

Vliv přidavku biomasy na kvalitu produktů pyrolýzy hnědého uhlí

Jaroslav Kusý, Ing. Lukáš Anděl, Ing. Marcela Šafářová, Ph.D., RNDr. Ing. Josef Valeš

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

Přijato: 13. 2. 2012, recenzováno: 22. a 30. 3. 2012

Abstrakt

V rámci řešení grantového projektu GA 105/09/1554 „Konverze českých hnědých uhlí s látkami bohatými na vodík jako postup získávání kapalných a plyných uhlovodíků“ byla provedena série pyrolýzních testů se vzorky s různým poměrem hnědého uhlí a biomasy z dřevních pilin. Cílem práce bylo sledovat vliv podílu biomasy na kvalitu pyrolýzních produktů – kapalně organické fáze, pyrolýzní vody, pevného produktu pyrolýzy a plyných produktů. Celkem bylo zpracováno 11 vzorků s různým poměrem hnědého uhlí a biomasy. Vzorky byly upraveny do analytického stavu pro rozbor vstupních parametrů a též zrnitostně upraveny pro lisování v laboratorním peletizačním lisu. Vylisované směsi byly následně kopyrolýzovány za stejných podmínek, tj. v rozmezí teplot 25 °C až 650 °C. V průběhu testů byly odebírány vzorky pyrolýzních plynů, které byly analyzovány metodou plynové chromatografie. Byla též provedena hmotnostní bilance jednotlivých produktů pyrolýzy, tj. vzniklého polokoku, dehtu, vody a plynu. V práci jsou uvedeny průměrné výsledky bilancí jednotlivých testů a jsou vzájemně porovnány. Vzniklý produkt – dehet – byl odebrán pro následné testy v hydrogenačním reaktoru, což je náplní dalších etap projektu.

Influence of added biomass on quality of brown coal pyrolysis products

Within the research project No. 105/09/1554 “Conversion of Bohemian brown coal with hydrogen rich matters as a liquid and gaseous hydrocarbon obtaining process” funded by the Czech Science Foundation, different sawdust/brown coal ratios were tested during a set of pyrolysis experiments. The objective of the study was to assess the influence of added biomass on the quality of pyrolysis products – liquid organic phase, pyrolysis water, solid pyrolysis products, and gaseous pyrolysis products. In total, 11 blends with different brown coal/biomass ratio were tested. At first, blends were analysed to determine input parameters and their grain size was adapted to the treatment in the laboratory pellet press. The produced pellets were co-pyrolysed under constant conditions, i.e. temperatures ranging from 25 °C to 650 °C. During pyrolysis tests, pyrolysis gases were sampled and analyzed using gas chromatography. Moreover, mass distribution of pyrolysis products was quantified regarding produced semicoke, tar, water, and gas. Average results of mass distributions from different tests are presented and compared. In further phases of the research project, samples of the produced tar will be tested in a hydrogenation reactor.

Wirkung der Biomassezugabe auf die Qualität von Produkten der Braunkohlepyrolyse

Im Rahmen der Lösung des Zuschussprojektes GA 105/09/1554 „Konversion der böhmischen Braunkohlen mit den an Wasserstoff reichen Stoffen als das Verfahren für die Gewinnung von flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen“ wurde eine Serie von Pyrolyseprüfungen mit Proben mit verschiedenem Verhältnis der Braunkohle und Biomasse aus Holzspänen durchgeführt. Das Ziel der Arbeit war das Einfluss des Biomasseanteils auf die Qualität von Pyrolyseprodukten – der flüssigen organischen Phase, des Pyrolysewassers, des festen Pyrolyseproduktes sowie gasförmigen Produkten zu verfolgen. Insgesamt wurden 11 Proben mit verschiedenem Verhältnis der Braunkohle und der Biomasse bearbeitet. Die Proben wurden in analytischen Zustand für Analysen von Eingangsparametern aufbereitet sowie auch für das Pressen in einer Laborpresse für Pelletisierung körnigkeitshalber aufbereitet. Die gepressten Gemische wurden anschließend kopyrolysiert, unter den gleichen Bedingungen, d.h. im Temperaturbereich von 25 °C bis 650 °C. Im Laufe der Durchführung der Tests wurden Proben von Pyrolysegasen entnommen, die durch das Verfahren der Gaschromatografie analysiert wurden. Auch wurde die Massenbilanz von einzelnen Pyrolyseprodukten, d.h. dem entstandenen Grudekoks, Teer, Wasser und Gas vorgenommen. In der Arbeit werden durchschnittliche Ergebnisse von Bilanzen der einzelnen Tests angegeben und untereinander verglichen. Das entstandene Produkt – der Teer, wurde für anschließende Tests in einem Hydrierreaktor entnommen, was der Inhalt weiterer Projektetappen ist.

Klíčová slova: hnědé uhlí, biomasa, dehet, pyrolýza.

Keywords: brown coal, biomass, tar, pyrolysis.

1 Úvod

Pyrolýza pevných uhlíkatých materiálů probíhá bez přístupu vzduchu v rozmezí teplot 600 až 900 °C. Při tomto procesu vznikají různé pyrolýzní produkty [1]. Nejvýznamnějším je polokoks, který může po aktivaci sloužit díky rozvinutému systému pórů jako adsorbent nebo jako palivo. Je-li polokoks aktivován chemicky či fyzikálně, může být využit pro různé účely při ochraně životního prostředí, a to např. pro čištění odpadních vod, pro separaci permanentních plynů, případně záchyt

oxidu uhličitého [2,3,4,5]. Charakteristickými vlastnostmi polokoku jsou objem a velikost jejich pórů a specifický povrch [6]. Dalšími produkty pyrolýzy jsou plyn a kapalně organické produkty, které se skládají z pyrogenetické vody a dehtu [1]. Dehet je významným zdrojem organických látek a po úpravě jej lze použít jako výchozí surovinu pro výrobu velké části produktů, které jsou vyráběny z ropy [11].

