

# Využití odsířeného hnědého uhlí pro výrobu alternativních paliv

**prof. Ing. Peter Fečko, CSc., Ing. Iva Janáková, Ph.D., doc. Ing. Vladimír Čablík, Ph.D., Ing. Nikolas Mucha, Ph.D., Ing. Kateřina Cechlová, RNDr. Ing. Josef Valeš**

## **Anotace**

Práce se zabývá využitím odsířeného hnědého pro výrobu alternativních paliv. K odsíření hnědého uhlí byla použita technika bakteriálního loužení pomocí bakteriální kultury *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Byly testovány vzorky hnědého uhlí z dolu ČSA v Sokolovské uhelné pánvi. Odsířený vzorek byl dále podroben chemickým analýzám. Na základě těchto analýz byla stanovena receptura pro výrobu pelet z desulfurizovaného uhlí. Tyto pelety byly podrobeny provozním spalovacím zkouškám.

**Klíčové slova:** bakteriální loužení, hnědé uhlí, pelety, spalování

## **Úvod**

Odsiřování tepelných energetických zdrojů představuje stále velmi závažný a dosud ne zcela vyřešený problém.

Spalování fosilních paliv pro energetické účely přináší četné ekologické, technické i ekonomické problémy. Je dobře známo, že vysoký obsah síry v uhlí má nepříznivý vliv na jeho využití a na životní prostředí. Přímé spalování uhlí s vysokým obsahem síry uvolňuje  $\text{SO}_2$  do atmosféry a to přispívá k znečišťování životního prostředí v podobě kyselých dešťů. Acidifikace životního prostředí je fenomén, který nemá v dějinách lidstva obdobu. Jednotlivé fáze jeho řešení, a to zvýšení energetické náročnosti, zavádění technologií čistého spalování, výzkum a vývoj komplexního využití tuhých paliv je nutno organizovat na mezinárodní úrovni.

Byl zajištěn odběr vzorků hnědého uhlí (cca 50 kg) se zvýšeným obsahem síry ze Sokolovské hnědouhelné pánve přímo od těžebního stroje. Vzorek byl odebrán na 3. uhelném řezu rýpadla KU300/86 na dole ČSA v prostoru závěrečných svahů na horizontu +57 m B.p.v. Uhelná sloj je v této části ložiska v třílávkovém vývoji s nebilanční spodní lávkou v důsledku vyšších obsahů síry. Z makroskopického popisu a výsledků doplňkových analýz vyplývá, že uhlí je převážně nabohaceno disulfidy Fe, které převládají nad sulfáty. Krystalky pyritu se vyskytují ve formě povlaků na puklinách nebo vrstevních plochách a jednak jsou vázány na jílovitější uhelné vrstvy (vrstvy bohatší popelem). Tam vytvářejí až tenké zelenošedé polohy. Zvětváváním těchto pyritem bohatých partií vznikají sírany. Rozklad disulfidů se v období vyšších srážek projevuje zejména zvýšenou kyselostí důlních vod.

Byly realizovány testy bakteriálního loužení hnědého uhlí s čistou bakteriální kulturou *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

## **Metodika bakteriálního loužení**

Vlastní proces loužení probíhal v 10-ti litrovém air-lift bioreaktoru, který byl upraven podle výzkumů firmy Deutsche Montan Technologie Essen. Do bioreaktoru bylo po jeho sterilizaci vpraveno 500 g vzorku uhlí o zrnitosti 100 % pod 0,5 mm a 7 litrů média 9K bez  $\text{FeSO}_4$ . Po hodinovém promíchávání a homogenizaci suspenze bylo do reaktoru přidáno 1100 ml bakteriální kultury *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Byla aplikována čistá bakteriální kultura *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Koncentrace bakterií byla  $10^9$  v 1 ml bakteriálního roztoku. Promíchávání suspenze a zároveň provzdušnění bylo zajištěno pomocí napojení air-lift bioreaktoru na akvarijní čerpadélko. Doba loužení byla 4 týdny a po celou dobu loužení byla teplota udržována na 25 °C a pH prostředí bylo udržováno na optimální hodnotě 1,8 – 2,2. K úpravě pH byla použita 10 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Vzorky byly k analýzám odebírány před a po bakteriálním loužení. Vzorky byly podrobeny mineralogicko-petrografické analýze, za účelem sledování charakteru uhlí před a po bakteriálním loužení

a dále byly tyto vzorky uhlí podrobeny chemické analýze ve Výzkumném ústavu pro hnědé uhlí, a.s., Most.

