

DALŠÍ MOŽNÉ VYUŽITÍ KOKSOVACÍCH BATERIÍ ODSTAVENÝCH Z PROVOZU

Lenka Polívková^a, Karel Cíahotný^a, Jaroslav Kusý^b, Josef Valeš^b

^aÚstav plyných a pevných paliv a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5 166 28 Praha, Lenka.Polivkova@vscht.cz

^bVýzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., tř. Budovatelů 2830/3, 434 01 Most

Od 80. let 20. století dochází, v důsledku snižování poptávky po koksu, ekonomických krizí a dostupnosti koksovateľného uhlí k ukončování provozů koksoven. Současně se stále zvyšuje tlak na používání obnovitelných zdrojů energie, a to včetně výroby pohonných hmot pro motorová vozidla. To je většinou řešeno přidávkou biosložek do paliv vyrobených klasickým způsobem z ropy. Objevily se proto úvahy o znovuvyužití odstavených koksoven za účelem výroby kapalných paliv obsahujících určitý podíl produktů pocházejících z obnovitelných surovin. V zařízeních laboratorní a pilotní velikosti byly pyrolyzovány směsi biomateriálů s hnědým uhlím s cílem získání co nejvyšších výtěžků kapalných produktů. Jako biomateriály byly vybrány extrahované řepkové pokruty, slupky slunečnicových semen a lihovarské výpalky. Hnědé uhlí s nízkým obsahem popelovin a vysokým podílem prchavé hořlaviny pocházelo z lomu ČSA. Nejvyšší výtěžky organických fází kapalných produktů byly dosaženy u kopyrolýzy uhlí a lihovarských výpalků a uhlí s řepkovými pokrutinami. Podle charakteristiky těchto fází se jako nejvýhodnější materiál pro pyrolytické zpracování jeví řepkové pokruty s hmotnostním podílem 35 % ve směsi s hnědým uhlím.

Klíčová slova: koksovací baterie, koksárenství, pyrolýza, kopyrolýza, hnědé uhlí, biomasa

Došlo 24. 08. 2023, přijato 19. 09. 2023

1. Úvod

České koksárenství má velmi bohatou historii [1]. Vzhledem k tomu, že na severní Moravě byly k dispozici velké zásoby černého koksovateľného uhlí, začaly se první koksovný v Čechách stavět ještě v době rakousko-uherské monarchie. Po 2. světové válce pak došlo k další výstavbě nových koksoven v Československu (Nová huť Ostrava, VSŽ Košice), protože s rozvojem zbrojního průmyslu rostla ruku v ruce i poptávka po vysokopečném koksu. Výstavba posledního koksárenského závodu byla zahájena v osmdesátých letech min. století ve Stonavě (tzv. Nový závod OKK). Tato koksovna však nebyla nikdy dokončena. Útlum výroby koksu nastal zhruba od poloviny osmdesátých let min. století, kdy se ve východním bloku dostal k moci Michail Gorbačov a zahájil mohutný proces odzbrojování. Útlum zbrojení znamenal také útlum výroby koksu a řada koksoven v Evropě byla odstavena z provozu. Často se však jednalo o plně funkční provoz, které byly schopny pracovat dále.

Dohody Green Deal, které před několika lety přijala Evropská unie (dále jen EU) [2], se mimo jiné vyznačují také snahou o zvyšování podílu obnovitelných zdrojů energie ve všech sektorech. Při výrobě kapalných paliv (benzín, nafta a další paliva podobného charakteru) je situace poměrně složitá. Zatím se vše řeší přidávkou biosložek (ethanol, methylester řepkového oleje, apod.) ke klasickým palivům vyráběným z ropy. Tato cesta však zvyšuje nároky na zemědělskou půdu, která pak chybí pro pěstování potravin. Na druhou stranu zemědělství produkuje celou řadu druhotných surovin obnovitelného charakteru, které by bylo možné k výrobě biosložek do klasických paliv použít. Příkladem jsou třeba řepkové

pokruty produkované při lisování řepkového oleje, slupky slunečnicových semen, nebo lihovarské výpalky z výroby ethanolu. Tyto suroviny se uplatňují v zemědělství poměrně obtížně; naopak jednodušší by mohlo být jejich využití k výrobě biosložek klasických motorových paliv pomocí pyrolýzy nebo kopyrolýzy s uhlím [3]. Nabízí se k tomu využití klasických koksoven, které byly nedávno odstaveny z provozu. Kapalné produkty z pyrolýzy druhotných zemědělských surovin nebo jejich kopyrolýzy s uhlím by mohly být následně zpracovány klasickým způsobem v ropných rafinériích spolu s ropou. V článku je nastíněna možnost výroby kapalných produktů využitelných k výrobě motorových paliv kopyrolýzou vybraných druhotných zemědělských surovin s hnědým uhlím. Hnědé uhlí bylo zvoleno proto, že ve srovnání s černým koksovateľným uhlím je podstatně levnější a poskytuje vyšší výtěžky kapalných produktů při pyrolýze. Na druhou stranu má koks vyrobený z hnědé uhlí podstatně nižší kvalitu (mechanickou pevnost), než koks vyrobený z černého koksovateľného uhlí [4]. To však v daném případě není rozhodující, protože koks je zde považován za sekundární produkt. Hlavním produktem je organický kapalný podíl, který bude významně ovlivňovat ekonomiku celého procesu.

2. Stručná historie českého koksárenství

Období zrodu českého koksárenství se datuje od 50. až 80. let 19. stol. [5]. V prvních koksovnách byl koks vyráběn v pecích bez získávání chemických produktů (úlové pece, Schaumburské pece), kde otop pecí je realizován ve stejném prostoru, jako koksování uhlí. Kolem roku 1850 dosáhla výroba koksu v Čechách asi

12 000 t/rok. První novodobá koksovna, Koksovna Karolína v Ostravě (označována jako matka všech koksoven) [5], byla uvedena do provozu v r. 1858. Poté následoval mohutný nárůst výroby koksu; v roce 1885 byla výroba koksu v Čechách přibližně 20x vyšší, než v roce 1850 [5].

Další období do r. 1920 je možné označit jako dobu mohutného technického rozvoje koksovacího procesu. Došlo k oddělení prostoru pro otop pecí od prostoru pro karbonizaci uhlí (Ottovy pece, Koppersovy pece), bylo zavedeno také získávání chemických produktů koksování uhlí [6].

Období technické modernizace českého koksárenství pak dále probíhalo přibližně do konce druhé sv. války [6]. Došlo k dalšímu rozšíření a zdokonalení chemických provozů koksoven, zavedení získávání benzolu a polopřímého způsobu odstraňování amoniaku z koksárenského plynu.