Jednou z možností, jak ovlivnit výtěžky pyrolýzy, je kvalitativní změna složení pyrolyzované směsi. Změna složení směsi

Tab. 1: Stanovení výtěžku dehtu, vody, plynu a koksového zbytku při nízkoteplotní destilaci.

Označení vzorku	T_{sk}^d (%)	d_{sk}^d (%)	W_{sk}^d (%)	G_{sk}^d (%)
HU	17,98	64,76	8,8	8,46
BP	29,24	30,09	26,37	14,30

může ovlivnit vlastnosti polokoksu, ale především může ovlivnit kvantitativní výtěžky jednotlivých produktů pyrolýzy – plynu a kapalné organické fáze – a jejich chemické složení. Pyrolýzní směs může být změněna přidávkou materiálu bohatého na organicky vázaný uhlík a vodík, a to buď z odpadů nebo různých druhů materiálu získaného z obnovitelných zdrojů, převážně biomasy. V této práci v rámci výzkumného projektu, byly v předchozích etapách vytipovány materiály, použitelné pro kopyrolýzu, tj. hnědé uhlí a různé typy biomasy. V případě tohoto příspěvku se jedná o dřevní hmotu - piliny z různých druhů dřevin (z jehličnatých i listnatých stromů).

2 Vstupní materiál – vsázkové hnědé uhlí a piliny

V rámci předchozích etap výzkumného projektu byly na základě vyhodnocení testů vytipovány dva vhodné materiály pro kopyrolýzu. Jedná se o hnědé uhlí těžené v dole ČSA a dřevní hmotu – směs jemných pilin z různých druhů dřevin používaných v pile Mariánské Radčice.

2.1 Vzorky vstupního materiálu a jejich charakteristika

Vzorek hnědého uhlí z dolu ČSA o hmotnosti 100 kg byl odebrán jako běžně těžené uhlí z pasového dopravníku automatickým odběrovým zařízením. Takto získaný vzorek byl kvartován na výstupní vzorek o hmotnosti 6 kg. Tento vzorek byl vysušen při 40 °C do konstantní hmotnosti a zrnitostně upraven drcením na zrno 1 až 5 mm.

Vzorek dřevní hmoty – pilin z různých druhů dřevin – byl odebrán jako odpadní produkt na pile v Mariánských Radčicích v množství cca 50 kg. Vzorek byl kvartováním zmenšen na cca 5 kg. Takto získaný vzorek byl vysušen při 40 °C do konstantní hmotnosti a zrnitostně upraven na velikost částic 1 až 5 mm.

Z obou typů vstupních materiálů byly připraveny analytické vzorky, u kterých byly v laboratoři analyzovány základní technologické parametry (voda, popel, prchavá hořlavina a elementární složení) a parametry, jejichž distribuce byla sledována v rámci prováděných kopyrolýzních testů (obsah arzenu, rtuti a chloru). Rtuť, arzen a chlor jsou co do svého obsahu v hnědém uhlí či biomase, a svým účinkem na člověka a životní prostředí, rizikové. Jedním z cílů této práce bylo sledování jejich distribuce ve všech produktech pyrolýzního procesu.

Bylo připraveno celkem jedenáct vzorků s různým poměrem hnědého uhlí (HU) a dřevní hmoty (biomasa-piliny; zkratka BP) od čistého uhlí až po čistou dřevní hmotu vždy po 10% změně hmotnostního poměru obou složek. Takto smíchané materiály byly homogenizovány a peletizovány v peletizačním lisu Kahl 14-175 s použitím raznice o průměru 6 mm. Připravené vzorky peletizovaných směsí byly následně pyrolýzovány na laboratorní pyrolýzní jednotce.



Obr. 1: Laboratorní pyrolýzní zařízení s možností odběru plyných vzorků.

V tabulce č. 1 jsou uvedeny výsledky stanovení výtěžku dehtu, vody, plynu a koksového zbytku při nízkoteplotní destilaci vstupních surovin (tedy surovin před peletizací), popsané v normě [9]. Tato zkouška je ve své podstatě pyrolýzní zkouškou za definovaných podmínek a slouží k odhadu výtěžků jednotlivých složek v následných laboratorních pyrolýzních experimentech. Tabulka č. 2 popisuje sledované základní vlastnosti vstupního materiálu před jeho finální úpravou vysušením, drcením a peletizací.

Na základě analýz, popsaných v tabulkách č. 1 a 2, lze konstatovat, že oba materiály se ve svém složení a charakteristikách výrazně odlišují. Oba materiály obsahují vodu v rozmezí 23 až 30 % hm. a mají velmi podobný obsah chloru, odpovídající relativně nízkým hodnotám uváděným v literatuře [7,8]. Naproti tomu obsah popela a prchavé hořlaviny se liší výrazně, přičemž prchavá hořlavina tvoří více než 80 % hm. dřevní hmoty oproti 40 % hm. u hnědého uhlí. Elementární analýza vykazuje vyšší hodnoty obsahu kyslíkatých látek v dřevní hmotě, v níž je naopak nižší obsah dusíku a síry nežli v uhlí. Obsah vodíku

Tab. 2: Základní parametry testovaných materiálů před úpravou vysušením a drcením.

