopových prvků ve vzorcích vsázkového uhlí a ve vzorcích jednotlivých produktů pyrolyzních testů byla sestavena souhrnná tabulka č. 4, obsahující průměrný podíl každého stopového prvku v %

Prvek	Průměrná distribuce prvků v produktech [%]			
	polokoks	dehet	voda	plyn
arsen	67,6	7,6	1,5	23,2
olovo	52,8	2,7	0,3	44,2
kadmium	34,2	7,9	0,7	57,2
chrom	66,5	0,4	0,1	33,1
selen	44,1	16,8	8,5	30,6
rtuť	1,6	1,7	2,2	94,5
vanad	69,0	0,4	0,0	30,6
stroncium	69,9	1,0	0,0	29,1
antimon	76,4	6,5	0,2	16,9
baryum	64,1	0,3	0,0	35,6
beryllium	65,4	0,2	0,0	34,4
kobalt	77,8	1,0	0,0	21,2
měď	72,5	8,5	0,1	18,9
mangan	72,7	0,4	0,0	26,9
nikl	75,8	0,7	0,1	23,4
zinek	66,5	7,5	0,1	25,9
fluor	46,3	1,5	0,1	52,1
chlor	30,7	3,1	0,4	65,8
síra	42,0	2,7	0,3	55,0

Tab. 4 - Distribuce stopových prvků v pyrolyzních produktech

vého množství obsaženého v testovaném hnědém uhlí:

- arsen, baryum, beryllium, chrom, kobalt, mangan, měď, nikl, olovo, stroncium, vanad a zinek,

- prvky, jejichž podíl přecházející do polokoksu je více než 70 % z jejich celkového

množství obsaženého v testovaném hnědém uhlí:

- antimon, kobalt, mangan, měď a nikl, prvky, jejichž podíl přecházející do dehtu je v rozmezí 5–10 % z jejich celkového množství obsaženého v testovaném hnědém uhlí:
- arsen, kadmium, antimon, měď, zinek, do hnědouhelného dehtu přechází více jak 16 % selenu obsaženého v testovaném hnědém uhlí,
- podíl sledovaných prvků v pyrolýzou uvolněné pyrogenetické vodě je nižší než 1 % z jejich celkového množství obsaženého v testovaném hnědém uhlí, s výjimkou arsenu a selenu,
- do pyrolýzního plynu přechází více jak 90 % rtuti přítomné v hnědém uhlí,
- prvky, jejichž podíl přecházející do pyrolýzního plynu je více než 50 % z jejich celkového množství obsaženého v testovaném hnědém uhlí: chlor, fluor, kadmium a síra.

Vyhodnocená distribuce sledovaných stopových prvků v produktech pyrolýzy byla porovnána s distribucí vybraných stopových prvků v produktech spalování hnědého uhlí ze severočeské hnědouhelné pánve zejména v malých a středních zdrojích [25]. Z tohoto porovnání distribuce stopových prvků v jednotlivých pyrolýzních produktech, získaných z pyrolýzního procesu vzorků vsázkového hnědého uhlí, s jejich distribucí při spalování je zřejmá řada odlišností.

Mezi prvky, jejichž distribuce je v jednotlivých produktech jak procesu pyrolýzy, tak spalování shodná, patří rtuť, která při obou procesech přechází jednoznačně do plyných produktů, i když pravděpodobně vzhledem k rozdílnému „reakčnímu“ prostředí (oxidační prostředí při spalování, redukční, resp. poloredukční při pyrolýze) ve formě různých sloučenin.

Prvky, jejichž distribuce je při pyrolýze a spalování velmi podobná, jsou nikl, mangan a kobalt, které přecházejí do pevného produktu, tj. polokoksu při pyrolýze a popela při spalování.

Distribuce antimonu a mědi v jednotlivých produktech pyrolýzy a spalovacího procesu je zcela odlišná. Experimentálně bylo zjištěno, že při pyrolýze přecházejí tyto prvky z více jak 70 % do polokoksu, kdežto při spalování za téměř shodných teplot emitují převážně do ovzduší.

