

RNDr. Ing. Josef Valeš, Jaroslav Kusý, Ing. Lukáš Anděl, Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., Most; Prof. Ing. Peter Fečko, CSc, Doc. Ing. Vladimír Čablík, Ph.D., V. Ovčáří, Vysoká škola báňská - TU Ostrava, Poruba

Využití dostupných energetických surovin pro přípravu legislativně vhodných pevných paliv s cílem úspory přírodních zdrojů

Přijato: 24. 10. 2008, recenzováno: 3. 11. 2008

Mikropetrografický výzkum hnědého uhlí se zvýšeným obsahem jemně rozptýlené síry. Aplikace bakteriologického loužení uhelné hmoty s cílem snížení jejího obsahu. Loužením odstraněno cca 55 % síry ve všech formách. Přepřacování vylouženého uhlí do formy pevného paliva, které vyhovuje legislativním kritériím pro pevná paliva s použitím pro malé a střední tepelné spotřebiče. Výhřevnost upraveného paliva $Q_{d,i}^* = 21,7 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ s měrnou sirnatostí $S_m^r = 0,7 \text{ g} \cdot \text{MJ}^{-1}$.

The use of available energy feed for the preparation of legally convenient solid fuels to save natural resources.

Micro-petrographic research of brown coal with increased content of disseminated sulphur. Application of coal bacteriological leaching to decrease its content. To clear ca 55% sulphur in all forms with leaching. Recover the leached coal into solid fuel which conforms to the legal criteria for solid fuels used for small and medium heat appliances. Caloric values of the recovered fuel $Q_{d,i}^* = 21,7 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ with the specific sulphur content $S_m^r = 0,7 \text{ g} \cdot \text{MJ}^{-1}$.

Nutzung zugänglicher Energierohstoffe für Aufbereitung fester aus der rechtlichen Sicht geeigneter Brennstoffe mit dem Ziel natürliche Ressourcen zu sparen

Mikropetrographische Forschung der Braunkohle mit höherem Gehalt an fein zerstreutem Schwefel. Applizierung des bakteriologischen Laugens der Kohlemasse mit dem Ziel dessen Gehalt zu vermindern. Durch Laugen wurde ca. 55 % von Schwefel in allen Formen beseitigt. Bearbeitung der ausgelaugten Kohle in die Form eines festen Brennstoffes für kleine und mittlere Wärmeverbraucher. Heizwert des aufbereiteten Brennstoffes $Q_{d,i}^* = 21,7 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ und spezifischer Schwefelgehalt $S_m^r = 0,7 \text{ g} \cdot \text{MJ}^{-1}$.