Období poválečného rozvoje českých koksoven (1945 - 1985) bylo charakterizováno také mohutným rozvojem hutních koksoven v jednotlivých železárnách a specializací báňských koksoven na určitý druh produkce [1]. V roce 1948 bylo v provozu v Čechách celkem 12 koksoven (9 báňských a 3 hutní koksovny). Po roce 1960 byla v Československu zahájena stavba nových koksoven v Ostravě-Kunčicích a v Košicích. Maximální výroba koksu v Československu dosáhla maxima (asi 11 mil. t) v roce 1985 [1].

Od roku 1985 následovalo období útlumu výroby koksu v Čechách. Došlo k zastavení provozu zastaralých baterií a likvidaci některých koksoven. Hlavním důvodem těchto změn byl pokles výroby železa. Ke stabilizaci výroby koksu v Čechách došlo kolem r. 1995, kdy byly v provozu 4 koksovny (2 hutní a 2 báňské); výroba koksu v ČR činila v té době přibližně 4 mil. tun ročně. V roce 2010 byl zastaven provoz Koksovny Jan Šverma v Ostravě-Mariánských horách [1].

3. Současný stav provozu koksoven v českých zemích

V současné době jsou v ČR v provozu 3 koksovny (Koksovna Třineckých železáren, Koksovna Svoboda v Ostravě-Přívoze a Koksovna Liberty Steel v Ostravě-Kunčicích) [7]. Koksovny Třineckých železáren a Liberty Steel zajišťují výrobu koksu pro vlastní vysoké pece, Koksovna Svoboda pak vyrábí vysokopecní koks pro potřeby hutních podniků v Čechách i v zahraničí, slévárenský koks pro potřeby sléváren, technologický koks pro výrobu karbidu vápníku, pálení vápna a další procesy v chemickém průmyslu či koks používaný jako nauhličovadlo v ocelářství. Dle statistiky MPO činila výroba koksu v ČR v roce 2022 2,351 mil. t [8]. Tento stav zůstane patrně zachován také v několika příštích letech bez významnějších změn. Hlavními překážkami dalšího rozvoje koksoven jsou stagnace výroby surového železa ve vysokých pecích a zvyšující se podíl železného šrotu používaného při výrobě železa a oceli, který vede k po-

klesu spotřeby koksu. Dalším důvodem je pokles dostupnosti černého koksovateľného uhlí z místních zdrojů. Proto jsou v současné době některé naše koksovny nuceny dovážet koksovateľné uhlí ze zámorí [9].

4. Možnosti dalšího využití odstavených koksovacích baterií

Řada koksoven odstavených v posledních letech v Evropě z provozu byla ve velmi dobrém technickém stavu a mohly být provozovány dále. Například byla odstavena nejmodernější německá koksovna Prosper (Ruhrkohle AG, Bottrop) [10], která byla kompletně rozebrána a prodána do Číny. Poslední českou koksovnou odstavenou z provozu v roce 2010 je koksovna Jan Šverma v Ostravě-Mariánských horách [8]. Důvodem jejího odstavení byla ekonomická krize v létě 2008, která způsobila hluboký propad výroby železa v Evropě a snížení spotřeby metalurgického koksu. Také tato koksovna byla v době odstavení z provozu v relativně dobrém technickém stavu a mohla být dále využívána. Objevily se proto úvahy o změně orientace zaměření koksovny z výroby koksu (jako hlavního produktu) na výrobu kapalných paliv s využitím koksovací směsi skládající se z hnědého uhlí a organických látek produkovaných jako obtížně využitelné produkty v zemědělství.

4.1. Alternativní suroviny pro výrobu koksu

Technologie kopyrolýzy hnědého uhlí a zemědělských druhotných surovin byla zvolena z několika důvodů [11]. Při pyrolýze samotných zemědělských druhotných surovin či podobných biomateriálů je produkována kapalná fáze s vysokým obsahem vody, protože v kapalných produktech pyrolýzy těchto surovin převládají polární sloučeniny, ke kterým má voda vysokou afinitu. Většinou proto nedojde k oddělení vodné a organické fáze z pyrolýzy, jak je tomu při pyrolýze uhlí. Další tepelné zpracování kapalné fáze s vysokým obsahem vody je problematické, protože během zahřívání dochází k silnému pění a kapalná fáze má tendenci ztuhnout v důsledku řady polykondenzačních, polymeračních a dalších reakcí probíhajících při zvýšené teplotě [12]. Naopak při kopyrolýze směsi hnědého uhlí a biomateriálů dochází k dokonalejšímu oddělení kapalné vodné a organické fáze a potlačení nežádoucích reakcí během následného zahřívání vlivem přítomnosti velkého množství nepolárních látek, které mají původ v uhlí. Takto získaný organický podíl je možné znovu převést do parní fáze, aniž dojde ke ztuhnutí zahříváných látek. To umožňuje následně zpracování kondenzátu společně s látkami získanými z ropy na kapalná paliva využitelná k pohonu motorových vozidel.

4.2. Laboratorní koksovací zkoušky

Jako suroviny pro kopyrolýzní testy bylo vybráno hnědé uhlí s nízkým obsahem popela pocházející z Lomu ČSA a tři druhy organických biomateriálů (řepkové pokrutiny, slupky slunečnicových semen a lihovarské výpalky).

Hnědé uhlí z lomu ČSA (HU) bylo použito proto, že se osvědčilo při průmyslové výrobě vysokopecního koksu [4]. Řepkové pokrutiny (ŘP) jsou odpadním produktem, který vzniká během zpracování řepky olejky na řepkový olej. Pokrutiny jsou využívány do krmných směsí pro hospodářská zvířata, ale vzhledem k jejich nadměrné produkci, nízkému obsahu znečišťujících látek a dobré výhřevnosti se jeví jako materiál vhodný i pro energetické účely [13]. Slupky slunečnicových semen (SS) jsou odpadem vznikajícím během zpracovávání slunečnicových semen na slunečnicový olej a v daných provozech jsou používány jako palivo pro kotle na výrobu tepelné energie. Lihovarské výpalky jsou také odpadním materiálem, tentokrát vznikající v lihovarských závodech během první destilace, takže obsahují netěkavou sušinu z kvasu. Výpalky jsou používány jako krmivo pro zvířata, palivo do kotlů, nebo k výrobě bioplynu [14, 15].



Obr. 1 Vybrané vzorky organických biomateriálů
Fig. 1 Selected organic biomaterials

Testované výpalky byly sušené (DDGS - dry distillery grain with solubles) z kukuřice. Charakteristiky vybraných materiálů jsou uvedeny v tabulce 1.

Pyrolyzní testy byly prováděny dvěma různými způsoby, pro které bylo použito hnědé uhlí z různých dodávek. Hodnoty charakteristik hnědé uhlí jsou uvedeny pro každou jednotku zvlášť a pro pilotní jednotku jsou uvedeny rozsahy některých hodnot.