Rozdílné distribuce v jednotlivých produktech pyrolýzy a spalování vykazují další stopové prvky jako arsen, chrom, olovo a selen, kdy bylo zjištěno, že při pyrolýze přechází přibližně 50 % jejich množství obsažené ve vsázkovém uhlí do pevného produktu, tj. polokoksu, kdežto ve spalovacím procesu za podobných teplot emitují do ovzduší.

Z výše uvedených skutečností vyplývá, že reakční prostředí těchto procesů

výrazně ovlivňuje distribuci stopových prvků v jednotlivých produktech (s výjimkou rtuti, která jak při pyrolýze, tak při spalování hnědého uhlí emituje do ovzduší).

Závěr

Realizovaný výzkum distribuce stopových prvků v jednotlivých produktech pyrolýzy má těsnou vazbu na predikované využití alternativních surovinových zdrojů zejména pro výrobu motorových paliv, která jsou v současné době vyráběna z ropy. V dlouhodobém časovém horizontu představuje uhlí významný surovinový zdroj pro výrobu kapalných paliv a předpokládá se jeho dominantní role po vyčerpání disponibilních zásob ropy a zemního plynu.

Celosvětová spotřeba energie se zvyšuje a je výrazně ovlivněna jak růstem populace, tak hospodářským rozvojem v jednotlivých částech světa. Lidstvo spotřebovává dvakrát více energie než před 20 lety a stejný, dvojnásobný růst energetické spotřeby je predikován i na dalších 20 let. Nejvýrazněji je růst spotřeby energie ovlivněn hospodářským rozvojem nejlidnatějších zemí světa, Číny a Indie.

V energetice je 35 % z celkové spotřeby zajišťováno ropou, v dopravě je to dokonce 96 % z celkové spotřeby motorových paliv. Denní spotřeba ropy byla v roce 2005 přibližně 84 milionů barelů a zvýšila se v porovnání s rokem 1995 o 20 %. Rychlý růst je predikován i pro následující roky a to na 90 milionů barelů za den v roce 2010 a 120 milionů barelů za den v roce 2030. Na světové spotřebě ropy se nejvíce podílí doprava a to jak ve vyspělých, tak rozvíjejících se zemích. Počet automobilů v celosvětovém měřítku neustále narůstá a to z 200 milionů vozidel v roce 1970 na současných více jak 700 milionů. Prognózy předpokládají, že se do roku 2030 počet vozidel zdvojnásobí na cca 1,5 miliardy, a zejména v rozvojových zemích se očekává výrazný nárůst jejich počtu až na trojnásobek současného stavu.

Budoucí dominantní role uhlí je tak z pohledu očekávaného výrazného rozvoje dopravy, rovnoměrně rozložených uhelných zásob, dobře fungujícího světového trhu s touto komoditou i z pohledu vhodné diverzifikace dodavatelů a stabilní ceny logicky předurčena. Navíc výroba motorových paliv z uhlí nevyžaduje změnu využívání půdy a nevyvolává konkurenční tlaky v sektoru výroby potravin, jako je tomu v případě využití biomasy pro výrobu biopaliv. Z hlediska dlouhodobé perspektivy jednotlivých zdrojů fosilního uhlíku je tedy uhlí jednoznačně zdrojem velmi významným a stabilním, s velkým potenciálem využití při budoucím zajišťování energetických potřeb a při uspokojování požadavků na stále rostou-

cí spotřebu motorových paliv.

Alternativní paliva, vyráběná z pevných (uhlí a biomasa) a plyných (zemní plyn) surovin, jsou do budoucna řešením zvyšujících se potřeb rozvíjející se dopravy, snižujících se světových zásob ropy a výrazné fluktuační její ceny. Vývoj technologií výroby motorových paliv z uhlí (Coal to Liquid – CTL) může eliminovat rizika spojená s dodávkami ropy a zemního plynu z geopoliticky nestabilních částí světa a umožní využít rovnoměrně rozložených zásob uhlí. Také požadavky na zajištění energetické bezpečnosti vytvářejí jedinečnou příležitost pro intenzivní rozvoj technologií výroby motorových paliv z uhlí. Základem těchto technologií je vedle přímého zkapaňování uhlí působením rozpouštědel při vysoké teplotě a tlaku a vedle zplyňování uhlí za vzniku syntézního plynu, který je konvertován Fischer-Tropschovou syntézou na motorová paliva, i pyrolýza, založená na tepelném rozkladu uhelné hmoty bez přístupu vzduchu.

