

CHOVÁNÍ ARZENU A SÍRY V PROCESU PYROLÝZY HNĚDÉHO UHLÍ

Marcela Šafářová^a, Jaroslav Kusý^a, Lukáš Anděl^a, Karel Ciahotný^b

^aVýzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., Budovatelů 2830, Most
safarova@vuhu.cz, kusy@vuhu.cz, andel@vuhu.cz

^bVysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, Praha 6
Karel.Ciahotny@vscht.cz

Česká hnědá uhlí jsou charakteristická zvýšeným obsahem ekologicky významných stopových prvků, zejména arsenu a síry. Při tepelném zpracování těchto uhlí pyrolýzou síra a arsen přecházejí do jednotlivých produktů pyrolýzy. V příspěvku je popsána distribuce arsenu a síry do pyrolýzních produktů při pyrolýze vybraných druhů českých hnědých uhlí s různými obsahy síry, popela a dehtu.

Došlo 29. 7. 10, přijato 1. 9. 10

1. Úvod

Východiskem k možnostem 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 surovinného zdroje i pro jiné využití, než je energetika, v budoucnosti nepochybně poroste. Jednou z těchto perspektivních možností využití uhlí je jeho pyrolýza, tj. tepelný rozklad bez přístupu vzduchu.

O emisích stopových prvků vznikajících při procesu pyrolýzy uhlí za nepřístupu vzduchu je informací málo 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 chování stopových prvků v tomto procesu za zásadní.

1.1. Pyrolýza

Pyrolýze uhlí, tj. tepelnému zpracování uhlí za nepřístupu vzduchu, je v posledních letech věnována pozornost v řadě zemí – v Japonsku [1], USA [2], Německu [3], Rusku [4], Polsku [5,6], Číně [7] i České republice [8]. Dříve relativně skeptický pohled na možnosti materiálového a energetického využití pyrolýzních produktů se v posledních letech podstatně mění. Kromě toho se v současné době dostává do popředí zájmu také společné zpracování, tzv. kopyrolýza 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 [9].

Většina v současné době provozovaných pyrolýzních systémů je založena na termickém rozkladu suroviny v rotační nebo šachtové peci vytápěné zevně spali-

nami, které vznikají při 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 zdroje energie využitelného 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) 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.

2. Experimentální část

Modelové pyrolýzní testy byly realizovány v pilotní laboratorní pyrolýzní jednotce s retortou pro tepelné zpracování hnědého uhlí o hmotnosti vsázky cca 1000 g [8]. Testovací pyrolýzní jednotka je vybavena chladicím a odlučovacím okruhem a hořákem na spalování vznikajícího plynu s možností odběru vzorku. Tato pyrolýzní jednotka je provozována v laboratoři Výzkumného ústavu pro hnědé uhlí v Mostě. Její vyobrazení je patrné z obrázku 1.

V 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_t^d) a dehtu v hořlavině (T_{SK}^{daf}) a to za shodných následujících experimentálních podmínek:

- teplota pyrolýzy 750 °C,
- teplotní gradient:
 - zahřívání na teplotu sušení (200 °C) s nárůstem teploty 10,3 °C.min⁻¹,
 - zahřívání na teplotu pyrolýzy (750 °C) s nárůstem teploty 2,7 °C.min⁻¹,
- časová prodleva na teplotě 200 °C – 4 hod., na konečné teplotě 750 °C – 1 hod.,

- navážka vzorků hnědého uhlí v původním stavu o hmotnosti 1000 g, tj. s obsahem veškeré vody cca 20 až 30 % hmot., byla zrnitostně upravena drcením na zrno 1 až 5 mm.



Obr. 1 Laboratorní pyrolýzní jednotka

Pro pyrolýzní testy byly zvoleny vzorky hnědého uhlí ze severočeské hnědouhelné pánve s obsahem popela v rozmezí 5 - 50 % hm. v sušině, obsahem síry v rozmezí 0,45 - 2 % hm. v sušině a obsahem dehtu v hořlavíně v rozmezí 19,5 - 26 % hm. Vzorky uhlí byly po odběru z různých míst uhelné sloje upraveny na vhodnou zrnitost pro vsádku do laboratorní pyrolýzní jednotky a byly stanoveny jejich základní kvalitativní parametry a obsah arsenu. Arsen a síra jsou 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 procesu pyrolýzy vzorků uhlí. Při realizovaných pyrolýzních testech byly rovněž zjišťovány hmotnostní bilance jednotlivých produktů. Ze získaných výsledků byla vypočtena distribuce a rozložení arsenu a síry obsažených

v testovaných vzorcích hnědého uhlí i ve všech pyrolýzních produktech.