Úvod

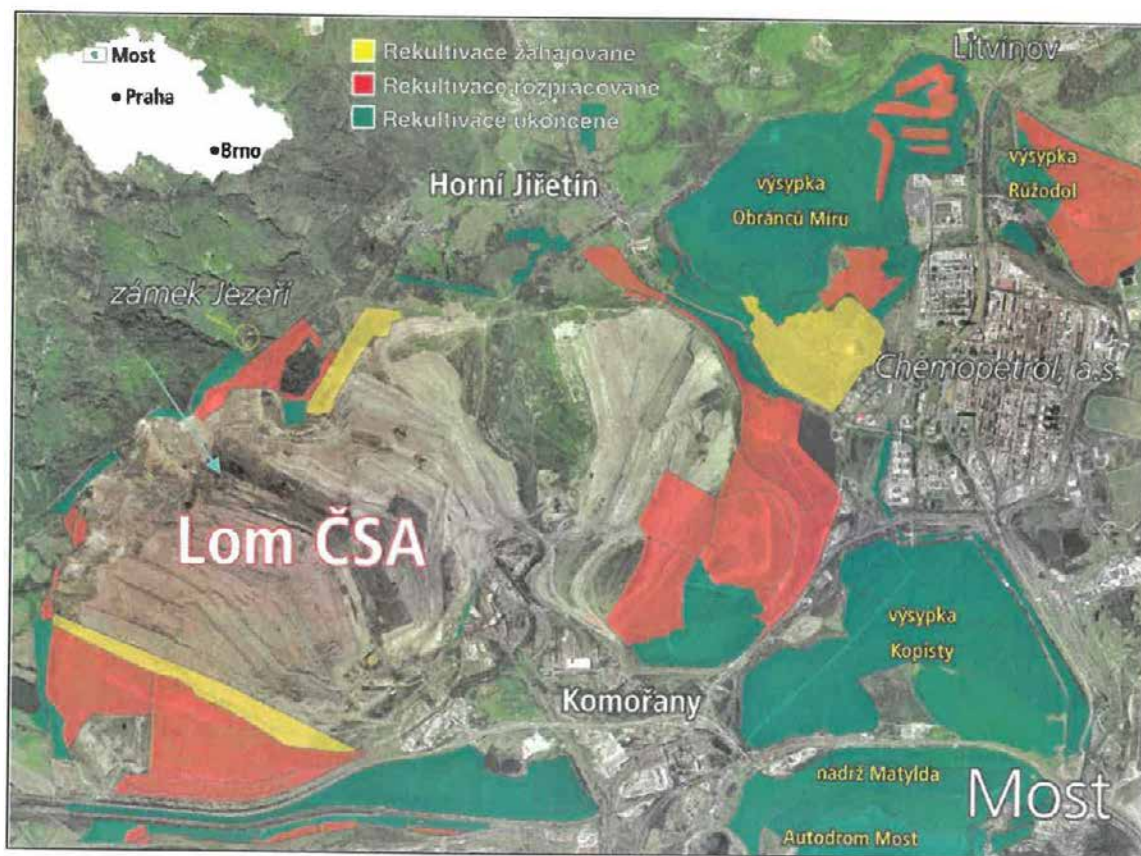
Evropský ekonomický prostor se stává závislým na dovozu primárních energetických surovin. Základním rysem primárních nerostných zdrojů, kam patří pevná paliva, je jejich neobnovitelnost a nepřemístitelnost. Severočeský hnědouhelný revír je zdrojem uhlí především pro velkou energetiku, výrobu tepla a malospotřebitele, tzn. domácnosti, lokální výrobu technologického tepla atp. S ohledem na historii těžeb v Severočeské hnědouhelné pánvi (SHP) se zákonitě začíná projevovat pokles kvalitativních parametrů těžných uhlí. V průběhu těžby hnědého uhlí se v některých částech uhelného ložiska, zejména jeho výchozových partiích, nacházejí polohy se zvýšenými obsahy síry, které jsou obecně doprovázeny nárůstem obsahu popela. Tyto části uhelných zásob jsou klasifikovány jako zásoby nebilanční a jsou v ložisku ponechávány nebo

jsou v závislosti na vývoji geologické struktury a technologickém postupu porubních front v dané lokalitě selektivně odtěžovány. Běžnému způsobu využití těchto uhelných zásob v energetice brání zvýšený obsah síry, který je legislativně limitován hodnotou měrné sirnatosti $S_m^r [\text{gS} \cdot \text{MJ}^{-1}]$ a výhřevností v sušině $Q_{d,i}^*$ dle platné vyhlášky MŽP č. 357/2002 Sb. Uhelná hmota o dostatečné výhřevnosti, příznivé popelnatosti tak nemůže být využívána pro spalovací proces a uvolňování tepelného obsahu pro nadměrnou produkci oxidů síry do spalín (kouřových plynů), což vede k nadměrnému znečišťování životního prostředí. Síra je obsažena v uhelné hmotě v různých formách, jako pyritická, síranová a organická. Tyto podíly jsou vyjadřovány jako síra celková v sušině $S^d [\%]$. V severočeských hnědých uhlích převažuje podíl síry pyritické (FeS_2 , krystalová forma – pyrit nebo markazit), která je jemně rozptýlena v základní uhelné hmotě a běžnými