### Výsledky bakteriálního loužení vzorku hnědého uhlí

Výsledky bakteriálního loužení vzorku hnědého uhlí jsou uvedeny v tabulce 1. Z těchto výsledků vyplývá, že po měsíci loužení je možné z uhlí odstranit cca 47 % celkové síry, 64 % pyritické síry a 50 % síranové síry. Odstranění organické formy síry představuje pouze 25 %.

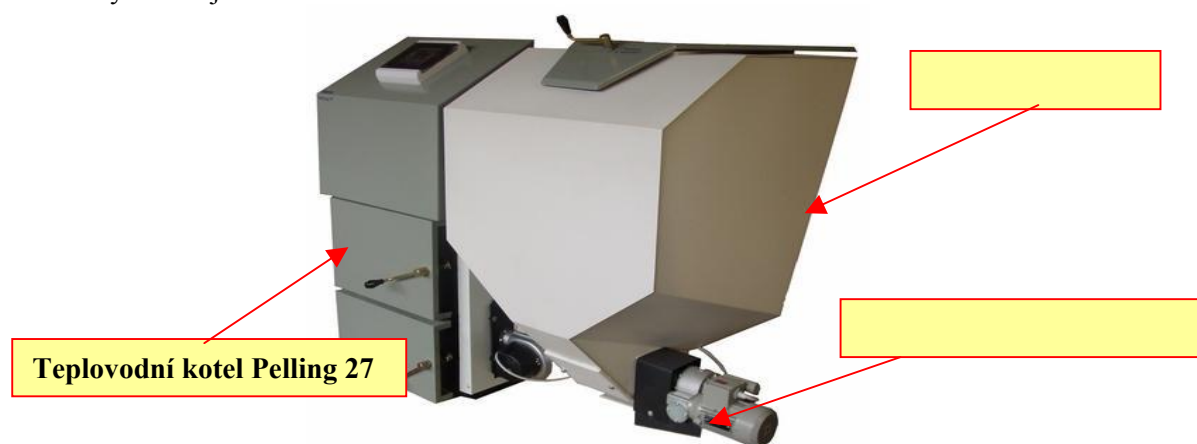
Tabulka 1. Výsledky bakteriálního loužení

Síra	Před loužením	Po loužení	Stupeň desulfurizace
	(%)	(%)	(%)
S <sub>celková</sub>	0,94	0,50	46,81
S <sub>pyritická</sub>	0,47	0,17	63,83
S <sub>organická</sub>	0,37	0,28	24,32
S <sub>síranová</sub>	0,10	0,05	50,00

### Provozní spalovací zkoušky s desulfurizovaným, aditivovaným hnědým uhlím

#### Zkušební zařízení

Spalovací zkoušky byly provedeny ve Výzkumném energetickém centru Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava na spotřebiči malého výkonu Viadrus Pelling 27 zobrazeného na obrázku 1. Tento spotřebič byl navíc technologicky upraven, aby na něm v budoucnu mohla být spalována paliva z obnovitelných zdrojů.