3. Výsledky pyrolýzních testů

Chování arsenu a síry v procesu pyrolýzy a zvýšení nebo snížení jejich koncentrace, resp. obsahu v jednotlivých pyrolýzních produktech bylo porovnáno s obsahy v hnědých uhlích použitých k pokusům. Aby mohla být jejich distribuce 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 arsenu a síry v uhlí a v pyrolýzních produktech a ze zjištěného množství jednotlivých produktů tak bylo vypočteno jejich množství v pyrolýzních produktech, tj. v polokoksu, v dehtu a pyrogenetické vodě. Hmotnostní bilance jednotlivých realizovaných pyrolýzních testů jsou uvedeny v tabulce 1. Z ní je patrné, že ze vsázky uhlí o hmotnosti 1000 g vzniklo 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 přibližně 48 %. Průměrné množství dehtu vzniklého při pyrolýze 1000 g hnědého uhlí je 117 g (cca 12 %) a množství pyrogenetické 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 (uhlí s vysokým obsahem dehtu), s průměrnou hodnotou 78 g, tj. 7,8 %.

Distribuce arsenu ve vzorcích vsázkového uhlí a jednotlivých pyrolýzních produktů je patrná z tabulky 2 a grafu 1. Z vypočtených průměrných hodnot je zřejmé, že v polokoksu zůstává přibližně 67 % z celkového množství arsenu zjištěného v uhlí, v dehtu pak přibližně 7 %, v odpadní pyrogenetické vodě přibližně 1 % a asi 25 % 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.

Tabulka 1 Hmotnostní bilance jednotlivých pyrolýzních testů uhlí a vlastnosti uhlí použitých k pokusům

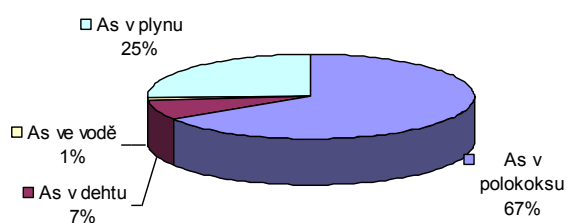
Produkt		Testované uhlí								
		Nízko-sirné	Středně-sirné	Vysoko-sirné	Nízko-popelnaté	Středně-popelnaté	Vysoko-popelnaté	Nízko-dehtové	Středně-dehtové	Vysoko-dehtové
uhlí	g	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
polokoks	g	468,9	525,2	513,2	425,6	445,4	574,1	442,8	482,8	416,4
dehet	g	91,1	79,2	115,8	153,5	142,6	95,04	98	102	178,2
voda	g	377,5	366	280	298	322	265	429	327,5	281,5
plyn	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 _t ^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

Tabulka 2 Distribuce arsenu v uhlí a pyrolýzních produktech a základní vlastnosti uhlí

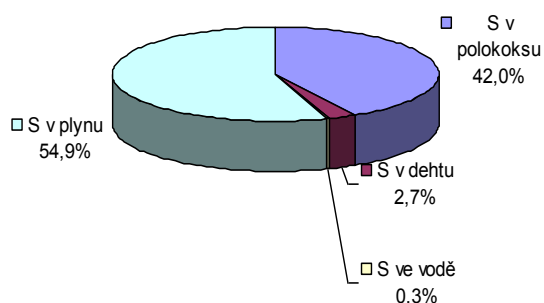
Arsen		Nízko- sirné	Středně- sirné	Vysoko- sirné	Nízko- popelnaté	Středně- popelnaté	Vysoko- popelnaté	Nízko- dehtové	Středně- dehtové	Vysoko- dehtové	Průměr
v uhlí	mg	5,9	48,9	69	38,7	64	150	9,7	4,29	28,9	46,60
	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
v polokoksu	mg	3,47	28,89	40,54	31,92	32,51	105,06	4,03	3,77	24,73	30,55
	%	58,8	59,1	58,8	82,5	50,8	70,0	41,5	87,9	85,60	66,11
v dehtu	mg	0,15	2,74	2,77	6,60	6,50	9,15	0,28	0,22	3,41	3,45
	%	2,5	5,6	4,0	17,1	10,2	6,1	2,8	5,2	11,80	7,26
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	0	23,98	34,33	5,36	0,18	0	11,99
	%	38,3	33,8	36,7	0	37,5	22,9	55,3	4,2	0	25,02
A ^d	%	22,57	38,75	31,87	6,01	20,74	49,83	14,32	31,09	5,1	
S _t ^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	

Tabulka 3 Distribuce síry v uhlí a pyrolýzních produktech a základní vlastnosti uhlí

Síra		Nízko- sirné	Středně- sirné	Vysoko- sirné	Nízko- popelnaté	Středně- popelnaté	Vysoko- popelnaté	Nízko- dehtové	Středně- dehtové	Vysoko- dehtové	Průměr
v uhlí	mg	4500	12700	20000	13200	13800	14600	6000	8400	9400	11400
	%	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 _t ^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	

**Graf 1** Distribuce arsenu v pyrolýzních produktech

Distribuce síry ve vzorcích vsázkového hnědého uhlí a jednotlivých pyrolýzních produktech je patrná z tabulky 3 a grafu 2. Ze získaných výsledků vyplývá, že z celkového množství síry přítomné v testovaném hnědém uhlí přechází do polokoksu průměrně 42 %, podíl síry v kapalných produktech pyrolýzy je 3,0 %, přičemž 2,7 % přechází do hnědohelného dehtu, a téměř 55 % přechází do plynného podílu zřejmě v podobě sulfanu, sirouhliku a sirných organických sloučenin.