Tab. 1 Charakteristika vzorků
Tab. 1 Samples characteristics

	HU mikropyrolyzní jednotka	HU pilotní jednotka	ŘP	SS	LV
W ^a [%]	6,0	3,6 – 6,9	5,5	10,0	9,8
A ^d [%]	4,1	4,1 – 4,2	7,8	2,8	5,4
S _t ^d [%]	0,8	1,0	0,7	0,2	0,5
C ^d [%]	72,3	71,7 – 73,18	45,5	51,3	48,8
H ^d [%]	5,7	6,4 – 6,7	6,8	7,5	7,7
N ^d [%]	0,9	1,1	6,1	1,2	5,1
O ^d [%]	16,4	12,6 – 15,5	33,0	37,2	32,5
V ^d [%]	54,8	50,9 – 57,7	74,3	77,0	81,6
Q _s ^d [MJ kg ⁻¹]	31,3	31,2 – 31,33	19,4	20,5	22,2

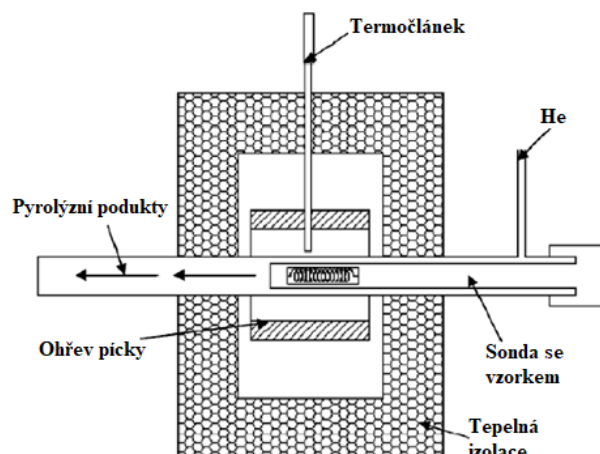
HU – hnědé uhlí z lomu ČSA, ŘP – řepkové pokrutiny, SS – slupky slunečnicových semen, LV – lihovarské výpalky

* hodnoty obsahu vody, popela a elementární analýzy jsou uváděny jako hmotnostní podíl (%)

Směsi hnědé uhlí a vybraných biomateriálů byly pyrolyzovány nejdříve na mikropyrolyzní jednotce a následně poté na pilotní jednotce umožňující zpracování vsázek o hmotnosti až 10 kg. Cílem mikropyrolyzních testů bylo určení podmínek (optimální teploty pyrolyzy) pro navazující pilotní testy.

Mikropyrolyzní jednotka

Na přístroji CDS Analytical Pyroprobe 5200 byla prováděna tzv. mikropyrolyza, jelikož navážka pyrolyzovaného vzorku byla v řádu jednotek miligramů. Vzorek byl umístěn do křemenné kapiláry a její konce byly zajištěny křemennou vatou, aby nedošlo k úletu vzorku, popř. pyrolyzního zbytku. Vzorek byl v kapiláře proplachován inertním plynem (heliem o čistotě 9.5) a ohříván (100 °C s⁻¹) na cílovou teplotu pyrolyzy. Vzorky byly podrobeny pyrolyzám při 400 °C, 500 °C, 600 °C a 700 °C.



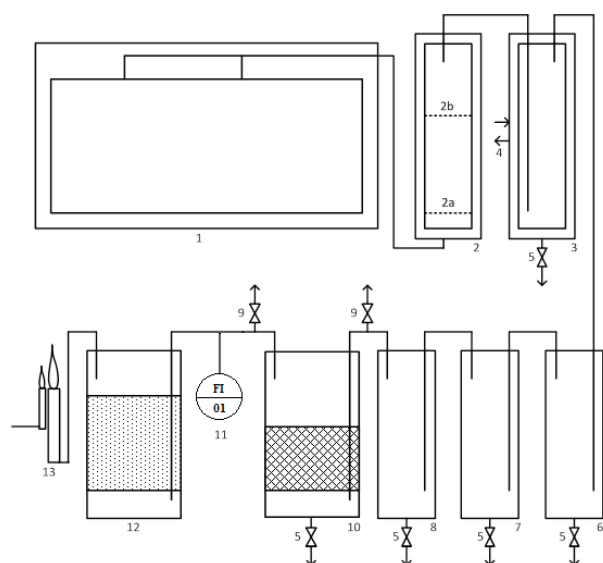
Obr. 2 Ohřev vzorku v mikropyrolyzní jednotce
Fig. 2 Micro-pyrolysis equipment

Uvolněné pyrolýzní produkty byly transportovány heliem do plynového chromatografu Thermo Electron. Termostat udržoval prvních 7 minut analýzy teplotu kolony na 70 °C, poté se teplota zvyšovala, ze 70 °C na 90 °C (10 °C min⁻¹), následně z 90 °C na 200 °C (20 °C min⁻¹), teplota 200 °C byla na koloně držena dalších 8,5 minut. Byla použita 3 m dlouhá skleněná kolona Zebtron ZB-1 MS w/Guardian – Phenomenex (průměr 250 µm, zakotvená stacionární fáze PDMS, tloušťka filmu 0,25 µm). Detekce produktů probíhala na hmotnostním detektoru typu (dvojitý kvadrupól). Detekované sloučeniny byly identifikovány programem ChemStation s použitím databáze NIST.

Pro mikropyrolýzní testy byly použity směsi od 100 do 0 % uhlí s odpovídajícím množstvím biomasy (řepkových pokrutin, slupek slunečnicových semene, nebo lihovarských výpalků) a krokem 10 %. Každý typ směsi byl pro konkrétní pyrolýzní teplotu podroben mikropyrolýze třikrát.

Pilotní jednotka

Pilotní jednotka byla postavena v prostorách Výzkumného ústavu pro hnědé uhlí v Mostě, a.s. Do jednotky (obr. 3) byl z důvodu přímé rafinace těkavých pyrolýzních produktů v některých případech zapojen termicko-katalytický reaktor, a to do proudu pyrolýzních par a plynů, konkrétně za pyrolýzní pec ještě před kondenzační část.



Obr. 3 Schéma pilotní pyrolýzní jednotky

Fig. 3 Diagram of pilot pyrolysis unit

(1: pec s pyrolýzní retortou; 2: termicko-katalytický reaktor; 2a: lože s aluminou; 2b: lože s katalyzátorem; 3: nepřímý vodní chladič; 4: přívod/odvod vody; 5: sběr kondenzátu; 6, 7, 8: kondenzační nádoby; 9: vzorkování plynu; 10: adsorbér; 11: měření protoklého množství pyrolýzního plynu; 12: bezpečnostní uzávěr; 13: hořáky)

Pyrolýzní retorta byla vyrobena z tepelně stálé nerezové oceli (tloušťka stěny 3 mm; vnitřní rozměry: 51 x 41 x 6 cm; objem cca 12,5 l).

Teplota byla snímána termočlánky, a to na topné stěně, na stěně retorty a uprostřed vsázky. Teplotní gradient ohřevu retorty byl 5,2 °C min⁻¹ (2 hodiny ohřevu), výsledná teplota pyrolýzy byla 650 °C.