		HU	BP
W^a	% hm.	23,25	29,38
A^d	% hm.	3,36	0,74
S_t^d	% hm.	1,35	0,17
C^d	% hm.	72,90	48,44
H^d	% hm.	5,64	6,37
N^d	% hm.	0,95	0,07
O^{d*}	% hm.	15,80	44,21
V^d	% hm.	45,98	83,84
Q_i^d	MJ/kg	30,09	19,58
As	mg/kg	164,00	0,08
Hg	mg/kg	1,120	0,003
Cl	mg/kg	12,04	11,27

* hodnota získaná dopočtem

je srovnatelný u obou materiálů. U sledovaných stopových prvků – As a Hg – se projevuje jejich výrazně vyšší obsah v uhlí.

Vstupní materiály pro pyrolýzu, tj. peletizované směsi hnědého uhlí a dřevní hmoty, byly analyzovány na sledované parametry. Výsledky těchto zkoušek jsou uvedeny v tabulce č. 3.

3 Pyrolýzní zkoušky

Pyrolýzní zkouška byla provedena v laboratorním pyrolýzním zařízení [1] s objemem retorty 2 500 ml. Všechny peletizované vzorky byly připraveny vždy o hmotnosti 1 000 g. Vzorky byly kopyrolýzovány v laboratorní pyrolýzní jednotce, zobrazené na

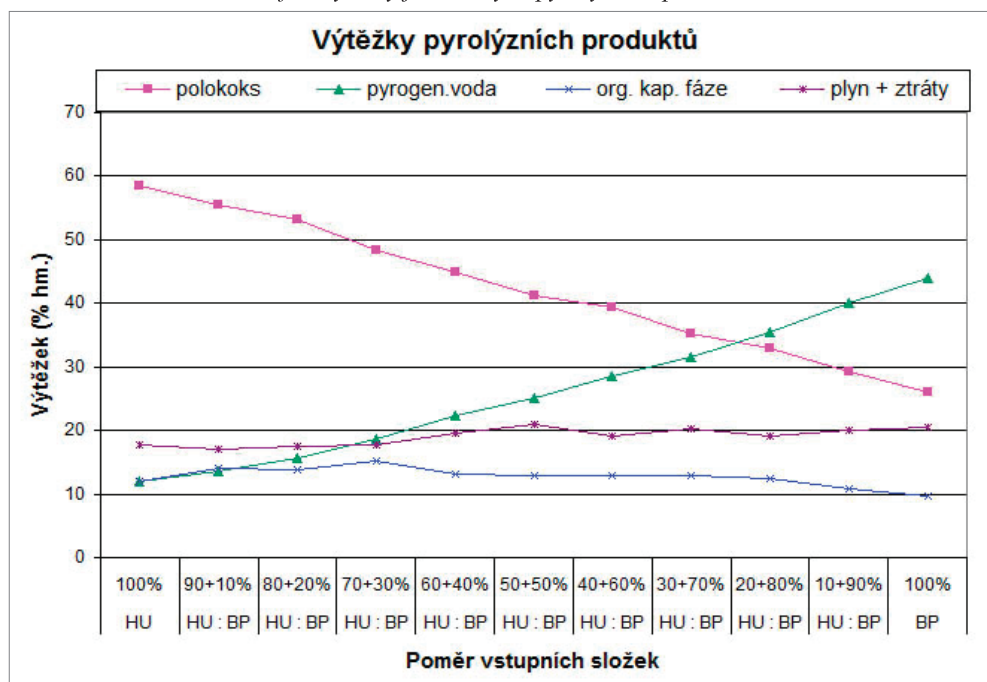
Tab. 3: Parametry peletizovaných směsí hnědého uhlí a biomasy.

		HU	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	BP
		100%	90+10%	80+20%	70+30%	60+40%	50+50%	40+60%	30+70%	20+80%	10+90%	100%
W^a	% hm.	3,85	2,96	3,64	4,04	3,75	4,15	4,46	4,43	4,62	5,15	5,60
A^d	% hm.	3,44	3,32	2,91	2,47	2,30	1,89	1,67	1,59	1,32	0,98	0,39
S_t^d	% hm.	1,66	1,50	1,16	1,34	0,92	0,68	0,43	0,48	0,21	0,17	0,17
C^d	% hm.	73,00	67,35	69,30	64,30	61,80	61,27	58,45	57,05	55,12	51,71	49,77
H^d	% hm.	5,82	6,17	5,95	65,93	6,04	6,33	6,16	6,43	6,32	6,68	6,57
N^d	% hm.	0,98	0,84	0,85	5,73	0,58	0,50	0,39	0,34	0,27	0,13	0,03
O^d	% hm.	14,95	20,82	19,83	25,63	28,37	29,33	32,90	34,14	36,77	40,33	43,07
V^d	% hm.	46,49	51,03	52,38	57,85	61,90	65,43	69,09	71,66	75,48	80,23	84,16
Q_i^d	[MJ/kg]	29,28	28,06	27,25	25,67	25,10	23,95	23,06	22,08	21,17	19,93	18,98
As	[mg/kg]	168	159	146	139	122	82	75	58	31,5	15,9	0,161
Hg	[mg/kg]	1,150	0,910	1,000	1,660	0,860	0,670	0,510	0,344	0,560	0,161	0,003
Cl	[mg/kg]	12,08	11,98	11,67	12,52	12,01	12,27	13,29	10,94	10,65	10,32	10,01

Tab. 4: Hmotnostní bilance produktů směsí hnědého uhlí a dřevní hmoty.