Obrázek 1. Kotel Benekov Pelling 27

Kotlové těleso je svařeno z ocelových plechů a má lamelový výměník. Vlastní hořák je tvořen kruhovým litinovým roštem, litinovou retortou a směšovačem vzduchu. Mechanický přísun paliva z vestavěného zásobníku s kapacitou 110 kg umístěného vedle kotle obstarává šnekové podávací zařízení. Kotel je určen pro spalování černého, hnědého uhlí a biomasy v podobě dřevěných briket. Důležitou podmínkou je zrnitost paliva, která se musí pohybovat v rozmezí 4 - 25 mm. Malé, ale efektivní, automaticky řízené spalovací lože nové konstrukce spaluje právě tolik paliva, aby udrželo vodu v kotli na zvolené teplotě. Spalování je prakticky bezkouřové a nízké emise se blíží parametrům ochranné známky „*Ekologicky šetrný výrobek*“ a při spalování dřevěných briket jsou tyto hodnoty dokonce podkračovány. Pro zlepšení spalování a snížení úletové prašnosti je nad hořákem instalován žáruvzdorný keramický deflektor, který současně plní funkci katalyzátoru a usměrňuje tok spalin přes výměník. Toto technické řešení napomáhá minimalizaci tvorby škodlivin ve spalinách. Řešení, které je patentově chráněno, zajišťuje vysokou účinnost kotle přesahující 80%.

## Kvalitativní charakteristika směsného paliva vyrobeného z desulfurizovaného vysoko sirnatého hnědého uhlí použitého ke spalovacím zkouškám.

U odebraného vzorku uhelné hmoty byly stanoveny kvalitativní parametry v rozsahu ZTR, elementární rozbor, obsah stopových prvků v rozsahu platné vyhlášky MŽP ČR č. 357/2002 Sb.

**Tabulka 2.** ZTR a elementární rozbor speciálně odebraného vzorku uhlí s vysokým obsahem síry před a po úpravě vzorku biodegradací (desulfurizované uhlí)

Ozn. vzorku	W <sup>a</sup> %	A <sup>d</sup> %	da <sup>d</sup> MJ/kg	Q <sub>s</sub> <sup>d</sup> MJ/kg	Q <sub>i</sub> <sup>d</sup> MJ/kg	S <sup>daf</sup> %	C <sup>daf</sup> %	H <sup>daf</sup> %	N <sup>daf</sup> %	O <sup>daf</sup> %	S <sup>d</sup> %	H <sup>d</sup> %	CO <sub>2</sub> <sup>a</sup> %
55319	7,89	15,85-	84,15	24,23	23,14	4,24	65,74	5,92	0,82	23,28	3,57	4,98	<0,01-
55133	11,87	14,85	85,15	24,78	23,76	1,91	67,29	5,51	0,88	24,41	1,63	4,69	<0,01

55319 – vzorek surového odebraného uhlí, vsázka do procesu biodegradace (desulfurizace)

55133 – vzorek uhelné hmoty po procesu biodegradace (desulfurizace)

### Vysvětlivky:

W<sup>a</sup> voda analytická

A<sup>d</sup> popel v bezvodém stavu

Q<sub>s</sub><sup>d</sup> spalné teplo v bezvodém stavu

Q<sub>i</sub><sup>d</sup> výhřevnost v bezvodém stavu

H<sup>d</sup> vodík v bezvodém stavu

S<sup>d</sup> síra v bezvodém stavu

S<sup>daf</sup> síra v hořlavíně

C<sup>daf</sup> uhlík v hořlavíně

H<sup>daf</sup> vodík v hořlavíně

N<sup>daf</sup> dusík v hořlavíně

O<sup>daf</sup> kyslík v hořlavíně

**Tabulka 3.** Obsahy stopových prvků v neupraveném a biodegradací upraveném vzorku.

Prvek	jednotka	neupravené uhlí 55 319	upravené uhlí 55 133	Rozdíl stopových (55319 – 55133) obsahu prvků
As	mg/kg	54 ± 8	7,4 ± 1,1	- 46,6
Pb	mg/kg	8,7 ± 1,7	13,9 ± 2,8	+ 5,2
Cd	mg/kg	0,141 ± 0,019	<0,1	mírný pokles
Cr celkový	mg/kg	53 ± 6	71 ± 8	+ 18
Cu	mg/kg	18,6 ± 3,8	20,5 ± 4,2	+ 1,9
Ni	mg/kg	21,5 ± 3,9	16,5 ± 3,0	-5
Hg	mg/kg	0,345 ± 0,025	0,253 ± 0,018	- 0,092
Zn	mg/kg	23,7 ± 2,3	12,8 ± 1,2	- 10,9
chlor	mg/kg	0,0036 ± 0,0004	224 ± 22	+ 223,9