úpravárenskými postupy se nedá odstranit. Jednou z mála možností snížení a odstranění síry jemně rozptýlené v uhelné hmotě je bakteriální loužení. Cílem řešení této etapy projektu byl petrografický výzkum uhelné hmoty s vysokým obsahem síry a její změny v průběhu bakteriálního loužení. Výběr vhodných bakteriálních kultur, stanovení základních technologických podmínek na průběh a účinnost desulfurizace uhelné hmoty, včetně změn základních technologických parametrů upraveného uhlí a změn ve složení znečišťujících látek (stopových prvků). Pro desulfurizaci upravenou uhelnou hmotu byl navržen a ověřen technologický způsob zpracování na legislativně vyhovující pevné palivo. Vzorek takto připraveného paliva bude ověřen měřenou spalovací zkouškou na stacionárním tepelném zařízení malého výkonu.

Odběr vzorku uhelné hmoty se zvýšeným obsahem síry

Pro provedení experimentálních prací byl zajištěn odběr vzorku uhelné hmoty se zvýšeným obsahem síry přímo od těžebního stroje. Vzorek byl odebrán na spodním uhelném řezu, přímo od rýpadla KU300 na dole ČSA v prostoru závěrečných svahů na horizontu +57 m B.p.v. Uhlenná 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 jsou vázané na jílovitější uhelné vrstvy (vrstvy bohatší popelem). Tam vytvářejí až tenké zelenošedé polohy. Zvětráváním těchto pyritem bohatých partií vznikají sírany. Rozklad disulfidů se v období vyšších srážek projevuje zejména zvýšenou kyselostí důlních vod. Místo odběru je vyznačeno na obr. 1 šipkou.



Obr. 1 - Přehledná mapová situace s místem odběru vzorku uhelné hmoty

Mikropetrologická charakteristika odebraného vzorku uhlí

Mikropetrografická analýza byla provedena v laboratořích Institutu geologického inženýrství VŠB - Technické univerzity v Ostravě. Všechny uhelné petrologické rozborby byly provedeny na mikroskopu NU 2 firmy Carl Zeiss Jena v olejové imerzi při podmínkách $n_D = 1,515$, $l = 546$ nm a teplotě 20 °C.

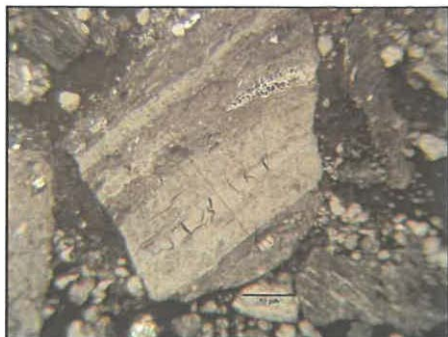
Vzorek lze obecně charakterizovat jako hnědé uhlí, které se nachází ve vyšším stadiu prouhelnění, ojedinělá zrna byla tvořena vitrinitem.

Planimetrickou analýzou byly stanoveny tyto macerálové podskupiny: podskupina telohuminitu, detrohuminitu a gelohuminitu. Upozornění: procentuální zastoupení jednotlivých macerálů je nutno brát pouze jako orientační, protože byla planimetrická analýza měřena na původním (neplaveném) vzorku. Vzhledem k vysokému zastoupení anorganické příměsi došlo ke zkreslení těchto hodnot.

Macerálová podskupina telohuminitu byla zastoupena textinitem a ulminitem (obr. 2). Textinit byl ojediněle mineralizován drobnými konkréciemi pyritu nebo jílovými minerály. Ulminit převažoval nad textinitem.



Obr. 2 - Zrno ulminitu



Obr. 3 - Textinit s gelinitem a desikačními trhlinami

Procentuální zastoupení této podskupiny bylo 35,6 % (včetně anorganické příměsi) a 59,0 % v přepočtu na čistou uhelnou hmotu.