		HU	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	BP
		100%	90+10%	80+20%	70+30%	60+40%	50+50%	40+60%	30+70%	20+80%	10+90%	100%
Polokoks	% hm.	58,51	55,43	53,22	48,41	44,89	41,14	39,41	35,28	32,92	29,28	25,92
Pyrogen. voda	% hm.	11,88	13,65	15,62	18,63	22,37	25,08	28,54	31,56	35,41	40,01	43,9
Org. kap. fáze	% hm.	11,96	13,97	13,74	15,24	13,12	12,91	12,89	12,88	12,5	10,72	9,75
Plyn + ztráty	% hm.	17,65	16,95	17,42	17,72	19,62	20,87	19,16	20,28	19,17	19,99	20,43

Graf 1: Výtěžky jednotlivých pyrolýzních produktů.



Tab. 5: Výsledky rozborů plynných produktů kopyrolýzy metodou GC-TCD.

		HU	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	BP
		100%	90+10%	80+20%	70+30%	60+40%	50+50%	40+60%	30+70%	20+80%	10+90%	100%
Vodík	% obj.	28,09	29,54	22,84	28,17	24,91	24,53	22,13	25,59	18,53	21,19	17,57
Kyslík	% obj.	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Dusík	% obj.	1,22	0,79	0,83	0,99	1,32	1,45	1,53	1,18	1,86	0,68	1,36
Methan	% obj.	37,58	36,4	37,71	36,44	37,46	36	37,93	36,84	36,73	37,12	37,35
Oxid uhelnatý	% obj.	8,72	7,01	10,29	8,26	10,22	11,03	14,06	15,35	18,15	23,97	26,13
Oxid uhličitý	% obj.	14,77	15,4	12,81	16,59	15,88	17,24	15,84	14,63	15,07	14,16	14,83
Uhlovodíky	% obj.	9,61	10,85	15,51	9,54	10,2	9,74	8,5	6,4	9,65	2,87	2,75

Tab. 6: Výsledky rozborů pyrogenetické vody.

		HU	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	BP
		100%	90+10%	80+20%	70+30%	60+40%	50+50%	40+60%	30+70%	20+80%	10+90%	100%
pH		8,49	5,07	4,76	4,19	3,74	3,51	3,15	2,86	2,78	2,67	2,55
As	mg/l	2,21	2,18	1,81	1,73	1,14	1,04	1,05	0,81	0,64	0,42	0,366
Hg	mg/l	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
CHSK _{Cr}	mg/l	86800	124600	155500	216000	310000	349000	373000	395500	467000	934000	449500
Sulfidy	mg/l	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
Fenol. index	mg/l	5200	6240	4670	3090	4770	3810	3670	2020	3200	1380	1410
Chlor celk.	mg/l	1,12	1,36	1,06	0,96	1,15	1,06	1,16	1,22	1,28	1,1	3,94
BSK ₅	mg/l	18600	33450	48450	58550	86550	95550	117000	182000	200000	200000	271300
Humínové l.	mg/l	46580	44370	39100	37960	41310	40970	44200	46750	45764	45883	47600

obrázku č. 1. Pyrolýzní testování probíhalo vždy za shodných procesních podmínek: počáteční teplota 25 °C, nárůst teploty 6 °C.min⁻¹ až do konečné teploty 650 °C, kde byla teplota udržována po dobu 60 minut. Poté byl vzorek samovolně zchlazen na laboratorní teplotu 25 °C. V průběhu pyrolýzy byl prováděn odběr plynných produktů po dosažení vnitřní teploty retorty 510 °C. Plynné produkty byly poté analyzovány metodou plynové chromatografie s tepelněvodivostním detektorem. V průběhu experimentů byly sledovány jednotlivé výtěžky pyrolýzních produktů, tj. plynu, organické kapalné fáze, pyrogenetické vody a polokoksu. Všechny výsledky jsou uvedeny v kapitole 3.1 této práce.

3.1 Bilance produktů pyrolýzních zkoušek

V tabulce č. 4 jsou uvedeny hmotnostní bilance provedených pyrolýzních testů pro jednotlivé směsi v hmotnostních procentech. Bilance produktů jsou vztaženy na původní množství použitého vstupního materiálu. Poslední položkou tabulky je plyn + ztráty, které jsou vypočteny jako rozdíl součtu ostatních komponent od 100 %. Tato položka je z větší části tvořena plynem, ztráty způsobené ulpěním vzniklého dehtu na stěnách aparatury a vlivem manipulace se vzorkem nejsou na základě extrakce aparatury hexanem a následného odpaření rozpouštědla na vakuové odparce vyšší než 1 % z celkového množství plyn + ztráty. Graf č. 1 znázorňuje závislost výtěžku jednotlivých produktů pyrolýzy na složení pyrolýzované směsi.

Z bilancí v tabulce č. 4 a grafu č. 1 je patrné, že pyrolýzou hnědého uhlí vzniká téměř 60 % hm. pevného zbytku

– polokoksu. S rostoucím podílem dřevní hmoty ve vstupní směsi klesá podíl pevného zbytku po pyrolýze až k 26 % hm. u čisté dřevní hmoty.

Dřevní hmota naproti tomu uvolňuje při procesu pyrolýzy větší množství pyrogenetické vody (43 % hm.), která vzniká rozkladem organických látek obsažených v původním materiálu. Při zvýšeném podílu uhlí ve vstupní surovině klesá výtěžek pyrogenetické vody až k 12 % hm. u čisté uhelné hmoty.