Biodegradacími postupy byl snížen obsah síry v surovině z původního obsahu S<sup>d</sup> = 3,57 % na úroveň 1,63 %, to je o 54,34 %. Tento způsob úpravy vzorku je dále doprovázen nezanedbatelným poklesem obsahu As z původních 54 mg · kg<sup>-1</sup> sušiny klesá obsah na 7,4 mg · kg<sup>-1</sup>. Na základě analytických stanovení a rozborů byly vypočteny potřebné údaje (S<sup>r</sup> a Q<sub>i</sub><sup>r</sup>) pro stanovení odhadu očekávané koncentrace SO<sub>2</sub> ve spalinách podle grafu teoretického výpočtu emisí.

Pro výrobu pelet. byla použita ověřená, optimalizovaná receptura. Na 5 kg uhlí bylo přidáno 0,3 kg vápenného hydrátu a 1,8 kg vody. Lisování briket (pelet) z této směsi probíhalo bez technických problémů. Vyrobené brikety měly požadovanou mechanickou pevnost a dostatečné zhuštění.

**Tabulka 4.** Kvalitativní parametry briket z desulfurizovaného, aditivovaného sirnatého uhlí

označení vzorku	W <sup>a</sup> %	A <sup>d</sup> %	Q <sub>s</sub> <sup>d</sup> MJ/kg	Q <sub>i</sub> <sup>d</sup> MJ/kg	C <sup>daf</sup> %	H <sup>daf</sup> %	N <sup>daf</sup> %	S <sup>daf</sup> %	O <sup>daf</sup> %	S <sup>d</sup> %	S <sub>A</sub> <sup>d</sup> %	CO <sub>2</sub> <sup>a</sup> %	O <sup>daf</sup> %	CaO celkové %	CaO volné %
56337= Z2737/08	9,73	20,35	22,63	21,70	68,73	5,31	0,94	1,90	23,12	1,51	3,43	<0,01	23,12	24,41	2,19

## Průběh spalovacích zkoušek

V této fázi výzkumu nebylo prováděno spalování samotného hnědého uhlí ps3, jako referenčního paliva. Výsledky spalovacích zkoušek tohoto typu paliva byly prováděny v minulých obdobích a pro porovnání jsou k dispozici.

Při spalování vzorku briket (pelet) vyrobených z bakteriologicky desulfurizovaného vysoko sirnatého, upraveného těžného uhlí, speciálně odebraného pro tento výzkum s následnou aditivací CaOH došlo k dobrému zapálení a následně bylo pozorováno bezproblémové hoření paliva. Při šnekovém podávání paliva přes přívodní koleno k roštu nedocházelo k mechanickému porušování (drčení či drobení) briket. Přívod paliva na rošt, kde dochází k jeho odhořívání byl plynulý a bezproblémový.