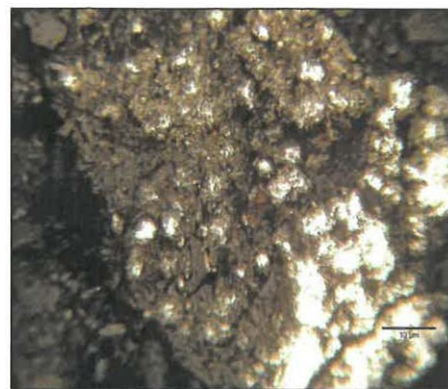
Macerály podskupiny detrohuminitu byly zastoupeny zhruba ve stejném poměru. Některá zrna obsahovala více attrinitu, jiná densinitu. Detrohuminit se často vyskytoval v zrnech, která byla tvořena jílovými minerály. Procentuální obsah byl 8,7 % (včetně anorganické příměsi) a 14,4 % v čisté uhelné hmotě.

Macerálová podskupina gelohuminitu byla tvořena macerály korpohuminitem a gelinitem. Některá zrna gelinitu byla porušena desikačními trhlinami (obr. 3).

Ojediněle se vyskytla zrna gelovitinitu. Procentuální zastoupení této podskupiny bylo 16,1 % (včetně anorganické příměsi) a 26,6 % v čisté uhelné hmotě.

Anorganická příměs byla v naprosté většině zastoupena jílovými minerály, které se vyskytovaly buď samostatně nebo byly součástí jednotlivých macerálů. Jejich celkový obsah byl 36,3 %.

Pyrit byl zastoupen 3,3 %. Často se vyskytoval v podobě framboidální, méně častý byl euhedrání (obr. 4). Tvořil samostatná zrna nebo mineralizoval uhelnou hmotu (textinit, gelinit). Často se také vyskytoval s jílovými minerály.



Obr. 4 - Framboidální pyrit

Metodika bakteriálního loužení a dosažené výsledky

K bakteriálnímu loužení byly použity 50 litrové air-lift bioreaktory, které byly upraveny podle výzkumů firmy Deutsche Montan Technologie GmbH, Essen. Do nich byly po jejich sterilizaci přivedeny vzorky uhlí a médium 9K bez FeSO_4 . Po hodinovém promíchávání a homogenizaci suspenze byly

do reaktoru přivedeny bakteriální kultury *Acidithiobacillus ferrooxidans* o objemu 5000 ml. Byla aplikována předem namnožená kultura *Acidithiobacillus ferrooxidans* dovezená z Mikrobiologického ústavu Brno. Koncentrace přiváděných bakterií, které se účastnily procesu bakteriální oxidace, byla 10^9 v 1 ml bakteriálního roztoku. Promíchávání suspenze a současně i provzdušnění bylo zajištěno pomocí napojení air-lift bioreaktoru na čerpadlo. Vzorky byly udržovány při pokojové teplotě, nebyly nijak zvláště vyhřívány, pH prostředí bylo měřeno

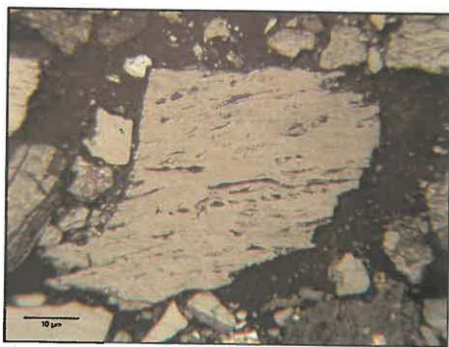
laboratorním pH metrem WTW pH 330 a bylo v průběhu celého pokusu, v trvání 28 dnů, udržováno na optimální hodnotě 1,8 – 2,2. K úpravě pH bylo použito 10 N H_2SO_4 = 5 mol.l⁻¹ H_2SO_4 . Vzorky byly k analýzám odebírány před a po loužení.

Výsledky bakteriálního loužení vzorku hnědého uhlí z lomu ČSA jsou uvedeny v tab. 1. Z těchto výsledků vyplývá, že po měsíci loužení je možné z uhlí odstranit cca 55 % celkové síry, 66 % pyritické síry a 55 % síranové síry. Odstranění organické formy síry představuje cca 38 %.