Množství plynu (se započítanými ztrátami) je ve všech případech velmi podobné a pohybuje se mezi 17 až 20 % hm.

Výtěžky kapalné organické fáze jsou ve všech případech ve směsi uhlí a dřevní hmoty vyšší, nežli je tomu v případě čistých surovin, kdy tento výtěžek tvoří přibližně 10 % hm. u čisté dřevní hmoty a 12 % hm. u čisté uhelné hmoty. Nejvýraznější nárůst výtěžnosti se pohybuje kolem poměru 70 % HU a 30 % BP, kde hodnota přesahuje 15 % hm.

Na základě bilancí pyrolýzních produktů z provedených kopyrolýzních testů lze konstatovat, že výtěžnost jednotlivých produktů pyrolýzy lze ovlivnit vzájemným poměrem vstupních surovin v pyrolýzní směsi.

3.2 Výsledky rozborů plynných složek

V tabulce č. 5 jsou uvedeny výsledky rozborů plynných produktů kopyrolýzy ze všech laboratorních pyrolýzních zkoušek. Všechny vzorky byly odebrány za stejných podmínek, tj. po do-

sažení teploty pyrolýzy 510 °C. Odběr byl proveden do anti-difuzního vaku [10]. Vzorky byly poté analyzovány na plynovém chromatografu GC 82 TT Labio Praha s dvojítm tepelněvodivostním detektorem (TCD) vybaveným pozlacenými wolframovými vlákny. K analýzám byly použity dvě kolony: A – náplňová kolona s molekulovým sítím 5A pro stanovení vodíku, kyslíku, dusíku, methanu a oxidu uhelnatého a B – náplňová kolona s Porapakem Q pro stanovení oxidu uhličitého a uhlovodíků. Všechny výsledky jsou uvedeny v objemových procentech. Uhlovodíky jsou uvedeny jako suma.

3.3 Výsledky rozborů pyrogenetické vody

Pyrogenetická voda vzniká rozkladem kyslíkatých organických látek při vyšších teplotách pyrolýzy a jedná se tedy o produkt pyrolýzy. Tato voda obsahuje velké množství polárních organických látek, mezi nimiž převažují fenoly. V tabulce č. 6 jsou uvedeny výsledky rozborů pyrogenetické vody. Analyzovány byly parametry sledované v rámci studie bilance stopových prvků (As, Hg, Cl) a zejména parametry důležité pro další možné zpracování pyrogenetické vody, popř. pro její čištění (pH, CHSK_{Cr} , BSK_5 , fenolový index, obsah huminových látek).

Z výsledků rozborů je patrné, že vysoký obsah organických látek v pyrogenetické vodě představuje potencionální

technologický problém při odstraňování znečištění z takto vzniklé vody. Naproti tomu, sledované rizikové stopové prvky (As, Hg a Cl), nejsou s výjimkou arsenu ve vodě zastoupeny ve vysokých koncentracích.

3.4 Výsledky rozborů kapalně organické fáze

V průběhu kopyrolýzních testů byla odebírána vzniklá kapalná organická fáze. Tento materiál bude v následujících etapách sloužit k hydrogenačním experimentům. V průběhu experimentů bude též stanoveno kvalitativní a kvantitativní složení organické kapalně organické fáze před a po hydrogenačním procesu. V této fázi výzkumného úkolu byly porovnány pouze základní parametry vstupního materiálu a produktů kopyrolýzních zkoušek. Výsledky těchto zkoušek jsou uvedeny v tabulce č. 7.

Z výsledků uvedených v tabulce č. 7 vyplývá, že zastoupení sledovaných rizikových prvků (As, Hg a Cl) je v organické kapalně organické fázi relativně vysoké.

3.5 Výsledky rozborů polokoksu

Polokoks je jedním z nejvýznamnějších produktů pyrolýzy. V tabulce č. 8 jsou uvedeny výsledky rozborů pevného uhlíkatého

Tab. 7: Výsledky rozborů kapalně organické fáze.

		HU	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	BP
		100%	90+10%	80+20%	70+30%	60+40%	50+50%	40+60%	30+70%	20+80%	10+90%	100%
As	mg/kg	22,5	38,7	39,8	28,6	26,1	20	18,3	14,4	10,8	7,2	0,78
Hg	mg/kg	0,64	1,72	0,95	1,59	1,05	0,502	0,61	0,35	0,181	0,071	0,011
S_i^d	% hm.	0,95	0,93	0,53	0,71	0,54	0,59	0,19	0,27	0,14	<0,01	0,23
C^d	% hm.	78,90	75,89	73,62	66,34	70,53	70,59	68,48	67,72	64,69	62,00	61,30
H^d	% hm.	7,77	8,00	7,87	7,46	7,47	7,95	7,80	7,56	7,37	6,69	7,03
N^d	% hm.	0,58	0,47	0,48	0,40	0,40	0,27	0,30	0,31	0,25	0,23	0,13
O^d	% hm.	11,80	14,71	17,50	25,09	21,06	20,60	23,21	24,10	27,55	31,08	31,31
Cl	mg/kg	4,51	7,29	7,13	6,81	4,08	6,59	2,45	3,2	3,07	4,85	3,22
A^d	% hm.	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Tab. 8: Výsledky rozborů pevného uhlíkatého zbytku po pyrolýze – polokoksu.