Graf 2 Distribuce síry v pyrolýzních produktech

Z dílčích výsledků distribuce sledovaných prvků ve vzorcích vsázkového uhlí a ve vzorcích jednotlivých produktů pyrolýzy byla sestavena souhrnná tabulka 4, obsahující průměrný podíl každého stopového prvku v % z jeho celkového množství zjištěného ve vzorcích hnědého uhlí pro jednotlivé pyrolýzní produkty, přičemž celkové průměrné množství prvku v hnědém uhlí je rovno 100 %.

Tabulka 4 Distribuce stopových prvků v pyrolýzních produktech

Prvek	Průměrná distribuce prvků v produktech [%]			
	polokoks	dehet	voda	plyn
arsen	66,1	7,3	1,5	25,0
síra	42,0	2,7	0,3	55,0

3.1. Diskuse získaných výsledků

Z vyhodnocení hmotnostních podílů sledovaných prvků v jednotlivých produktech pyrolýzy vzorků vsázkového hnědého uhlí vyplývají tyto skutečnosti:

- **arsen** přechází do polokoksu z více než 60 % z jeho celkového množství obsaženého v testovaném hnědém uhlí
- **arsen** přechází do dehtu z více jak 7 % z jeho celkového množství obsaženého v testovaném hnědém uhlí
- **síra** přechází do pyrolýzního plynu z více než 50 % z celkového množství obsaženého v testovaném hnědém uhlí
- **síra** přechází do polokoksu z více jak 40 % z celkového množství obsaženého v uhlí

Vyhodnocená distribuce sledovaných prvků v produktech pyrolýzy byla porovnána s jejich distribucí v produktech spalování hnědého uhlí ze severočeské hnědouhelné pánve zejména v malých a středních zdrojích [10].

Rozdílné distribuce v jednotlivých produktech pyrolýzy a spalování vykazuje zejména **arsen**, kdy bylo experimentálně zjištěno, že při pyrolýze přechází přibližně 66 % jeho množství obsaženého ve vsázkovém uhlí do pevného produktu, tj. polokoksu, kdežto ve spalovacím procesu za podobných teplot emituje do

ovzduší. Z toho vyplývá, že reakční prostředí (redukční nebo oxidační) těchto procesů výrazně ovlivňuje jeho distribuci v jednotlivých produktech.

4. Závěr

Realizovaný výzkum distribuce arsenu a síry 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. Budoucí významná 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. 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 požadků na stále rostoucí spotřebu motorových paliv.

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 arsenu a síry v jednotlivých pyrolýzních produktech. Zvýšené koncentrace těchto prvků v produktech pyrolýzy mohou být z hlediska ochrany životního prostředí problematické a je třeba jim věnovat další pozornost. Výsledky experimentální práce umožnily definovat nové poznatky o chování arsenu a síry 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 Grantové agentury ČR při řešení projektu č. 105/09/1554 „Konverze českých hnědých uhlí s látkami bohatými na vodík jako postup získání kapalných a plyných uhlovodíků“.

Seznam a symbolů

A^d	obsah popela v sušině
S_t^d	obsah celkové síry v sušině
T_{SK}^{daf}	obsah dehtu v hořlavině

Literatura

1. 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.
2. Feldmann, H.F. Journal CA, 1996, vol. 51, no. 159603.

3. Van Heek, K.H. Erdöl und Kohle, Erdgas, 2000, vol. 116 (1), p. 34.
4. Korobetskij, I.A. aj. Journal CA, 1998, vol. 51, no. 211595.
5. Zielinski, H. Chemik, 2000, vol. 53(1), p. 13.
6. Stanczyk, K. Przem. Chem., 2000, vol. 79(2), p.39.
7. Shen, J. aj. Journal CA, 1999, vol. 51, no. 354375.
8. Kusý, J.; Šafářová, M.; Anděl, L. Pyrolysis of brown coal under different process condition. Fuel vol. 84, Elsevier Ltd, 2005, p. 2280-2285.
9. Roubíček, Václav; Buchtele, Jaroslav. Uhlí, zdroje, procesy, užití, Montanex 2002.
10. Pašek, J.; Vízdal, P. Arzen a stopové prvky ve spalovacím procesu, zpráva GEKON s.r.o. Praha, 1993, s. 50-127.

Summary

*Marcela Šafářová^a, Jaroslav Kusý^a, Lukáš Anděl^a,
Karel Cíahotný^b*

*^aBrown Coal Research Institute,
Budovatelů 2830, Most, CZ*

*^bInstitute of Chemical Technology Prague,
Technická 5, Praha 6, CZ*

Behavior of Arsenic and Sulfur by Brown Coal Pyrolysis

Czech brown coals contain often elevated amounts some trace elements, such as arsenic or sulfur. By coal pyrolysis these elements are divided in all pyrolysis products. The paper deals with the arsenic and sulfur distribution in pyrolysis products using selected Czech brown coals containing different amounts of sulfur, ash and tar.