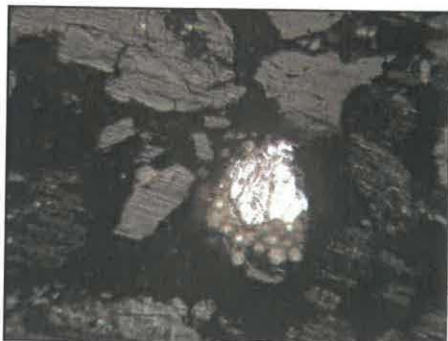
Tab. 1 - Výsledky bakteriálního loužení

Sírsky bakteriální loužení			
Síra a její formy	Před loužením	Po loužení	Stupeň desulfurizace
	[%]		
S _{celková}	3,57	1,63	54,34
S _{pyritická}	1,67	0,57	65,87
S _{organická}	1,21	0,75	38,02
S _{síranová}	0,69	0,31	55,07

U vzorku hnědého uhlí po bakteriálním loužení je macerálová podskupina telohuminitu zastoupena textinitem a ulminitem. Ulminit mírně převažuje. Některá zrna tvoří přechod mezi oběma macerály. Zrno textoulminitu je na obr. 5. Procentuální zastoupení této podskupiny bylo 39,4 % (včetně anorganické příměsi) a 60,8 % v čisté uhelné hmotě.



Obr. 5 - Zrno textoulminitu



Obr. 6 - Zbytky framboidálního pyritu po loužení

Podskupina detrohunitu byla zastoupena zhruba stejně attrinitem a denzinitem. Velmi často byly tyto macerály součástí zrn s anorganickou příměsí, především jílových minerálů. Procentuální zastoupení této podskupiny bylo 10,1 % (včetně anorganické příměsi) a 15,7 % v čisté uhelné hmotě.

Na macerálovém složení podskupiny gelohuminitu se podílel korpohuminit a gelinit. Některá zrna byla více gelifikována – přechod až do vitrinitu. Procentuální zastoupení této podskupiny bylo 15,2 % (včetně anorganické příměsi) a 25,5 % v čisté uhelné hmotě. Na macerály této podskupiny byl vázán výskyt liptinitových macerálů – především mikrosporinitu, méně kutinitu. Ojediněle bylo jejich nahloučení tak intenzivní, že byla určena jako liptit.

Anorganická příměs byla v naprosté většině zastoupena jílovými minerály, které tvořily samostatná zrna, případně mineralizovaly jednotlivé macerálové podskupiny. Jejich množství bylo 30,7 %. Z tohoto důvodu je vhodné brát výsledky planimetrické analýzy pouze jako orientační, protože tím došlo k jejich zkreslení. Poměrně hojně byl také zastoupen pyrit, převažovala framboidální forma (obr. 6). Některá zrna nesla projevy loužení. Celkové množství těchto zrn bylo asi 2,1 %.

Chemicko technologické charakteristiky neupravené a upravené uhelné hmoty

elementární rozbor obsahu stopových prvků
v rozsahu platné vyhlášky MŽP ČR č. 357/2002
Sb.

U odebraného vzorku byly stanoveny
kvalitativní parametry v rozsahu ZTR,

Tab. 2 - ZTR a elementární rozbor speciálně odebraného vzorku uhlí s vysokým obsahem síry před a po upravě vzorku biodegradací

označení vzorku	W ^a %	A ^d %	da ^d MJ/kg	Q _s ^d MJ/kg	Q _i ^d MJ/kg	S ^{da} %	C ^{da} %	H ^{da} %	N ^{da} %	O ^{da} %	S ^d %	H ^d %	CO ₂ ^a %
Vsázkové uhlí	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-
Vyloužené uhlí	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

Vysvětlivky:

W^a voda analytická

A^d popel v bezvodém stavu

Q_s^d spalné teplo v bezvodém stavu

Q_i^d výhřevnost v bezvodém stavu

H^d vodík v bezvodém stavu

S^d síra v bezvodém stavu

S^{da} síra v hořlavině

C^{da} uhlík v hořlavině

H^{da} vodík v hořlavině

N^{da} dusík v hořlavině

O^{da} kyslík v hořlavině

Tab. 3 - Obsahy stopových prvků v neupraveném a vylouženém uhelném vzorku

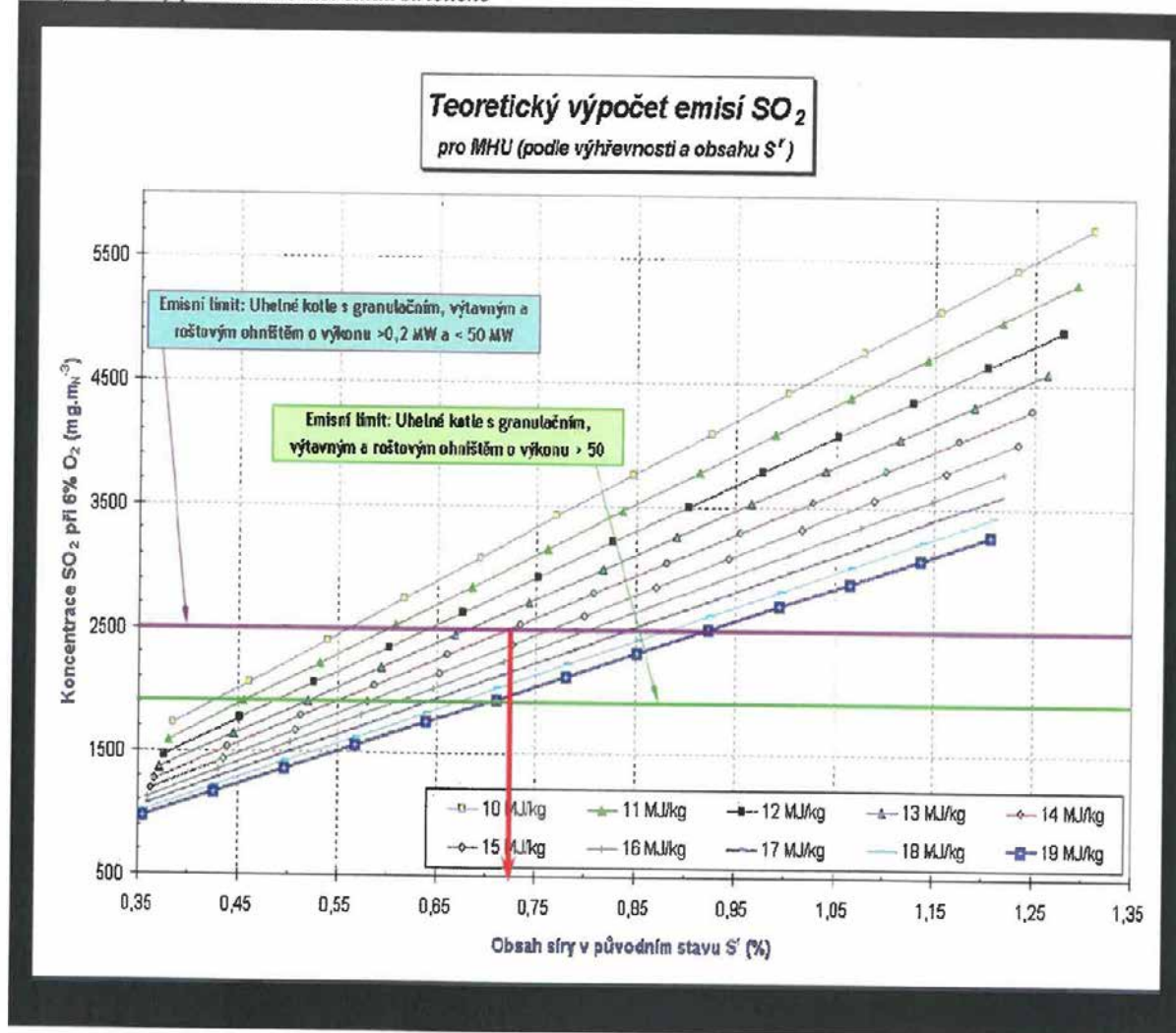
Prvek [mg . kg ⁻¹ sušiny]	vsázkové uhlí	vyloužené uhlí	Rozdíl obsahu stopových prvků
As	54 ± 8	7,4 ± 1,1	- 46,6
Pb	8,7 ± 1,7	13,9 ± 2,8	+ 5,2
Cd	0,141 ± 0,019	<0,1	mírný pokles
Cr celkový	53 ± 6	71 ± 8	+ 18
Cu	18,6 ± 3,8	20,5 ± 4,2	+ 1,9
Ni	21,5 ± 3,9	16,5 ± 3,0	-5,0
Hg	0,345 ± 0,025	0,253 ± 0,018	- 0,092
Zn	23,7 ± 2,3	12,8 ± 1,2	- 10,9
chlor	0,0036 ± 0,0004	224 ± 22	+ 223,9