**Tabulka 5. Výsledky spalovacích zkoušek (10% O<sub>2</sub>)**

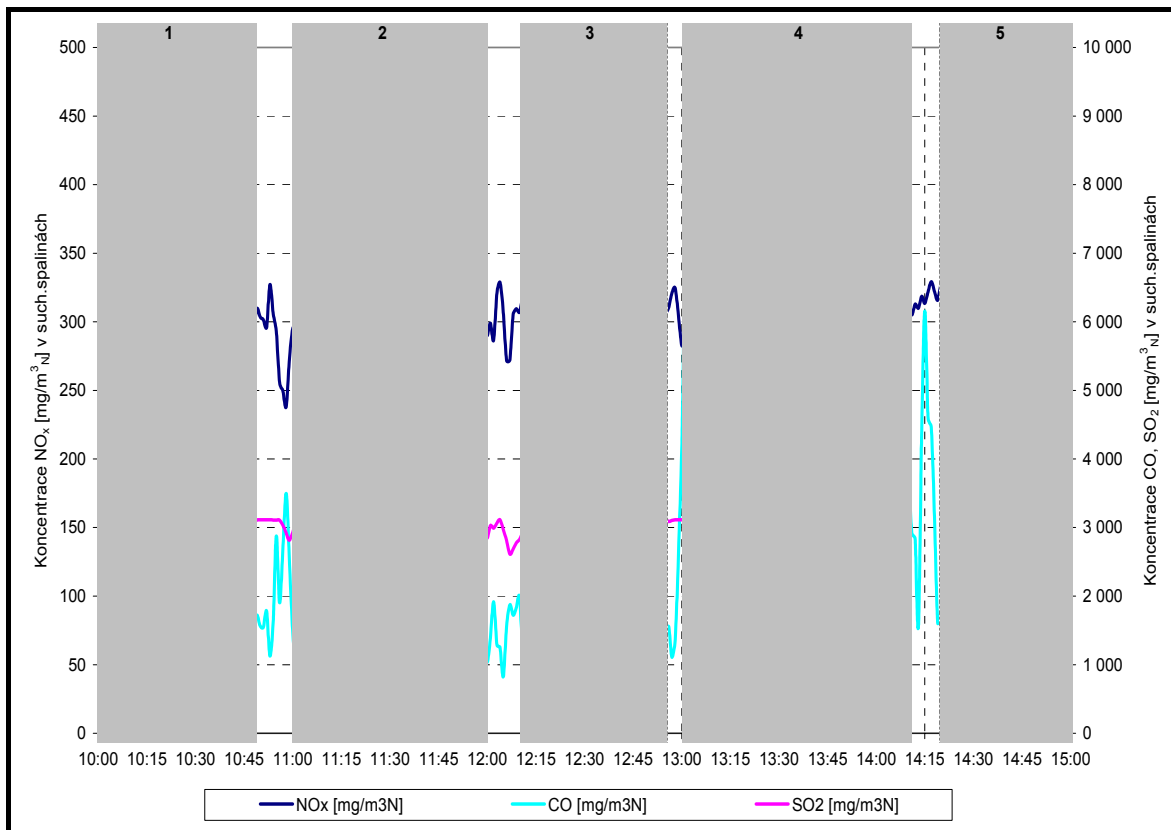
Datum měření		2. 12. 2008	2. 12. 2008	2. 12. 2008	2. 12. 2008	2. 12. 2008	
Číslo režimu		1	2	3	4	5	
Čas počátku a konce měření	h:min	10:00	11:00	12:10	13:00	14:20	
	h:min	10:50	12:00	12:54	14:10	15:00	
Atmosférický tlak	mbar	977	976	976	977	977	
Teplota vzduchu	°C	18,2	21,0	21,8	22,0	21,9	
Relativní vlhkost vzduchu	%	35,6	32,9	31,3	30,3	29,7	
Označení kotle		Lang 25	Lang 25	Lang 25	Lang 25	Lang 25	
Měřený výkon kotle	kW	24,6	26,5	27,2	27,4	26,6	
Výstupní teplota topné vody	°C	72,8	75,5	76,7	77,1	75,9	
Vstupní teplota topné vody	°C	54,7	56,0	56,7	56,9	56,4	
Podavač zapnut	s	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	
Podavač vypnut	s	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	
Nastavení ventilátoru	%	90	95	100	80	85	
Označení vzorku paliva	-	VZ 1310/08	VZ 1310/08	VZ 1310/08	VZ 1310/08	VZ 1310/08	
Označení vzorku popele	-	VZ 1383/08	VZ 1383/08	VZ 1383/08	VZ 1383/08	VZ 1383/08	
Teplota spalín v měř úseku za kotlem	°C	259	263	268	267	262	
Přebytek vzduchu (jen dle O <sub>2</sub> )	-	1,73	1,74	1,71	1,51	1,55	
Obsah O <sub>2</sub> v suchých spalnách	% <sub>obj.</sub>	8,9	9,0	8,7	7,1	7,5	
Koncentrace plyných emisí v suchých spalnách	CO	ppm	1 679	1 147	991	3 779	3 691
	NO	ppm	141	141	149	147	147
	SO <sub>2</sub>	ppm	994	1 009	1 000	> 1 061	> 1 058
	CO <sub>2</sub>	% <sub>obj.</sub>	10,7	10,7	10,9	12,2	11,9
	CO	mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	2 116	1 446	1 249	4 761	4 651
	NO <sub>x</sub>	mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	289	289	305	300	301
	SO <sub>2</sub>	mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	2 913	2 955	2 930	> 3 108	> 3 099
	CO <sub>2</sub>	g/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	212	212	216	242	236
Koncentrace emisí v suchých spalnách při referenčním obsahu kyslíku (10 %)	CO	mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	1 922	1 321	1 120	3 771	3 787
	NO <sub>x</sub>	mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	263	264	274	238	245
	SO <sub>2</sub>	mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	2 647	2 700	2 628	> 2 462	> 2 523
	CO <sub>2</sub>	g/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	193	193	194	192	192