Těkavé produkty odcházely přírubou ve víku retorty do termicko-katalytického reaktoru a následně do kondenzačního systému. Potrubí vedoucí z retorty do termicko-katalytického reaktoru bylo vyhříváno a tepelně izolováno. V termicko-katalytickém reaktoru docházelo k rafinaci těkavých produktů v plynné fázi odcházejících z retorty. Reaktor měl tvar válce (průměr 20 cm, výška 65 cm) a ve vnitřním prostoru se nacházely dva děrované plechy, na kterých byla uložena keramická, resp. katalytická vrstva. Těkavé produkty z retorty vstupovaly do reaktoru jeho spodní částí, tzn. že procházely nejprve keramickou (termickou) a poté katalytickou zónou, které byly separátně vyhřívány.

- Keramická vrstva: na bázi korundu (2 vrstvy válečků: průměr 6,5 cm, výška 2 cm; vyžhání při 700 °C) a porézními keramickými válečky na bázi Al₂O₃ (válečky: průměr 4 mm, výška 5 – 10 mm; vyžhání při 700 °C; 200 g)
- Katalytická vrstva: 1 kg komerčně průmyslově používaného hydrokrakovacího katalyzátoru na bázi Ni-W (nasířený aluminosilikát)

Z reaktoru pokračovaly produkty do kondenzačního systému – nepřímého spirálového vodního chladiče a tří sériově řazených kondenzačních nádob. Všechny nádoby kondenzačního systému byly opatřeny kónickým dnem a ventily sloužící k periodickému vypouštění kapalných produktů.

Pyrolýzní plyn pokračoval přes adsorbér s granulovaným aktivním uhlím (odstranění kyselých plynů a zbytků dehtu), membránový plynoměr (typ BK G4), bezpečnostní uzávěr proti prošlehnutí plamene (15cm vrstva kameniva, tlaková pojistka) až do plynového hořáku, kde byl spalován. Vzorky pyrolýzního plynu pro analýzy byly odebírány v odběrovém místě před adsorbérem do tedlarových vaků.

Po ukončení pyrolýzního testu byla jednotka samovolně ochlazena.

Podmínky pyrolýzních experimentů (složení vsázky a teploty v retortě a reaktoru) uvádí tab. 2.

4.3. Chromatografický rozbor kapalných produktů (GC/MS)

Kvalitativní stanovení složení vodných i organických částí kapalných pyrolýzních produktů bylo prováděno plynovým chromatografem Hewlett Packard HP 6890 s hmotnostním detektorem MSD 5973.

Chromatograf byl opatřen 30m kolonou DB XLB o průměru 0,25 mm. Nosným plynem bylo helium o čistotě 4.8. Kolona byla první minutu analýzy vyhřívána na 50 °C, poté se teplota zvyšovala z 50 °C na 300 °C (10 °C min⁻¹) a teplota 300 °C byla držena 6 minut. Chromatogramy byly vyhodnoceny pomocí softwaru ChemStation a k identifikaci detekovaných sloučenin byla použita databáze NIST.

Tab. 2 Podmínky pyrolyzních experimentů**Tab. 2** Conditions of pyrolysis experiments

Označení pyrolýzy	HU	Biomasa	t_{pyr} [°C]	$t_{\text{term.č.}}$ [°C]	$t_{\text{kat.č.}}$ [°C]
4P	100 %	–	650	400	300
5P	100 %	–	650	400	400
1K U+ŘP	65 %	35 % ŘP	650	400	300
2K U+ŘP	65 %	35 % ŘP	650	400	400
3K U+ŘP	35 %	65 % ŘP	650	400	300
4K U+ŘP	35 %	65 % ŘP	650	400	400
5K U+ŘP	–	100 % ŘP	650	400	400
6K U+SS	65 %	35 % SS	650	400	300
7K U+SS	65 %	35 % SS	650	400	400
8K U+SS	35 %	65 % SS	650	400	300
9K U+SS	35 %	65 % SS	650	400	400
10K U+SS	–	100 % SS	650	400	400
11K U+LV	65 %	35 % LV	650	400	300
12K U+LV	65 %	35 % LV	650	400	400
13K U+LV	35 %	65 % LV	650	400	300
14K U+LV	35 %	65 % LV	650	400	400
15K U+LV	–	100 % LV	650	400	400

Organické fáze pyrolyzních kondenzátů obsahovaly desítky až stovky identifikovaných sloučenin. Pro snazší interpretaci výsledků byly identifikované sloučeniny rozděleny do skupin (frakcí), a to dle: i) chemického složení; ii) dle bodů varu.

Skupiny dle chemického složení:

- areny (aromatické uhlovodíky),
- alifatické uhlovodíky,
- kyslíkaté sloučeniny (uhlovodíky obsahující jeden či více atomů kyslíku),
- ostatní sloučeniny (uhlovodíky s jedním či více atomy dusíku, popř. neidentifikované sloučeniny).

Skupiny definované bodem varu:

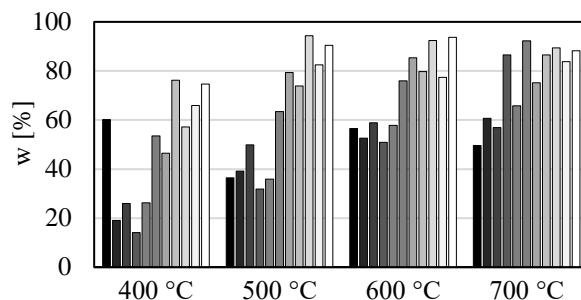
- do 180 °C (odpovídá lehkému oleji),
- 180 – 220 °C (odpovídá střednímu oleji),
- 220 – 270 °C (odpovídá těžkému oleji),
- 270 – 370 °C (odpovídá antracenovému oleji),
- nad 370 °C (odpovídá frakci označované jako zbytek, dehtová smola nebo asfalt).

5. Výsledky a diskuse

5.1. Mikropyrolyzní jednotka – hmotnostní bilance

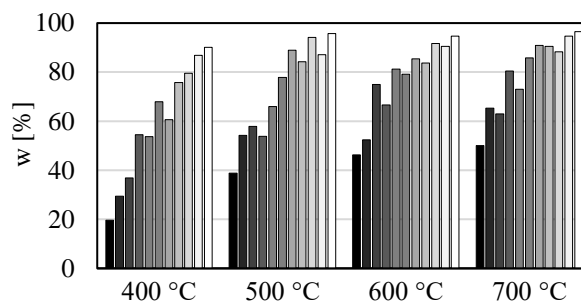
Následující grafy znázorňují výsledky hmotnostní bilance mikropyrolyzních testů, resp. výtěžky těkavých produktů tedy látek, které se během mikropyrolyzy z pyrolyzovaného materiálu uvolnily. Výtěžky těkavých produktů z mikropyrolyzy směsi hnědého uhlí a biomasy (ŘP, SS i LV) rostl, a to s rostoucím procentuálním zastoupením biomasy v pyrolyzované směsi.