Biodegradačními postupy (loužením) byl snížen obsah síry v surovině z původního obsahu S^d = 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⁻¹ sušiny klesá obsah na 7,4 mg . kg⁻¹. Na základě analytických stanovení a rozborů byly vypočteny potřebné údaje (S^r a Q_i^r) pro stanovení odhadu očekávané koncentrace SO₂ ve spalínách podle grafu teoretického výpočtu emisí. Pro výhřevnost Q_i^r = 20,65 MJ . kg⁻¹ a S^r = 1,43 % byla odhadnuta hodnota koncentrace SO₂ okolo 3750 mg . m⁻³. Maximální povolená hodnota 2500 mg . m⁻³ byla překročena o 1250 mg . m⁻³, což je o 50%. Aby bylo dosaženo požadované hodnoty, je nutno snížit původní hodnotu minimálně o 1250 mg . m⁻³, tj. o 33,3 %. Je proto nutné zajistit účinnost odsířování na úrovni vyšší než 33,3 %. Jako optimální se jeví hodnota 40 %. Jeden kg uhlí při vlhkosti 11,87% obsahuje 1,43 % síry, což je 14,3 g síry. Na úplné odsíření by bylo teoreticky potřeba 25,4 g CaO.

Při použití vápenného hydrátu je nutno vzít v úvahu, že hydrát obsahuje méně než 100 % CaO (informativně od 58 do 72 %). Proto je nutné při použití vápenného hydrátu zvýšit použité množství odsířovacího činidla s ohledem na obsah CaO.

Na základě výše uvedených informací bylo na 1 kg bakteriálním loužením upraveného uhlí použito přídatku 60 g vápenného hydrátu. Zkušebně byla ověřována peletizace směsi upraveného uhlí s přídatkem vápenného hydrátu. Uhlí bylo jemné a s poměrně nízkým obsahem vody - okolo 12 %. Po promíchání peletizační směsi bylo provedeno zkušební lisování pelet. Pro zkoušku byla použita krátká raznice o průměru otvorů 10 mm. Vystupující pelety neměly potřebnou mechanickou pevnost, bylo je možné snadno příčně zlomit. Postupně došlo k ohřívání pelet a odlamování značně krátkých kousků pelet. Příčinou tohoto stavu byla celkově nízká vlhkost zpracovávané směsi. Dalšími testy byla ověřována optimální vlhkost peletizační směsi. Celková vlhkost lisovací směsi byla stanovena na 33,8 %.

Graf 1 - použitý pro odhad emisí oxidu siřičitého



Na 5 kg uhlí o původní vlhkosti 0,12 % bylo přidáno 0,3 kg vápenného hydrátu a 1,8 kg vody. Lisování pelet z této směsi probíhalo klidně, ani v tomto případě nedocházelo k přílišnému ohřevu materiálu v lisovacím prostoru. Vystupující pelety měly vyhovující mechanické

vlastnosti, byly pevné, lesklé. Tato varianta se jevila jako nejlepší a byla použita pro zpracování zbývajících objemu materiálu. Vzhled pelet získaných ze směsi připravené dle varianty 4 je patrný z následujícího obr. 7.



