

Michal RITZ^{*}, Pavel JUREČKA^{**}, Pavel SEDLÁČEK^{***}, Zdeněk KLIKA^{****},
David MOHYLA^{*****}, Vít CHALUPA^{*****}, Vlasta ŠTEFANIDESOVÁ^{*****}

PRODUKTY SPALOVÁNÍ TUHÝCH PALIV V MALÝCH DOMÁCÍCH TOPENIŠTÍCH

II. SPALOVÁNÍ HNĚDOUHELNÝCH PELET

PRODUCTS OF COMBUSTION SOLID FUELS IN SMALL DOMESTIC FURNACES

PART II. COMBUSTION OF BROWN COAL PELLETS

Abstrakt

Tato práce navazuje na studii zabývající se sledováním emisí vznikajících při spalování hnědého uhlí v malém topeništi [8]. Na modelovém zařízení simulujícím malé domácí topeniště byly spalovány hnědouhelné pelety. Pro výrobu pelet bylo použito hnědé uhlí s vysokým obsahem síry a popela. Byly vyrobeny tři šarže pelet lišící se zrnitostí materiálů použitých pro přípravu pelet a použitím odsiřovacího aditiva. Jako aditivum byl použit hydroxid vápenatý. Během spalování byly sledovány teploty v topeništi i teploty odcházejících spalin. Rovněž byly při spalování měřeny emise CO₂, CO, SO₂, NO, O₂ a plynných uhlovodíků. Při spalování aditivovaných pelet byla průměrná koncentrace oxidu siřičitého přibližně o 75 % nižší než při spalování neaditivovaných pelet. Dále byly odebrány vzorky plynných emisí pro stanovení vybraných těžkých kovů (Cr, Ni, Cu, Zn, As, Se, Hg a Pb). V použitých peletách i v ložových a úletových popelech byly stanoveny tyto prvky: Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Hg a Pb. Ze získaných výsledků byla zjištěna distribuce prvků při spalování hnědouhelných pelet v malém topeništi. Většina stanovovaných prvků byla majoritně zastoupena v ložovém popelu (Al, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb). V úletovém popelu se vyskytovalo hlavně Pb a Se. Těžké prvky (Cl, Br a Hg) se hlavně vyskytovaly v plynných emisích. Síra při spalování neaditivovaných pelet převážně přecházela do plynných emisí; při spalování aditivovaných pelet byla dominantně vázáná ve formě síranu vápenatého v ložovém popelu. Výskyt arsenu rovněž závisel na aditivaci pelet; se vzrůstem aditivace došlo k poklesu obsahu As v úletovém popelu. Podobná závislost byla ve slabší míře zaznamenána i u dalších prvků (Se, Cl, Br, Pb a Hg). Z ložových popelů byly provedeny a analyzovány vodné výluhy dle Vyhlášky MŽP č. 383/2001 Sb. Ve výluzích byly stanoveny tyto ukazatele: pH, konduktivita, chloridy, sírany, Co, Cr, Cu, Fe, Mn Ni a Zn. Z důvodů vyšších hodnot síranů, konduktivity a částečně i pH byly popely zařazeny do třídy vyluhovatelnosti II.

Abstract

This article is second part of the previously mentioned research report that has dealt with combustion products of brown coal combustion in small furnaces [8]. The model apparatus was constructed for simulation of brown coal combustion in a small domestic furnace. Three samples of brown coal pellets with different amounts of additive and different grain size were combusted and studied. Calcium dihydroxide was used as additive. Temperatures within furnace and of exhaust gases as well as emissions of CO₂, CO, SO₂, NO, O₂ and of gaseous hydrocarbons were measured during combustion. Moreover, for the determination of selected heavy metals (Cr,

* Ing., Katedra analytické chemie a zkoušení materiálu, VŠB-TU Ostrava

** Ing., CSc., Katedra tepelné techniky, VŠB-TU Ostrava

*** Ing., Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., Budovatelů 2830, Most

**** Prof. Ing., CSc., Katedra analytické chemie a zkoušení materiálu, VŠB-TU Ostrava

***** Katedra tepelné techniky, VŠB-TU Ostrava

***** Ing., Katedra tepelné techniky, VŠB-TU Ostrava

***** RNDr., Ph.D., Vysokoškolský ústav chemie materiálů, VŠB-TU Ostrava

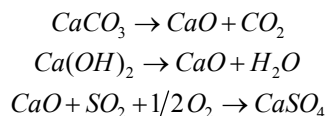
Ni, Cu, Zn, As, Se, Hg and Pb) the samples of gaseous emissions were collected. Equally in brown coal pellets, in bottom ashes and in fly ashes selected elements were determined (Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Hg and Pb) and their distributions were calculated. A predominant part of total mass of some elements (Al, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb) was found in bottom ash, while Se and Pb were found mostly in fly ash and Cl, Br and Hg were present mostly in gaseous emissions. During combustion of non-additive pellets sulfur occurred mainly in gaseous emissions, but at combustion of pellets with additive the sulfur was predominantly bonded by bottom ash. Similar decrease of volatility was found for As, Se, Cl, Br and Hg. The leaching extractability tests of bottom ashes were performed.