		HU	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	HU : BP	BP
		100%	90+10%	80+20%	70+30%	60+40%	50+50%	40+60%	30+70%	20+80%	10+90%	100%
W^a	% hm.	0,08	0,22	<0,01	<0,01	1,37	1,31	1,36	1,25	1,41	1,53	1,28
A^d	% hm.	5,74	5,59	5,30	4,98	5,40	4,27	4,15	4,42	4,04	3,47	1,84
S_i^d	% hm.	1,46	1,55	1,17	1,46	1,15	1,07	0,92	0,81	0,54	0,37	0,08
C^d	% hm.	87,93	88,18	87,67	88,20	88,12	89,68	89,97	90,00	90,69	91,87	94,00
H^d	% hm.	2,14	2,11	2,14	2,14	2,21	2,16	2,13	2,10	2,09	2,05	2,09
N^d	% hm.	1,11	1,05	1,03	0,93	0,85	0,77	0,69	0,58	0,51	0,34	0,12
O^d	% hm.	1,62	1,53	2,68	2,29	2,27	2,05	2,14	2,09	2,13	1,90	1,87
V^d	% hm.	4,99	4,78	4,35	3,91	5,26	5,47	4,97	5,18	5,49	4,21	4,57
Q_i^d	MJ/kg	32,48	32,51	32,57	32,60	33,07	33,42	33,61	35,34	33,83	34,43	34,40
As	mg/kg	230	220	240	230	192	174	145	113	50	37,7	1,14
Hg	mg/kg	0,003	0,004	0,003	0,004	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002	0,003	0,007
Cl	mg/kg	11,91	14,10	16,05	22,65	24,41	27,01	31,98	28,59	22,09	18,60	12,71

Tab. 9: Podíl arsenu ve vstupním materiálu a v jednotlivých produktech pyrolýzy.

		HU	HU:BP	HU:BP	HU:BP	HU:BP	HU:BP	HU:BP	HU:BP	HU:BP	HU:BP	BP
		100%	90+10%	80+20%	70+30%	60+40%	50+50%	40+60%	30+70%	20+80%	10+90%	100%
Vstupní materiál	%	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Polokoks	%	80,10	76,70	87,48	80,10	70,65	87,30	76,19	68,74	52,25	69,42	64,24
Voda	%	0,16	0,19	0,19	0,23	0,21	0,32	0,40	0,44	0,72	1,06	34,93
Organická fáze	%	1,60	3,40	3,75	3,14	2,81	3,15	3,15	3,20	4,29	4,85	16,53
Plyn - dopočet	%	18,14	19,72	8,58	16,53	26,34	9,24	20,26	27,63	42,74	24,66	0,00

Tab. 10: Podíl rtuti ve vstupním materiálu a v jednotlivých produktech pyrolýzy.

		HU	HU:BP	HU:BP	HU:BP	HU:BP	HU:BP	HU:BP	HU:BP	HU:BP	HU:BP	BP
		100%	90+10%	80+20%	70+30%	60+40%	50+50%	40+60%	30+70%	20+80%	10+90%	100%
Vstupní materiál	%	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Polokoks	%	0,13	0,24	0,15	0,12	0,11	0,08	0,18	0,23	0,14	0,49	67,20
Voda	%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Organická fáze	%	6,66	26,40	13,05	14,60	16,02	9,67	15,42	13,10	4,04	4,73	39,72
Plyn - dopočet	%	93,21	73,35	86,79	85,29	83,87	90,25	84,40	86,67	95,82	94,78	0,00

Tab. 11: Podíl chloru ve vstupním materiálu a v jednotlivých produktech pyrolýzy.

		HU	HU:BP	HU:BP	HU:BP	HU:BP	HU:BP	HU:BP	HU:BP	HU:BP	HU:BP	BP
		100%	90+10%	80+20%	70+30%	60+40%	50+50%	40+60%	30+70%	20+80%	10+90%	100%
Vstupní materiál	%	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Polokoks	%	57,69	65,24	73,19	87,58	91,24	90,56	94,83	92,20	68,28	52,77	32,91
Voda	%	1,10	1,55	1,42	1,43	2,14	2,17	2,49	3,52	4,26	4,26	17,28
Organická fáze	%	4,47	8,50	8,39	8,29	4,46	6,93	2,38	3,77	3,60	5,04	3,14
Plyn - dopočet	%	36,75	24,71	16,99	2,70	2,16	0,34	0,30	0,51	23,86	37,93	46,67

zbytku po pyrolýze – polokoksu. Rozsah analýz je opět podobný rozsahu pro vstupní materiál a produkty s ohledem na základní parametry a na sledované stopové prvky (As, Hg a Cl).

3.6 Bilance sledovaných prvků při pyrolýze

Z experimentálně získaných hodnot výtěžků jednotlivých pyrolýzních produktů a ze stanovení obsahu sledovaných prvků (arsen, rtuť, chlor) ve vstupním materiálu a v produktech pyrolýzy byla zjištěna jejich distribuce. Základem bylo stanovené množství uvedených prvků v původním vstupním materiálu, které představovalo 100 % daného prvku. Podíl sledovaných prvků, který zůstává v polokoksu, přechází do vody a organické fáze je souhrnně uveden v tabulkách č. 9 až 11 (podíl daného prvku v plynných produktech byl dopočítán do 100 %).