V tabulce 5 jsou uvedeny výsledky naměřených hodnot emisí vznikajících při různých režimech provozu kotle. V tabulce 6 jsou uvedeny průměrné naměřené hodnoty emisí ze všech 5 ti ověřovaných provozních režimů malého kotle na tuhá paliva Pelling 27.

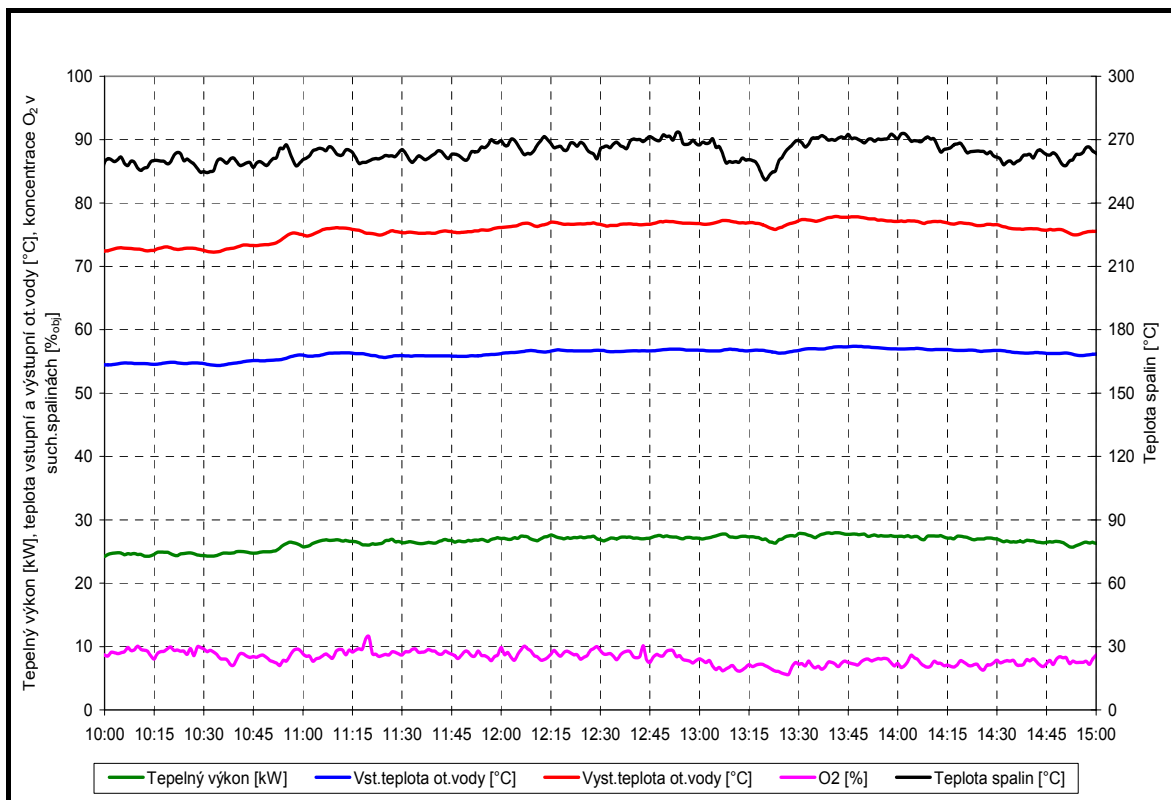
**Tabulka 6. Průměrné hodnoty naměřených emisí spalovaných desulfurizovaných briket**

palivo	CO [mg.m <sup>-3</sup> <sub>n</sub> ]	CO <sub>2</sub> [g.m <sup>-3</sup> <sub>n</sub> ]	SO <sub>2</sub> [mg.m <sup>-3</sup> <sub>n</sub> ]	NO <sub>x</sub> [mg.m <sup>-3</sup> <sub>n</sub> ]
standardní HU	1 186	251	3 531	432
<b>brikety z DSF uhlí</b>	<b>2 384</b>	<b>193</b>	<b>2 592</b>	<b>257</b>