Key words: pellet combustion, emission, distribution of elements, domestic combustion

Úvod

Uhelné společnosti produkují tři základní typy uhlí; uhlí energetické, uhlí tříděné a uhlí prachové. Uhlí tříděná jsou převážně určena pro spalování v malých a středních zdrojích. Uhlí prachová vznikají při výrobě druhů tříděných uhlí jako podsítné a nacházejí uplatnění v oblasti „velké“ energetiky a teplárenství. Hnědá uhlí oproti černým obsahují podstatně vyšší obsah síry, která se při spalování dostává do ovzduší především ve formě oxidu siřičitého. Emisní limity pro oxid siřičitý i ostatní polutanty, stejně jako rozdělení zdrojů emisí, jsou stanoveny především zákonem č. 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší a dalšími souvisejícími vyhláškami [1, 2, 3].

Vzhledem ke stanoveným emisním limitům je třeba řešit možnosti zlepšení kvalitativních parametrů spalin, zejména množství síry odcházející do ovzduší při procesu spalování. Jednou z možností je aditivace uhlí přídavkem vhodných látek (aditiv), které při procesu spalování vážou část vznikajících oxidů síry či jinak příznivě ovlivňují proces spalování. Aditivace uhlí s vyšším obsahem síry umožňuje spalování tohoto uhlí v běžných topeništích (roštové kotle), aniž by byl překročen limitní obsah oxidu siřičitého ve spalinách [4, 5, 6]. Jako aditivum bývá používán vápenec či hydroxid vápenatý. Obě tyto látky jsou schopny v podmínkách topeniště reagovat se vznikajícím oxidem siřičitým za tvorby tuhého produktu (síranu vápenatého), který přechází do ložového popela. Tím dochází ke snížení obsahu oxidu siřičitého v odcházejících spalinách. Reakce probíhají následovně:



V současné době se aditivovaná paliva vyrábějí pouze z prachových uhlí a používají se pro velká a střední topeniště. Aditivovaná uhlí pro malá topeniště na trhu s pevnými palivy chybí. V rámci řešení projektu GA ČR č. 105/02/0163 s názvem: „Studium vlivu složení výše-popelnatého hnědého uhlí pro energetické účely na afinitu a těkavost toxických prvků a látek“ bylo na VŠB-Technické univerzitě Ostrava postaveno spalovací zařízení, jakožto model malého domácího topeniště. Jedním z cílů projektu bylo studium emisí vybraných polutantů vznikajících při spalování aditivovaných i neaditivovaných pelet vyrobených z hnědého uhlí s velkým obsahem síry.

Experimentální část

Charakteristika použitých hnědouhelných pelet

Pro přípravu pelet bylo použito hnědé uhlí s vysokým obsahem síry a popela [8]. Základní technologický rozbor použitého uhlí a připravených pelet je uveden v tab. 1.

Celkem byly připraveny tři šarže pelet lišící se přítomností aditiva a zrnitostí materiálů použitých pro přípravu pelet (hnědé uhlí, aditivum, pojivo). Jako odsiřovací aditivum byl použit vápený hydrát (hydroxid vápenatý; $Ca(OH)_2$). Pojivem při výrobě pelet byl přípravek na bázi pšeničného škrobu. Stručná charakteristika jednotlivých šarží je uvedena v tab. 2. Výroba pelet proběhla ve Výzkumném ústavu pro hnědé uhlí, a.s. Most. Pelety měly tvar válečku o průměru 1 cm a délce 2 – 4 cm

Tabulka 1: Základní technologický rozbor hnědého uhlí a připravených pelet

ukazatel	jednotka	uhlí	P I	P II, P III
obsah vody (celkový) - W_t	% hm.	20,09	17,48	16,08

ukazatel	jednotka	uhlí	P I	P II, P III
obsah vody (analytický) - W^a	% hm.	8,72	6,12	7,64
obsah popela - A^d	% hm.	15,24	13,23	25,39
obsah síry - S^d	% hm.	3,88	3,67	3,04
spalné teplo - Q_s^d	MJ.kg ⁻¹	24,75	24,59	21,64
výhřevnost - Q_i^d	MJ.kg ⁻¹	23,54	23,57	20,64