Tabulka č. 9 uvádí podíl arsenu v produktech pyrolýzy hnědého uhlí, BP a jejich směsí. Je z ní patrné, že převážná část arsenu, který obsahuje původní materiál, zůstává v pevném produktu pyrolýzy, v polokoksu. Se stoupajícím podílem BP ve směsi se podíl As v polokoksu snižuje. Podíl arsenu přecházející při pyrolýze uhlí a jeho směsí s BP do organické kapalně fáze je přibližně konstantní a přídavek BP k hnědému uhlí patrně neovlivňuje podíl As v tomto produktu pyrolýzy. Výjimkou je podíl As v organické fázi vzniklé pyrolýzou samotného BP, který je o řád vyšší v porovnání s hnědým uhlím.

V pyrogenetické vodě je patrný trend nárůstu podílu arsenu se zvyšujícím se množstvím BP ve směsi. To zřejmě souvisí se složením této vody, která obsahuje vyšší koncentrace polárních látek vzniklých pyrolýzou v závislosti na zvyšujícím se podílu biomasy.

Tabulka č. 10 ukazuje, že většina rtuti (cca 75 až 95 % z původního množství obsaženého ve vstupním materiálu) se za podmínek pyrolýzy uvolňuje do plynných produktů. Do pyrogenetické vody, stejně jako do polokoksu, Hg nepřechází ve významné míře (max. 0,49 % z celkového množství obsaženého ve směsi 90 % BP a 10 % uhlí) v porovnání s původním materiálem. Podíl rtuti v organické kapalně fázi se pohybuje v širokém rozmezí 4 – 40 % z množství Hg ve vstupním materiálu a značně kolísá v závislosti na přídavku BP ve směsi. Téměř 40 % Hg původně obsažen v BP přechází do organické kapalně fáze. Vliv zvyšujícího se podílu BP ve směsi s uhlím na množství Hg v organické kapalně fázi však nebyl prokázán.

Z výsledků uvedených v tabulce č. 11 je patrné, že převážná část chloru (50 až 95 % z množství obsaženého ve vstupním materiálu) za podmínek pyrolýzy zůstává v polokoksu. Do organické kapalně fáze i do pyrogenetické vody přechází relativně malý podíl (do cca 5 % v pyrogenetické vodě, do 9 % v organické fázi) a zbytek odchází s plynnými produkty pyrolýzy. Do pyrogenetické vody s rostoucím podílem BP ve směsi

přechází větší množství chloru, u organické kapalné fáze naproti tomu je trend distribuce chloru opačný, tedy s rostoucím podílem BP ve směsi s uhlím klesá podíl chloru. Zajímavé jsou podíly chloru v polokoksu poblíž okrajových poměrů hnědého uhlí a biomasy ve směsi, kde do polokoksu přechází pouze kolem 50 – 60 % chloru z celkového množství obsaženého ve vstupním materiálu, naproti tomu kolem poměru 50+50 % biomasy a hnědého uhlí ve směsi zůstává v polokoksu téměř veškerý chlor.

4 Závěr

V rámci řešení výzkumného projektu GA 105/09/1554 bylo provedeno celkem 11 kopyrolýzních zkoušek za definovaných podmínek. V rámci těchto zkoušek byly sledovány výtěžky jednotlivých produktů kopyrolýzy a též kvalitativní parametry hlavních produktů kopyrolýzy. Hlavním účelem této práce bylo popsat chování jednotlivých směsí s různým podílem biomasy a vybraného druhu hnědého uhlí a příprava organické kapalné fáze pro další etapu výzkumného projektu.

Pro další využití jsou zajímavé hodnoty výtěžků organické kapalné fáze kolem poměru hmotností 70:30 uhlí a dřevní hmoty, které byly ze sledovaného rozsahu nejvyšší. V tomto případě se potvrzuje předpoklad, že složky kopyrolyzované směsi se vzájemně ovlivňují a při pyrolýze lze dosáhnout vyšších výtěžků. V další fázi projektu bude sledováno kvalitativní složení tohoto produktu a ověřována možnost jeho hydrogenace pro další využití v petrochemickém průmyslu. S rostoucím poměrem biomasy v pyrolyzované směsi výhodně klesá obsah síry ve výsledném produktu, současně však klesá také obsah uhlíku a vodíku a naopak narůstá obsah kyslíku.

Výtěžek plyných produktů není složením pyrolýzní směsi příliš ovlivněn. Z rozborů plyných komponent jsou nejdůležitější obsahy uhlovodíků, vodíku a methanu. Obsah vodíku v pyrolýzním plynu postupně klesá od čistého hnědého uhlí po čistou biomasu. Obsah methanu je při všech hmotnostních poměrech pyrolyzované směsi srovnatelný. Naproti tomu, uhlo-

vodíky obsažené v plyných produktech vykazují nejvyšší výtěžnost kolem hmotnostního poměru 80:20 hnědého uhlí a dřevní hmoty. S rostoucím poměrem biomasy k hnědému uhlí roste obsah oxidu uhelnatého ve vzniklém plynu až trojnásobně, naproti tomu hodnoty oxidu uhličitého zůstávají s měnícím se poměrem přibližně konstantní.

Se stoupajícím podílem biomasy v pyrolyzované směsi postupně narůstá výtěžek pyrogenetické vody. Vznikající pyrogenetická voda obsahuje vysoké koncentrace organických látek, což je potvrzeno hodnotami $CHSK_{Cr}$, BSK_5 , fenolovým indexem a obsahem huminových látek.

Výtěžek pevného uhlíkatého zbytku – polokoksu – postupně klesá s klesajícím podílem uhlí v pyrolyzované směsi. Produkt však vždy obsahuje zhruba stejné poměry uhlíku, vodíku, dusíku a kyslíku pro všechny hmotnostní poměry obou složek směsi. Koncentrace sledovaných stopových prvků naznačují, že As zůstává převážně v pevném pyrolýzním zbytku, stejně jako převážná část chloru. Naproti tomu většina rtuti přechází do plyných produktů pyrolýzy. Pyrolýzní proces se tak liší od spalovacího procesu, při kterém tyto sledované prvky přecházejí z převážné části do spalin vlivem rozdílného reakčního prostředí.