Obr. 7 - Pelety z mosteckého uhlí upraveného bakteriálním loužením

Tab. 4 - Složení palivové lisovací směsi podle receptury č. 4

Hmotnostní složení optimální lisovací směsi, bezvodý stav	
složka směsi	hmotnostní podíl [%]
biodegradací upravená uhelná hmota	70,4
aditivační činidlo - CaO	4,3
technologická voda	25,3
celkem	100,0

Podle optimalizované receptury bylo nalisováno celkem cca 50 kg pelet nutných pro provedení standardní měřené spalovací zkoušky. Bezprostředně po vylisování byly pelety rozprostřeny do slabé vrstvy a sušeny při laboratorní teplotě, aby došlo k jejich ochlazení a ustálení rovnováhy vlhkosti v peletách s okolním prostředím. Pelety vykazují dobré mechanické vlastnosti, jsou lesklé, tvrdé a nevykazují tendenci k samovolnému rozpadání. Kvalitativní charakteristika pelet, tj. základní technologický rozbor (ZTR) a elementární rozbor z bakteriálně vylouženého, desulfurizovaného uhlí je v tab. 5 a 6.

Tab. 5 – Základní technologický rozbor pelet z bakteriálně vylouženého uhlí

označení vzorku	W ^a %	W _t ^r %	A ^r %	A ^d %	Q _s ^d MJ/kg	Q _s ^{daf} MJ/kg	Q _i ^r MJ/kg	Q _i ^d MJ/kg	Q _i ^{daf} MJ/kg
pelety	9,73	9,73	18,37	20,35	22,63	28,41	19,35	21,70	27,25

Tab. 6 – Elementární rozbor pelet z bakteriálně vylouženého uhlí

označení vzorku	C ^{daf} %	H ^{daf} %	N ^{daf} %	O ^{daf} %	S ^{daf} %	S ^d %	S _A ^d %	CO ₂ ^a %	CaO celkové %	CaO volné %
pelety	68,73	5,31	0,94	23,12	1,90	1,51	3,43	<0,01	24,21	2,19

Závěr

Mikropetrografické posouzení vzorku hnědého uhlí vyššího stupně prouhelnění s vyšším obsahem síry, odebraného z nebilanční polohy uhelné sloje lokalizované v závěrném svahu lomu potvrzuje, že macerátové uhelné skupiny jsou mineralizovány rozptýlenými zrny pyritu. Pyritová mineralizace postihuje i anorganickou příměs uhelné hmoty. Ke snížení obsahu síry v uhlí bylo použito bakteriologického loužení kulturou *acidithiobacillus ferrooxidans* v koncentraci bakterií 10⁹ . ml⁻¹. Po měsíci loužení došlo k poklesu všech forem síry, z celkových, původních 3,57 % S^d vsázkového uhlí na 1,63 % S^d, což představuje pokles o 54,34 %. Vyloužená uhelná hmota byla přepracována do pelet s přídatkem odsiřovacího aditiva. Výsledná výhřevnost pelet dosáhla hodnoty Q_i^d = 21,70 MJ . kg⁻¹ při měrné sirnatosti S_m^r = 0,704 g . MJ⁻¹. Dílčí výsledky výzkumu potvrzují, že vhodnými technicko technologickými postupy a jejich kombinací lze nebilanční uhelnou hmotu s vysokým obsahem síry přepracovat na pevné palivo, které splňuje legislativní požadavky kladené na pevná paliva a

využívat ho v malých a středních stacionárních tepelných spotřebičích. Předmětem řešení této etapy nebyly ekonomické aspekty a ekonomická efektivnost technologických procesů přepracování nebilančních zásob uhlí.

Poděkování MŠMT ČR

Tento výzkum je prováděn v rámci řešení projektu Centrum výzkumu 1M06007 „Centrum výzkumu integrovaného systému využití vedlejších produktů z těžby, úpravy a zpracování energetických surovin“ a díky finanční podpoře MŠMT ČR.

Literatura:

- [1] Fečko, P., Čablík, V., Ovčáří, P., Janáková, I.: *Bacterial Desulphurization of Brown Coal from Mine Družba. Fuel, Energy and Environment*, 27.-29. 5. 2008, MERC, KARAJ, Iran
- [2] Fečko, P., Kušnierová, M., Šafářová, M., Čablík V., Pečtová, I.: *Bacterial desulphurization of brown coal. Technical Proceedings of the 2007 Nanotechnology Conference*, Volume 4.,