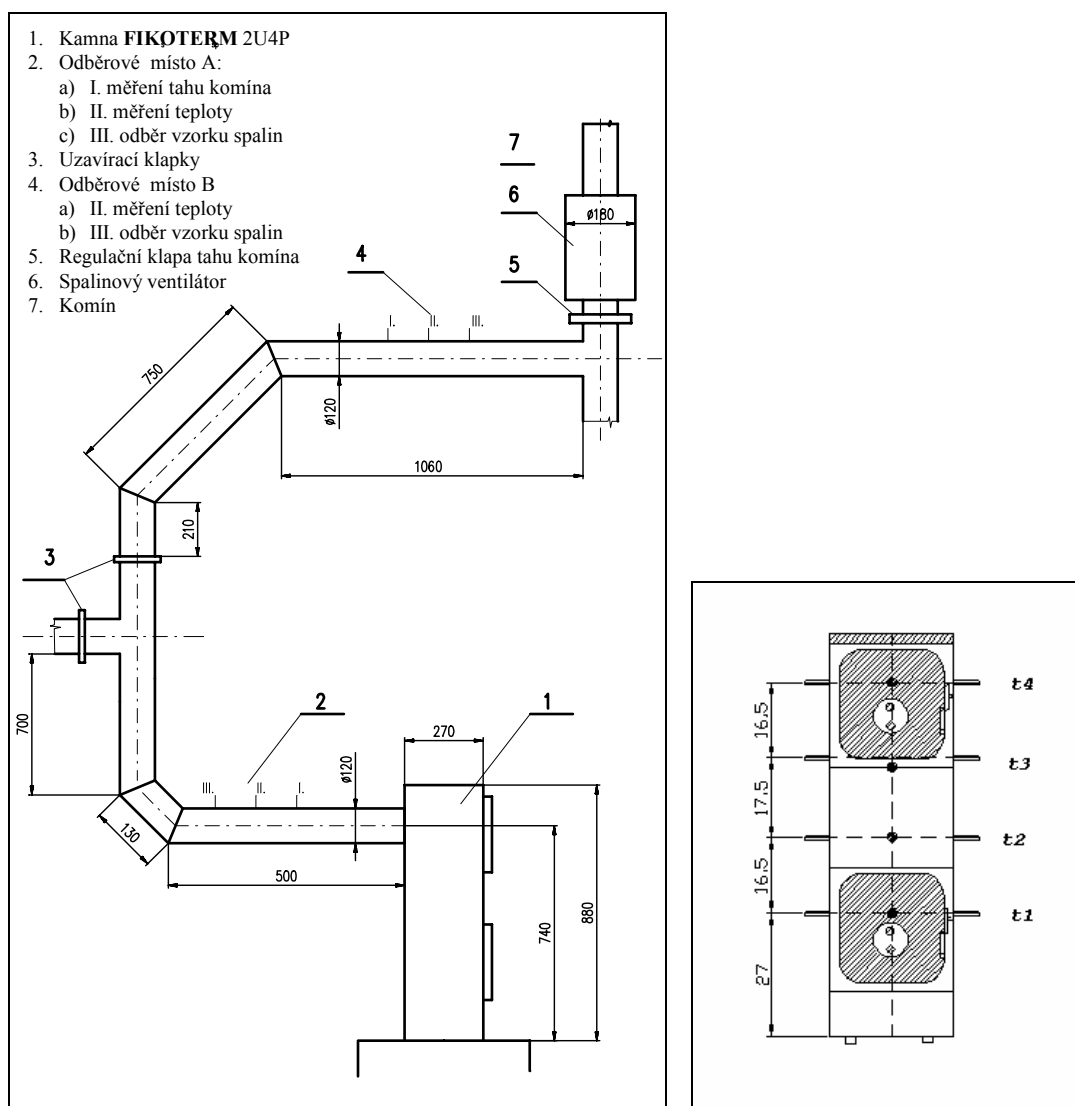
Poznámka: horní index ^d označuje bezvodý vzorek; horní index ^a označuje analytický vzorek

Tabulka 2: Stručná charakteristika jednotlivých šarží hnědouhelných pelet

šarže	obsah pojiva (hmot. %)	obsah aditiva (hmot. %)	zrnění materiálů použitých pro výrobu pelet
P I	2,0	-	< 3 mm
P II	2,0	9,9	< 3 mm
P III	2,0	9,9	< 1 mm

Spalovací aparatura

Spalování hnědouhelných pelet proběhlo na stejné spalovací aparatuře jako spalování hnědého uhlí. Podrobný popis aparatury včetně technických parametrů je uveden v článku o spalování hnědého uhlí [8]. Stručné schéma aparatury včetně umístění měřících a odběrových míst je uveden na obr. 1.