Realizované experimentální práce rozšiřují současné poznatky o pyrolýze hnědého uhlí, která je jednou z vhodných a perspektivních technologických možností pro výrobu motorových paliv, o distribuci vybraných stopových prvků a síry v jednotlivých pyrolýzních produktech. Zvýšené koncentrace některých stopových prvků v produktech pyrolýzy mohou být z hlediska ochrany životního prostředí problematické a je třeba jim věnovat další pozornost. Výsledky experimentálních prací a analýz zpracovaných v rámci testování umožnily definovat nové poznatky o chování sledovaných stopových prvků v procesu pyrolýzy hnědého uhlí a mohou být základem pro specifikaci praktických výrobních technologických postupů, zajišťujících nezbytnou ochranu životního prostředí.

Poděkování

Práce vznikla s podporou Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR při řešení výzkumného záměru MSM 4456918101 „Výzkum fyzikálně chemických vlastností hmot dotčených těžbou a užitím uhlí a jejich vlivů na životní prostředí v regionu severozápadních Čech“.

Ing. Marcela Šafařová, Ph.D., Jaroslav Kusý,

Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s.,
safarova@vuhu.cz, kusy@vuhu.cz

LITERATURA:

- [1] Roubíček, Václav; Buchtele, Jaroslav. *Uhlí, zdroje, procesy, užití, Montanex 2002.*
- [2] Van Heek, K.H. *Fuel*, 1999, vol. 79 (1), no.113.
- [3] Chen, Y. *aj. Journal CA*, 1997, vol. 51, no. 294382.
- [4] Kimura, H. *Journal CA*, 2000, vol. 51,

- no. 32450.
- [5] Van Heek, K.H. *Erdöl und Kohle, Erdgas*, 2000, vol. 116 (1), p. 34.
- [6] Feldmann, H.F. *Journal CA*, 1996, vol. 51, no. 159603.
- [7] Zielinski, H. *Chemik*, 2000, vol. 53(1), p. 13.
- [8] Golovin, G.S. *aj. Chim. Tverd. Topl.*, 1996, vol. 5, p. 26.
- [9] Stanczyk, K. *Przem. Chem.*, 2000, vol. 79(2), p.39.
- [10] dostupné z www.sasol.com
- [11] *International Energy Outlook 2006*, dostupný na www.IEO.com
- [12] *Quantifying energy, BP Statistical Review of World Energy June 2006*.
- [13] Šebor, G., Pospíšil, M., Žákovec. *J. Technicko - ekonomická analýza vhodných alternativních paliv v dopravě v České republice, S-520-229/2005, VŠCHT Praha, 2005*.
- [14] Zákon č. 86/2002 Sb., o ochraně ovzduší a o změně některých dalších zákonů (zákon o ochraně ovzduší), jak vyplývá z pozdějších změn, ve znění zákona č. 521/2002 Sb., zákona č. 92/2004 Sb., zákona č. 186/2004 Sb., zákona č. 695/2005 Sb., zákona č. 180/2005 Sb., zákona č. 385/2005 Sb., zákona č. 444/2005 Sb., zákona č. 186/2006 Sb., zákona č. 212/2006 Sb., zákona č. 230/2006 Sb., a zákona č. 180/2007 Sb..
- [15] Nařízení vlády č. 597/2006 Sb., o sledování a vyhodnocování kvality ovzduší.
- [16] Vyhláška MŽP č. 356/2002 Sb., kterou se stanoví seznam znečišťujících látek, obecné emisní limity, způsob předávání zpráv a informací, zjišťování množství vypouštěných znečišťujících látek, tmavosti kouře, přípustné míry obtěžování zápachem a intenzity pachů, podmínky autorizace osob, požadavky na vedení provozní evidence zdrojů znečišťování ovzduší a podmínky jejich uplatňování, ve znění vyhlášky MŽP č. 363/2006 Sb., a vyhlášky MŽP č. 570/2006 Sb..
- [17] Nařízení vlády ČR č. 146/2007 Sb., o emisních limitech a dalších podmínkách provozování spalovacích stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší.
- [18] Bureš, V. *Odběr vzorků pro stanovení těžkých kovů, studijní materiály pro kurz Vedoucí měření emisí*, 2002.
- [19] *Registr emisí a zdrojů znečišťování ovzduší - Rezzo I, Rezzo II*.
- [20] Kouichi Miura. *aj. Co-Pyrolysis of Hydrothermally Upgraded Brown Coal and Wax Prepared from Waste Plastics, International Conference on Coal Science and technology, Nottingham, UK, 2007, IEA 2007, Part.2, p. 148, ISBN 92-9029-437-X*.
- [21] Korobetskij, I.A. *aj. Journal CA*, 1998, vol. 51, no. 211595.
- [22] Stanczyk, K. *aj. Przem. Chem.*, 1998, vol. 77, no. 1, p. 18.
- [23] Shen, J. *aj. Journal CA*, 1999, vol. 51, no. 354375.
- [24] Kusý, J.; Šafářová, M.; Anděl, L. *Pyrolysis of brown coal under different process condition. Fuel vol. 84, Elsevier Ltd, 2005, p. 2280-2285*.
- [25] Pašek, J.; Vízdal, P. *Arzen a stopové prvky ve spalovacím procesu, zpráva*