Směsi uhlí a řepkových pokrutin



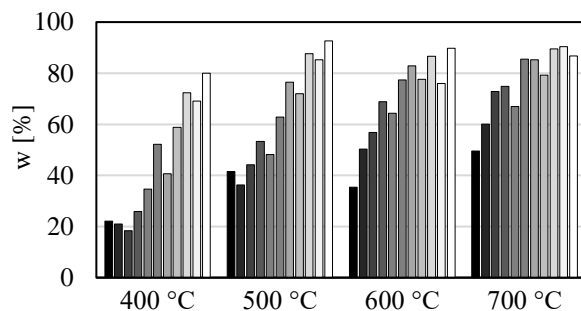
Obr. 4 Hmotnostní podíly těkavých produktů (HU - černá, 10% krok směsi až po 100 % ŘP – bílá)
Fig. 4 Yields of volatiles (HU – black, mixture step 10 % up to 100 % of ŘP – white)

Směsi uhlí a slupek slunečnicových semen



Obr. 5 Hmotnostní podíly těkavých produktů (HU - černá, 10% krok směsi až po 100 % SS – bílá)
Fig. 5 Yields of volatiles (HU – black, mixture step 10 % up to 100 % of SS – white)

Směsi uhlí a slupek lihovarských výpalků



Obr. 6 Hmotnostní podíly těkavých produktů (HU - černá, 10% krok směsi až po 100 % LV – bílá)
Fig. 6 Yields of volatiles (HU – black, mixture step 10 % up to 100 % of LV – white)

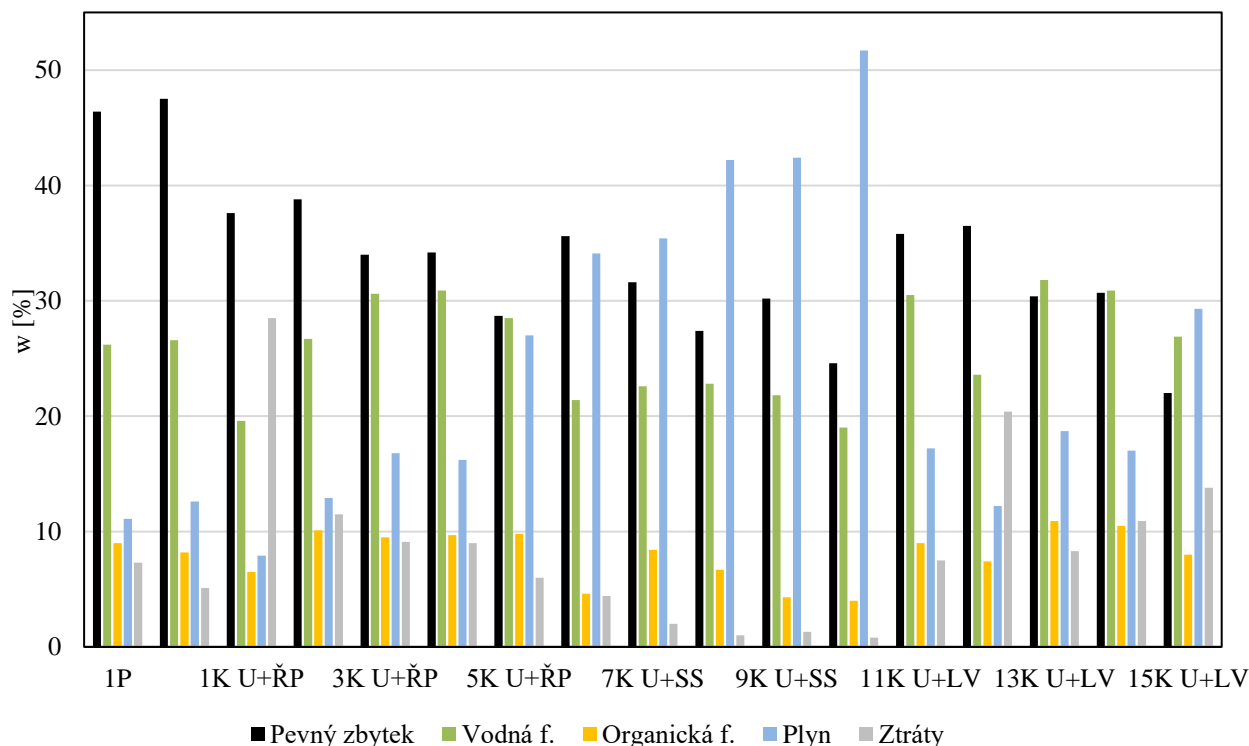
Docházelo tedy k vyšší konverzi na výsledné plynné a kapalné pyrolyzní produkty, resp. k vyššímu rozkladu pyrolyzovaného materiálu. Z grafů také vyplývá, že konverze na plynné a kapalné produkty se zvyšovala s rostoucí teplotou pyrolyzy, jelikož docházelo nejen k vyššímu rozkladu biomasy, ale i k rozkladu uhlí.

Největší vývin těkavých produktů vykázaly kopyrolýzy uhlí a slupek slunečnicových semen. Lze vysledovat, že pyrolyzní teplota 400 °C byla příliš nízká, jelikož s výjimkou směsi s velmi vysokým procentuálním obsahem biomasy docházelo jen k mírně přeměně pyrolyzovaného materiálu na těkavé produkty. Při pyrolyzních teplotách 600 °C a 700 °C docházelo k největšímu rozkladu pyrolyzovaného materiálu na těkavé produkty. Pro pyrolyzy na pilotní jednotce tak, s přihlédnutím

na kvalitativní složení těkavých produktů, byla zvolena pyrolyzní teplota 650 °C.

5.2. Pilotní jednotka – hmotnostní bilance

Graf na Obr. 7 obsahuje výtěžky produktů z (ko)pyrolyzních experimentů na pilotní jednotce. Ztráty uvedené pro každý experiment byly způsobeny úsadami v kondenzačním systému (na stěnách kondenzačních nádob), popř. při manipulaci s produkty.