Obr. 1: Schéma spalovacího zařízení s odtahovou trasou spalin a schéma umístění teplotních čidel v topeništi

Příprava pelet

Suroviny pro přípravu pelet (hnědé uhlí, pojivo, případně aditivum) byly nadrceny na požadovanou velikost částic (viz tab. 2). Výrobní směs byla důkladně zhomogenizována a vložena do laboratorního lisovacího zařízení sestávajícího z drtících kol, lisovací matrice a řezacího zařízení. Materiál byl drtícími koly předhutňován a následně vtlačen do kanálků lisovací matrice. V kanálcích došlo k důkladnému zhutnění a k následnému vytlačení lisovaného materiálu ve formě cylindrického provazu. Za lisovací matricí bylo umístěno řezací zařízení, jehož pomocí byl materiálový provaz lámán na pelety požadované délky.

Spalování

Před počátkem každého spalovacího experimentu bylo provedeno důkladné vyčištění pracovního prostoru kamen a odtahové trasy spalin. Rovněž byla vyčištěna a připravena odběrová místa i odběrové aparatury. Zapálení vsázky v kamnech bylo realizováno injektorovým plynovým hořákem. Hmotnostní tok paliva pro jmenovitý tepelný výkon kamen 4 kW (při minimální účinnosti 72 %) byl stanoven dle ČSN 13 240 [7]. Příkládání pelet probíhalo v intervalu 60 minut. Po dobu cca 3 hodin bylo spalováno uhlí za účelem dosažení zdánlivě ustáleného (tzv. kvazistacionárního) teplotního stavu kamen. Vlastní měření a odběr vzorků byl započat až po ukončení této přípravné, ustalovací fáze. Před každým přiložením vsázky pelet byla kamna „prorošťována“. Hodinové hmotnostní toky pelet jsou uvedeny v tab. 3.

Tabulka 3: Hodinový hmotnostní tok pelet

použité pelety	hmotnostní tok pelet (g.h ⁻¹)
P I	1 143
P II	1 143
P III	1 284

Použité měřicí a odběrové aparatury

Pro měření tahu komína byl použit vysoce citlivý mikromanometr AIRFLOW MEDM 500 schopný měřit tlak v rozmezí 0 – 500 Pa. Měřicí místo tahu komína se nacházelo na začátku odtahové trasy spalin ihned za kamny (odběrové místo A). Umístění měřicího místa tahu komína bylo určeno dle normy [7].

Pro měření teplot v topeništi i teplot spalin byly použity plášťové termočlánky typu K (teplotní rozsah - 50°C až 1300°C). Měření teplot v topeništi probíhalo v celém výškovém profilu spalovacího prostoru kamen ve čtyřech nad sebou umístěných měřicích místech. Nejnižší bylo umístěno měřicí místo t1 (těsně nad roštem kamen), nejvyšší bylo umístěno měřicí místo t4 (ve vrchní části spalovacího prostoru) – viz obr.1. Měření teplot spalin probíhalo na dvou místech odtahové trasy spalin (odběrová místa A a B) – viz obr. 1.

Pro stanovení plyných emisí oxidu uhličitého, oxidu uhelnatého, sumy uhlovodíků (vyjadřované jako propan) a kyslíku byl použit automatický analyzátor plynů INFRALYT 400 (firmy JUNKALOR GmbH, Německo) pracující na principu infračervené spektroskopie (stanovení uhlovodíků a oxidů uhlíku) a elektrochemického čidla (stanovení kyslíku). Pro stanovení plyných emisí oxidů dusnatého a oxidu siřičitého byl použit automatický analyzátor plynů INFRALYT 50 (firmy SAXON JUNKALOR GmbH, Německo) pracující na principu infračervené spektroskopie. U obou použitých automatických analyzátorů byla autorizovaným servisním střediskem provedena kalibrace. Měření plyných emisí výše uvedených plynů probíhalo v odběrovém místě A.