Poděkování

Výzkumná práce byla provedena za podpory Grantové agentury České republiky v rámci řešení grantového projektu GA 105/09/1554 „Konverze českých hnědých uhlí s látkami bohatými na vodík jako postup získávání kapalných a plyných uhlovodíků“.

Literatura

- [1] ŠAFÁŘOVÁ, M., KUSÝ, J., ANDĚL, L.: *Pyrolysis of brown coal under different process condition*, Fuel 84 (2005), pp. 2280-2285, Elsevier Ltd., 2005.
- [2] CIAHOTNÝ, K.: *Možnosti odstraňování CO₂ ze spalin fosilních paliv a jeho bezpečné ukládání*, Aproxem 2009, Milovy – Sněžné n.M.
- [3] VRBOVÁ, V., CIAHOTNÝ, K., PROCHÁZKOVÁ, A.: *Adsorption of CO₂ the special adsorbents*, 2nd CO₂ NET EAST Workshop, CO₂ Capture and Storage –Response to Climate Change, 3 –4 March 2009, Bratislava, 2009.
- [4] VRBOVÁ, V., CIAHOTNÝ, K., PROCHÁZKOVÁ, A.: *Odstraňování CO₂ z bioplynu na speciálních sorbentech*, Mezinárodní konference Bioplyn 2009, České Budějovice, 8. –9. dubna 2009.
- [5] VRBOVÁ, V.: *Carbon dioxide removal from biogas*, International Conference of students and young researchers April 22 – 24, 2009, St. Petersburg, Russia, 2009.
- [6] VALEŠ, J., KUSÝ, J., ANDĚL, L., ŠAFÁŘOVÁ, M.: *Možnosti adsorbce na aktivním uhlíku vyrobeném z hnědého uhlí*, příloha Zpravodaje Hnědé uhlí 4/2009, s. 21-26, ISSN 1213-1660.
- [7] Y.A.E. YUDOVICH, M.P. KETRIS: *Chlorine in coal: A review*, International Journal of Coal Geology, Volume 67, Issues 1–2, 3 May 2006, pp. 127-144, ISSN 0166-5162.

Vysvětlivky:

W^a	Obsah analytické vody
A^d	Obsah popela v sušině
S^d	Celkový obsah síry v sušině
C^d	Obsah uhlíku v sušině
H^d	Obsah vodíku v sušině
N^d	Obsah dusíku v sušině
O^d	Obsah kyslíku v sušině
V^d	Obsah prchavé hořlaviny v sušině
Q_i^d	Výhřevnost v sušině
T_{sk}^d	Množství dehtu v sušině
G_{sk}^d	Množství plynu v sušině
W_{sk}^d	Množství vody v sušině
W_{sk}^d	Množství polokoksu v sušině
pH	Reakce vody
$CHSK_{Cr}$	Chemická spotřeba kyslíku
BSK_5	Biochemická spotřeba kyslíku

- [8] JENKINS, B.M., L.L. BAXTER, T.R. MILES, JR., AND T.R. MILES: *Combustion Properties of Biomass*. Proc. Biomass Usage for Utility and Industrial Power. Snowbird, UT. April 28 – May 3., 1996.
- [9] ČSN ISO 647 (441371) Hnědá uhlí a lignity. Stanovení výtěžku dehtu, vody, plynu a koksového zbytku při nízkoteplotní destilaci, ČSNI, 1995 (3. 1. 1995).
- [10] KUSÝ, J., BREJCHA, J., HAUTKE, P.: *Antidifuzní vak pro odběr a uchování plynů a vzdušnin*. Autorské osvědčení č. 245959, Úřad průmyslového vlastnictví, Praha, 1988.
- [11] KOLEKTIV AUTORŮ: *Schématy výroby syntetických paliv a přidružených výrob*, Stalinovy závody, n.p., Záluží v Krušných horách, Praha 1959.

Aktuality



51. ročník sympozia

HORNICKÁ PŘÍBRAM VE VĚDĚ A TECHNICE

16. - 18. října 2012

Vědecká rada sympozia odsouhlasila pro letošní ročník následující tématické zaměření sekcí:

- EVROPSKÉ HORNICTVÍ A HUTNICTVÍ, TRADICE, PAMÁTKY
- VĚDA, VÝZKUM A INOVACE V HORNICTVÍ
- LEGISLATIVA, HORNÍ ZÁKON, TĚŽBA

V případě, že se chcete zúčastnit sympozia jako autoři a chtěli byste přednést přednášku/příspěvek na některé z výše uvedených témat, zašlete ji co nejdříve (včetně uvedení jména autora, kontaktu, názvu přednášky/příspěvku a krátké anotace) na adresu: marcinikova@diamo.cz.

Doprovodná akce sympozia:

15. září 2012 - **50. mezinárodní setkání přátel nerostů, kamenů, šperků a fosilií**
(akce se bude konat v Domě kultury v Příbrami od 9 do 14 hodin)

U příležitosti 51. ročníku bychom chtěli nabídnout firmám možnost spolupráce partnerství při jeho přípravě. O této možnosti je možné se domluvit na níže uvedených kontaktech.

Zdena Marciníková,
tel.: 318 621 461, 739 653 313