Obr. 7 Hmotnostní bilance - pilotní jednotka
Fig. 7 Mass balance – pilot unit

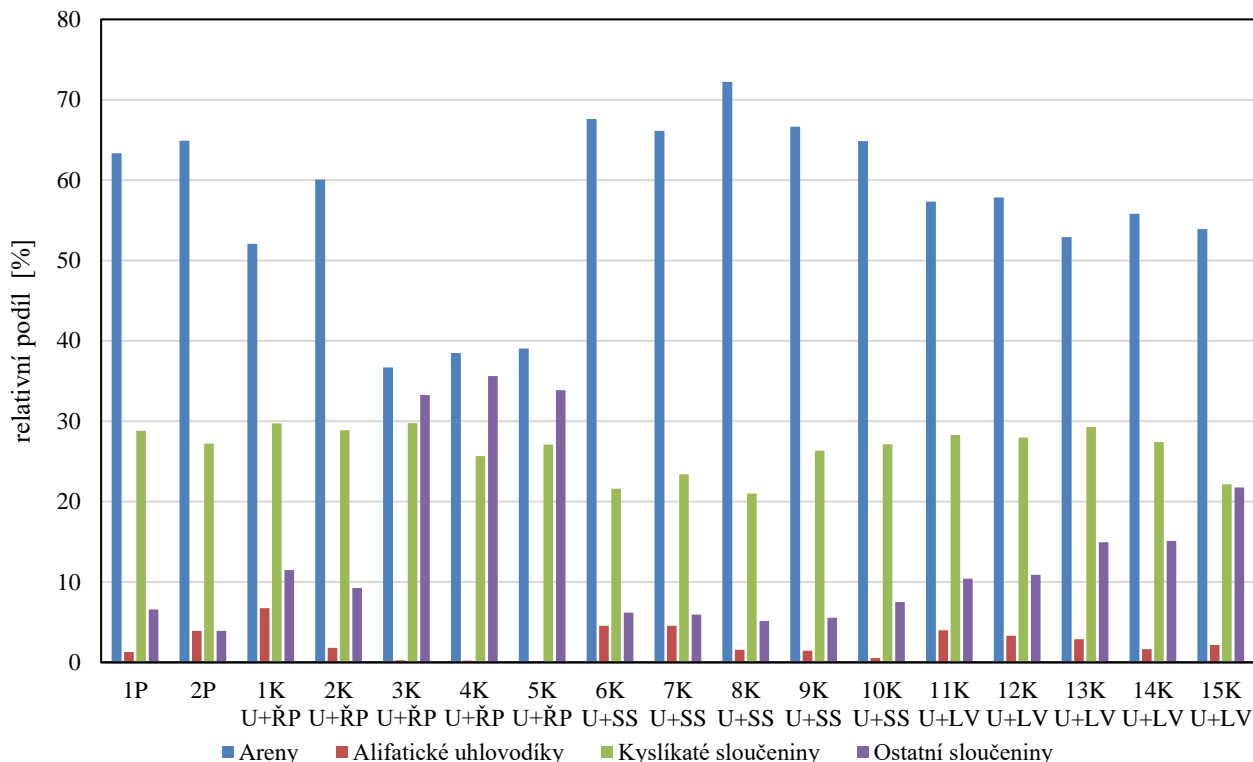
Nejvyšší výtěžky organických fází pocházely z pyrolyz s lihovarskými výpalky, poté s řepkovými pokrutinami, nejnižších výtěžků dosahovaly slunečnicové slupky. Vyšší podíl biomasy v pyrolyzované směsi (3K - 5K, 13K - 15K) způsobil vyšší výtěžek organické fáze, avšak u slupek slunečnicových semen tento efekt nebyl pozorován, což bylo způsobeno rozkladem materiálu až na plynné produkty. U organických fází kondenzátů z kopyrolýz uhlí s řepkovými pokrutinami a z kopyrolýz se slupkami slunečnicových semen lze vysledovat, že pravděpodobně docházelo k uplatnění synergického efektu, kdy pro směsi s 35 % biomasy a teplotou v katalytické části reaktoru 400 °C (ŘP - 2K, SS - 7K) byl výtěžek organických fází oproti očekávání dle aditivní metody vyšší. Stejně by tomu mohlo být i u kopyrolýz uhlí

s lihovarskými výpalky, avšak u kopyrolýzy 12K došlo k úniku těkavých produktů z reaktoru.

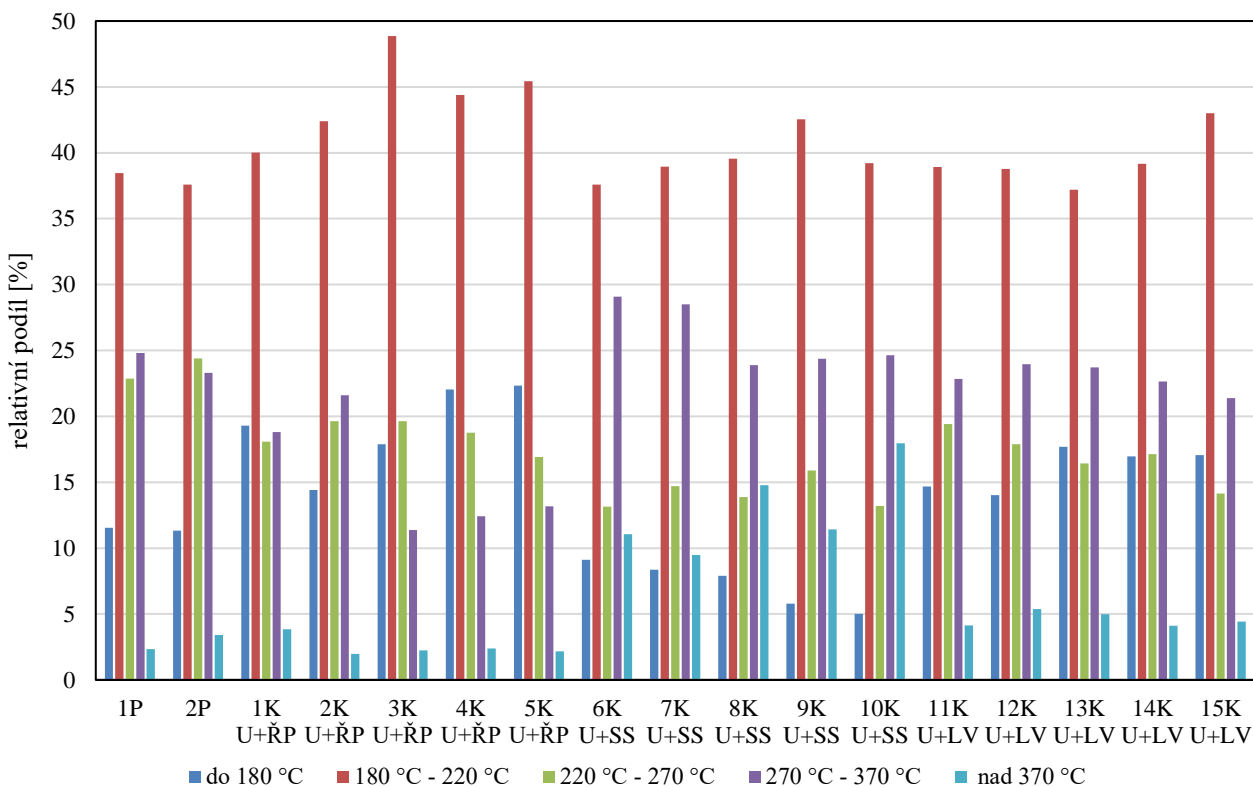
Při navýšení teploty v katalytické části reaktoru z 300 °C na 400 °C a zachování ostatních podmínek pyrolyzy (4P => 5P, 1K => 2K, 3K => 4K, 6K => 7K, 8K => 9K, 11K => 12K, 13K => 14K) bylo pozorováno, že docházelo většinou k velmi mírnému poklesu výtěžků organické fáze kondenzátu.