Z tabulky 6 je patrné, že při spalování samotného hnědého uhlí se emise SO<sub>2</sub> pohybují kolem 3.500 mg.m<sup>-3</sup>, což odpovídá extrapolované hodnotě podle grafu 3. V případě spalování vzorku briket vyrobených z desulfurizovaného hnědého uhlí dosahovaly emise SO<sub>2</sub> cca 2 600 mg.m<sup>-3</sup>, což leží o 100 mg . m<sup>-3</sup> nad úroveň povoleného emisního limitu pro kotle s granulacním, výtavným a roštovým ohništěm o výkonu > 0,2 MW a < 50 MW. Příčinou tohoto stavu byla nedostatečná aditivace (nedostatečné množství použitého CaOH) briketovací směsi. V současné době jsou analyzovány vzorky popele (nedopal, tavitelnost, obsah stopových prvků a výluh popele).



**Graf 1.** Koncentrace SO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, při naměřeném O<sub>2</sub> při spalování desulfurizovaných, aditivovaných briket

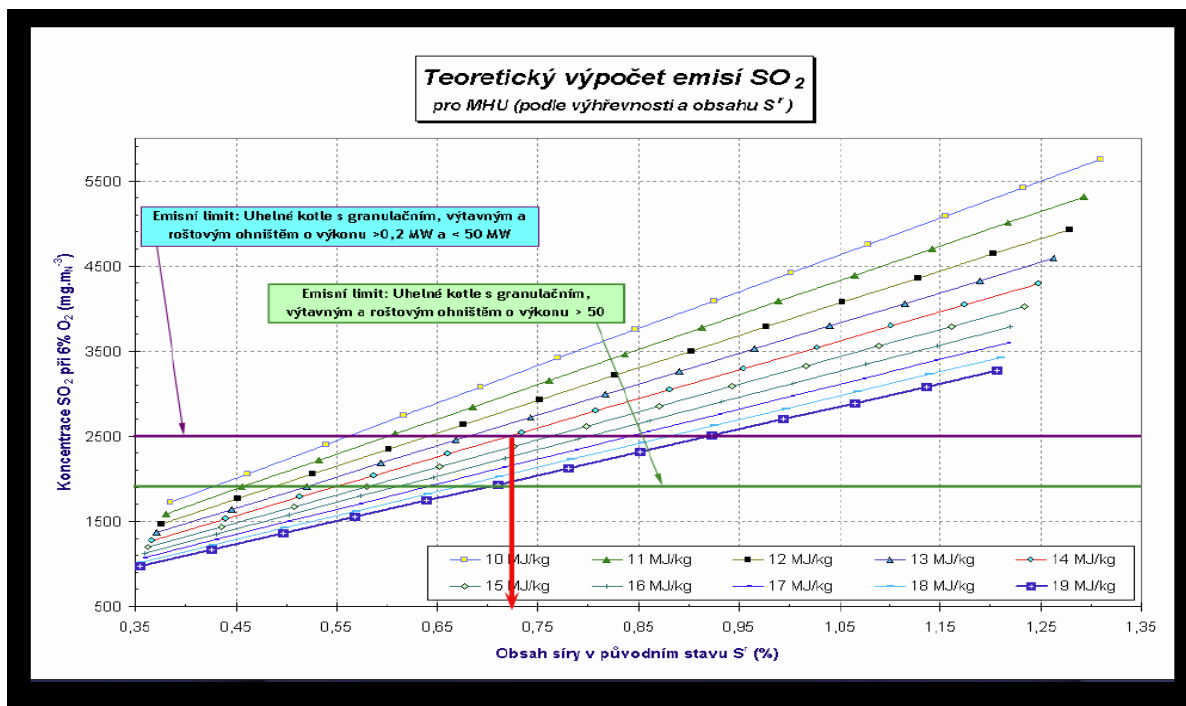


**Graf 2.** Průběh teplot otopné vody, tepelného výkonu a teplot spalin při spalovací zkoušce

Tabulka 7 uvádí mezní hodnoty pro kotle na tuhá paliva s výkonem do 300 kW. Vyrobené palivo bylo spalováno na kotli s výkonem 27 kW, tzn. kotli malého výkonu. Tento spotřebič byl použit ze dvou důvodů. Jednak z důvodu nižší spotřeby spalovaného paliva, ale především z provozních důvodů. Podmínky spalování na kotli malého výkonu jsou z mnoha důvodů horší než je tomu v případě kotlů vyšších výkonů. Pokud bude režim spalování na kotli malého výkonu stabilní a bezproblémový, je možno očekávat, že na kotli vyššího výkonu bude tento proces dosahovat lepších parametrů. Při spalovacích zkouškách jsou hodnoty koncentrace emisí v suchých spalínách přepočítávány na referenční obsah kyslíku 6%. Pro mezní hodnoty emisí pro kotle na tuhá paliva je uvažována hodnota 10% kyslíku. Při vyhodnocení je sledována především hodnota CO. Jsou stanoveny tři třídy mezních emisí. V tabulce 6 jsou uvedeny hodnoty emisí, naměřené při spalovacích zkouškách a přepočítané na obsah kyslíku 10%. Při spalovacích zkouškách byly naměřeny hodnoty CO, které v případě paliva vyrobeného z desulfurizovaného hnědého uhlí splňují nejpřísněji nastavené limity třídy č. 3.