Distribution of trace element in products of brown coal pyrolysis

The outcome for the possibilities of rational and efficient use of coal is a wide knowledge of both general and specific physical, chemical and technological characteristics of coal which have been omitted frequently due to limited understanding of coal as a fuel for energy and heat sources. The importance of coal as the raw material also for other usage than power engineering shall undoubtedly grow in future. One of the important perspective options of coal use is its pyrolysis, i.e. thermal decomposition without access of air. The article extends the existing knowledge on

brown coal pyrolysis. Based on performed works and analyses of their results it specifies distribution of selected trace elements and sulphur in individual pyrolysis products. The level of trace elements concentration in the pyrolysis products are significant from the point of view of environmental protection and they need to be paid sufficient attention in order for the obtained knowledge and information to be the basis for subsequent specification of technological procedures of their removal or efficient capturing.

Дистрибуция рассеянных элементов в продуктах пиролиза бурого угля

Условием для возможности рационального и эффективного использования угля является наиболее широкое изучение всех обычных и специфических физических, химических и технологических свойств, которыми уголь характеризуется и о которых часто забывали, воспринимая уголь лишь как сырье для энергетических и тепловых источников. Значение угля как источника сырья и для другого использования, не только для энергетики, в будущем непременно вырастет. Одной из таких перспективных возможностей применения угля является его пиролиза, т.е. его термический распад без

притока воздуха. Статья расширяет информацию о пиролизе бурого угля. На основе проведенных работ и анализа их результатов специфицируется дистрибуция некоторых рассеянных элементов и серы в отдельных пиролизных продуктах. Уровень концентрации рассеянных элементов в продуктах пиролиза являются с точки зрения охраны окружающей среды основной, и необходимо уделять им достаточно внимания так, чтобы полученная информация могла стать основой для дальнейшей спецификации технологического порядка их отстранения или эффективного их улавливания.

**CONTROL
ENGINEERING** Česko

Mezinárodní zdroj informací o řízení,
přístrojovém vybavení a automatizaci

- Od prvotřídního redakčního pokrytí k prokazatelným marketingovým výsledkům
- Pomůžeme Vám oslovit lidi, kteří rozhodují o specifikaci a nákupu výrobků pro řízení, přístrojové vybavení a automatizaci
- Nejvýznamnější mezinárodní časopis o automatizaci nyní i v češtině

www.controlengcesko.com