5.3. Pilotní jednotka – složení kapalných produktů

Následující 2 grafy udávají zastoupení identifikovaných sloučenin rozdělených do skupin dle: i) jejich typu; ii) bodu varu.



Obr. 8 Zastoupení identifikovaných látek v organické fázi kondenzátu - podle typu sloučenin
Fig. 8 Representation of identified substances in the organic phase of the condensate - according to the type of compounds



Obr. 9 Zastoupení identifikovaných látek v organické fázi kondenzátu - podle bodu varu
Fig. 9 Representation of identified substances in the organic phase of the condensate - according to boiling point

V organických fázích pyrolýzních kondenzátů bylo identifikováno cca 70 – 130 sloučenin. Skupina s označením areny zahrnuje např.: toluen, xyleny, naftalen, fenantren, alkylované substituenty benzenu a naftalenu, fenantrenu atd. Do skupiny alifatických uhlovodíků byly zařazeny nasycené i nenasycené uhlovodíky jako oktan, okt-1-en, dekan, dek-1-en, tridekan, heptadekan atd. Nejvýznamnějšími kyslíkatými sloučeninami byly fenoly, benzofurany nebo naftoly. Součástí skupiny s označením ostatní sloučeniny byly zejména dusíkaté sloučeniny (u kopyrolýzy) a sloučeniny, jejichž chemické složení nebylo možné určit (pyrolýzy i kopyrolýzy).

Graf na obr. 8 ukazuje, že zvýšení teploty v katalytické části způsobilo u pyrolýzy s ŘP a LV nárůst podílu arenů v organické fázi kondenzátu, u SS došlo naopak k poklesu jejich podílu. Nejnižší relativní podíly arenů v organických fázích kondenzátů vykazovaly ŘP, naopak nejvyšší podíly arenů pocházely z kopyrolýzy se SS. Podíly alifatických uhlovodíků v organických fázích pyrolýzních kondenzátů byly nejvyšší u kopyrolýzy s 35% přídavkem biomasy - nejvyšší podíl alifatických sloučenin pocházel z kopyrolýzy uhlí a 35 % ŘP s teplotou v katalytické části reaktoru 300 °C (1K). Vysoký obsah dusíku v ŘP a v LV (viz tab. 1) se projevil vysokým podílem dusíkatých sloučenin zahrnutých do skupiny ostatních sloučenin.

Nárůst podílu lehčích frakcí způsobila přítomnost biomasy ve vsázce, kdy nejvýraznější nárůst těchto frakcí vykazovaly organické fáze kondenzátů z kopyrolýzy s ŘP (1K – 5K) a LV (11K – 15K); přídavek SS (6K – 10K) se na podílech těchto frakcí výrazně neprojevil (oproti pyrolýzám uhlí 1P a 2P). Organické fáze kondenzátů z kopyrolýzy s řepkovými pokrutinami navíc obsahovaly nejnižší podíly frakce s b. v. od 270 °C do 370 °C.

Faktor, který by komplikoval zpracování organických fází kapalných pyrolýzních produktů v rafinériích, je vysoký podíl kyslíku v těchto produktech oproti ropě; ropa obsahuje hm. podíl kyslíku 0,05 – 1 % [16]. Přítomný kyslík navíc způsobuje nestabilitu a postupnou degradaci organických fází při jejich dlouhodobém skladování (tzv. stárnutí) [17]. Z tohoto důvodu by bylo vhodné upravit složení organických fází ještě v chemické části koksovy, popř. v rafinérii před přidáním k ropné surovině, a to procesem hydrokrakování, resp. hydrodeoxygenace (HDO). Při procesu HDO je surovina zpracována vodíkem za přítomnosti katalyzátoru (Mo, Ni nebo Co) [16, 18]. Chemická část koksovy je technologické zařízení, které by bylo nutné výrazně upravit na podmínky zpracování kapalných produktů, jelikož její dosavadní činnost byla zaměřena na pevný produkt - koks. Pro odstranění kyslíku z organických fází by mohla být použita např. ta část, která sloužila původně pro hydrogenační rafinaci benzolu; v kolonách docházelo k hydrogenaci nenasycených uhlovodíků a transformaci obsaženého kyslíku, síry a dusíku na vodu, sulfan, resp. amoniak [19].

5.4. Další kroky výzkumu

Dalším krokem v rámci experimentů by měly být pyrolýzní pokusy s násobně větší navázkou než je 10 kg,

kteří budou ještě lépe simulovat reálné použití a díky kterým bude možné zkoumat důležité procesní parametry. K těmto parametrům patří například: zrnitost a vlhkost vstupních materiálů a jejich způsob mísení, hustota vsázky, resp. způsob plnění komor a dále ověření rychlosti ohřevu materiálu, pyrolýzní teploty a prodlevy na této teplotě.

Po stanovení procesních podmínek bude provedena materiálová a energetická bilance, na základě které by měla být provedena tepelná a zejména ekonomická analýza. V úvahu je třeba vzít i) vhodný biomateriál, jehož bude dostatečný nadbytek, aby dokázal pokrýt potřeby koksovy, popř. vytipovat zástupný materiál; ii) náklady na úpravu koksovacích komor – plnění komor, vedení plynů atp.; iii) započítat dopravní náklady nejen na biomateriál, ale i na hnědé uhlí, které by bylo nutné převážet přes téměř celou republiku; iv) náklady na technologickou úpravu chemické části koksovy; v) využití nejen kapalného pyrolýzního produktu, ale i pyrolýzního plynu (jako topného plynu) a zbytku (ke spálení, nebo jako surovina k výrobě adsorpčních materiálů); vi) vypracování konceptu dopravy upravených kapalných produktů do rafinérie (vlak vs. cisterny vs. potrubí)

6. Závěr

Kopyrolýzy hnědého uhlí a odpadních materiálů pocházející z průmyslových, nebo potravinářských provozů by prováděny za účelem testování použitelnosti těchto směsí v odstavených koksárenských bateriích, které by po odstavení a ukončení výroby vysokopecního či slévárenského koksu mohly sloužit k výrobě kapalných produktů vhodných pro výrobu paliv.

Využití baterií tímto způsobem by bylo samozřejmě ovlivněno situací na trhu s kapalnými palivy. Ta je ovšem v současné době, v důsledku válečného konfliktu a související politické situace, obtížně predikovatelná a nestabilní.

Z hmotnostní bilance vyplývá, že nejvyšší výtěžky organických fází pocházely z kopyrolýzy uhlí a lihovarských výpalků a poté z kopyrolýzy s řepkovými pokrutinami. Avšak vzhledem ke složení těchto fází (vyšší podíl alifatických a aromatických uhlovodíků, nižší podíl uhlovodíků s heteroatomy a vyšší podíl lehkých frakcí) se jako nejvýhodnější materiál jeví řepkové pokrutiny s hmotnostním podílem 35 % v pyrolýzované směsi a teplotou 300 °C v katalytické části termicko-katalytického reaktoru.