**Tabulka 7.** Mezní hodnoty emisí pro kotle na tuhá paliva do 300 kW (ČSN EN 303-3).

Dodávka paliva	Palivo	Jmenovitý tepelný výkon kW	Mezní hodnoty emisí								
			CO			OGC			Prach		
			Mg/m <sup>3</sup> při 10% O <sub>2</sub>								
			Třída 1			Třída 1	Třída 2		Třída 1	Třída 2	
	Biologické	do 50	25000	8000	5000	2000	300	150	200	180	150
		od 50 do 150	12500	5000	2500	1500	200	100	200	180	150
		od 150 do 300	12500	2000	1200	1500	200	100	200	180	150
	Fosilní	do 50	25000	8000	5000	2000	300	150	180	150	125
		od 50 do 150	12500	5000	2500	1500	200	100	180	150	125
		od 150 do 300	12500	2000	1200	1500	200	100	180	150	125
	Biologické	do 50	15000	5000	3000	1750	200	100	200	180	150
		od 50 do 150	12500	4500	2500	1250	150	80	200	180	150
		od 150 do 300	12500	2000	1200	1250	150	80	200	180	150
	Fosilní	do 50	15000	5000	3000	1750	200	100	180	150	125
		od 50 do 150	12500	4500	2500	1250	150	80	180	150	125
		od 150 do 300	12500	2000	1200	1250	150	80	180	150	125



**Graf 3.** Teoretický výpočet emisí podle obsahu S<sup>f</sup> a výhřevnosti.

## Závěr

Provedený výzkum prokázal, že existují technicko technologické postupy, které umožňují zpracovávat hnědá uhlí s vysokým obsahem síry, (která jsou v původním stavu nepoužitelná a neprodejná na palivovém trhu) na použitelná paliva pro výkonově malé a střední tepelné spotřebiče, které nejsou odsířené. Výzkum se zabýval biologickou předúpravou vysoko sirného hnědého uhlí a možnostmi jeho přepracování do formy směsného paliva, které bude vyhovovat platné legislativě vztahující se k pevným palivům a ochraně ovzduší.

**Kontaktní adresa:** prof. Ing. Peter Fečko, CSc., VŠB-TU Ostrava, HGF, IEI, 17. Listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, email: [peter.fecko@vsb.cz](mailto:peter.fecko@vsb.cz), tel. 596993575, fax. 596994041