Před realizací záměru znovuvyužití koksárenských baterií bude nutné provést experimenty na násobně větším zařízení a ověřit procesní podmínky pyrolýzy a dále spočítat materiálovou, energetickou a zejména ekonomickou bilanci celé technologie.

Poděkování

Práce byla realizována s podporou grantového projektu TAČR TH02020443 Termické zpracování vedlejších zemědělských produktů na látky využitelné jako bi-

osložky pohonných hmot. Autoři děkují TAČR za poskytnutí finančních prostředků na dané výzkumné aktivity.

Seznam zkratk

DDGS	dry distillery grain with solubles (lihovarské výpalky)
HDO	hydrodeoxygenace
HU	hnědé uhlí
K	kopyrolýza
LV	lihovarské výpalky
P	pyrolýza
ŘP	extrahované řepkové pokrutiny
SS	slupky slunečnicových semen

Literatura

- Šebelík V. *Koksárenství v Českých zemích a na Slovensku*; Informační publikace, Hutní projekt Frýdek-Místek, 1996
- Delivering the European Green Deal. European Commission. https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal/delivering-european-green-deal_en (accessed July 07, 2023)
- Roubíček V., Buchtele J. *Uhlí - zdroje, procesy, užití*; Montanex: Ostrava, 2002
- Czudek S., Hermann R., Ciahotný K., Šafářová M.: Praktické zkušenosti s použitím hnědého uhlí při výrobě vysokopečnického koksu. *Hutnické listy* **2013** 6 (1), 13 - 16
- Kozina A., Píša M., Šplíchal B. *Koksárenství*; SNTL/ALFA: Praha, 1973
- Píša M. *Výroba koksu*; SNTL: Praha, 1978
- OKK koksovny. <https://www.koksovny.cz/cz/> (accessed June 29, 2023)
- Produkce tuhých fosilních paliv za rok 2022 Energetická statistika, MPO. <https://www.mpo.cz/assets/cz/energetika/statistika/tuha-paliva/2023/1/Produkce-tuhych-fosilnich-paliv-za-rok-2022.pdf> (accessed June 30, 2023)
- S. Czudek – Koksovna Třineckých železáren [ústní sdělení], Třinec, 25. 5. 2023
- Pillar H. Fünf vor Zwölf - der letzte RAG-Koks, 2011. WAZ, <https://www.waz.de/staedte/bot-trop/fuenf-vor-zwoelf-der-letzte-rag-koks-id4718200.html> (accessed June 30, 2023)
- Jílková L., Ciahotný K., Kusý J.: Co-pyrolysis of brown coal and biomass mixtures and liquid product treatment; *The Holistic Approach to Environment*, **2014**, 3, 129 – 135
- Bauer J., Janík M., Kubička R., Včelák V.: *Koksárenství a úprava uhlí; sešit 3: Chemické využití uhlí*; skriptum, VŠCHT Praha, 1976
- Valeš, J.; Kusý, J.; Anděl, L.; Šafářová, M. Možnosti využití pokrutiny z výroby rostlinného oleje pro energetické účely, 2011. Biom. [https://biom.cz/cz/odborne-clanky/moznosti-vyuziti-](https://biom.cz/cz/odborne-clanky/moznosti-vyuziti-pokrutiny-z-vyroby-rostlinneho-oleje-pro-energeticke-ucely)

pokrutiny-z-vyroby-rostlinneho-oleje-pro-energeticke-ucely (accessed Dec 07, 2022)

- Hořák, J. Nakládání s lihovarskými výpalky. Diplomová práce, Mendelova univerzita v Brně, 2011.
- Zeman, L.; Tvrzník, P. Využití vedlejších produktů vznikajících při výrobě bioetanolu, 2007. Výzkumný ústav živočišné výroby. <https://vuzv.cz/wp-content/uploads/2018/04/Zeman-vypalky-2007.pdf> (accessed July 12, 2022)
- Blažek, J.; Rábl, V. *Základy zpracování ropy*; VŠCHT Praha: Praha, 2006
- Venderbosch R. H., Prins W. Fast pyrolysis technology development. *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, **2010**, 6, 178-208
- Furimsky, E. Catalytic hydrodeoxygenation. *Appl. Catal., A* **2000**, (199), 147–190.
- Beňo Z. Koksárenství – 6. přednáška, 2020 https://e-learning.vscht.cz/pluginfile.php/73657/mod_resource/content/0/Koks%C3%A1renstv%C3%AD%206%20prednaska.pdf (accessed Sept 15, 2023).

Summary

Possible Uses of Decommissioned Coke Batteries

Lenka Polívková, Karel Ciahotný, Jaroslav Kusý, Josef Valeš

Since the 80s of the 20th century, as a result of the reduction in demand for coke, economic crises and the availability of coking coal, the operations of coke plants in Europe have been ending. Furthermore, the pressure for using renewable energy sources continues to increase, including the production of fuels. In most cases, the current solution is to add bio-components to fuels produced in the classical way from oil. There are considerations about reusing these coke batteries, this time for the production of liquid fuels. Therefore, this work is devoted to the processing of biomaterials mixed with brown coal by the pyrolytic process.

Extracted rapeseed meal, sunflower seed husks and dry distillery grain with solubles (DDGS) were selected as biomaterials. They are waste material from various productions, but these materials also show good energy potential. The brown coal came from the ČSA quarry, which is characterized by a low content of sulfur and ash and also improves the properties of liquid pyrolysis products, because it reduces polarity of organic phase, which enables easier separation of the aqueous and liquid phases of the product. Pyrolysis experiments were carried out in two different pyrolysis devices - i) in a micropyrolysis unit (sample loading: in the order of mg, heating rate: 100 °C s⁻¹, fast removal of pyrolysis products); ii) in the pilot unit (sample weight: approx. 10 kg, heating rate: 5.2 °C min⁻¹ and slower removal of pyrolysis products, cuboid shape of the pyrolysis retort simulating a coke oven battery).

On the basis of mass balances and characteristics of micro-pyrolysis products, the pyrolysis temperature for pilot experiments was set at 650 °C. Behind the pyrolysis retort of the pilot unit, a thermic-catalytic reactor (catalyst: sulfurized aluminosilicate based on Ni-W) was connected in order to improve the quality of volatile pyrolysis products.

The highest yields of organic phases of liquid products came from co-pyrolysis of coal and DDGS and coal with rapeseed meal. However, the characteristics of organic phases determined as the most advantageous material for the pyrolytic processing the rapeseed meal (specifically a higher proportion of aliphatic and aromatic hydrocarbons, a lower proportion of hydrocarbons with heteroatoms and a higher proportion of light fractions). The most beneficial pyrolysis mixture contained 35 % of rapeseed meal and the temperature in the catalytic part of the thermic-catalytic reactor was 300 °C.