Odběr vzorků plyných emisí pro stanovení některých stopových prvků probíhal pomocí aparatury dle metodiky US EPA č. 0060 (s modifikací absorpčních roztoků pro zachycení par rtuť dle ČSN EN 13211). Podrobný popis je uveden v předcházející studii [8]. Odběr plyných emisí probíhal v odběrovém místě A i B – viz obr. 1.

Příprava vzorků a použité analytické metody

Plynné emise vznikající při spalování všech tří šarží pelet byly odebírány ve dvou odběrových místech A a B (viz obr. 1.) do absorpčních roztoků pomocí odběrové aparatury. Absorpční roztoky byly po úpravě použity na stanovení těchto prvků: Pb, Ni, Zn, Cu, Cr (metoda FAAS); As, Se (metoda AAS s generací hydridů); Hg (rtuťový analyzátor AMA 254).

Ložový popel byl po ukončení spalování odebírán z popelníku kamen. Úletový popel byl odebírán po ukončení spalování ze stěn odtahové trasy spalin. Oba typy popelů byly homogenizovány a velmi jemně pomlety. Obsah prvků v popelech (s výjimkou rtuť) byl stanovován metodou XRF spektrometrie; rtuť byla

stanovována rtuťovým analyzátozem AMA 254. Stejnými technikami byly stanoveny i obsahy prvků v použitých peletách.

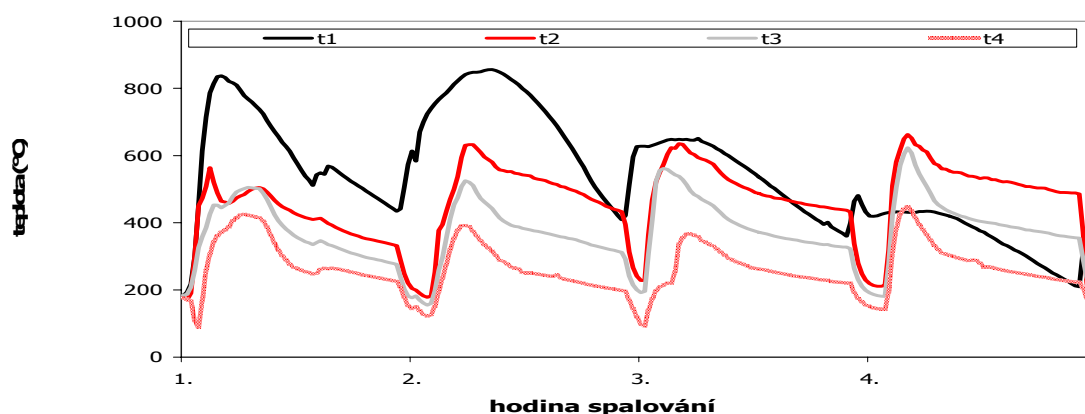
Mineralogické složení pelet a ložových popelů bylo stanoveno metodou rentgenové difrakce.

Výsledky a diskuze

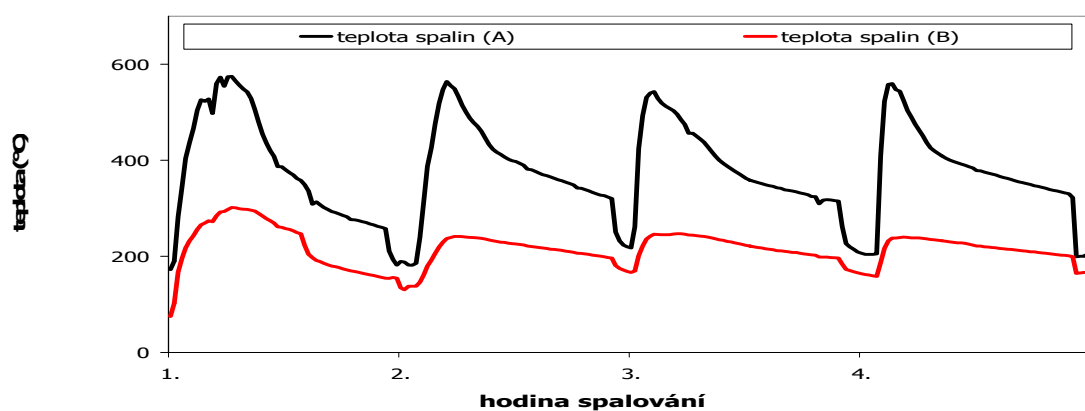
Teploty v topeništi a teploty spalin

Průběh teplot ve spalovacím prostoru při spalování pelet P I je na obr. 2. Průběh teplot spalin při spalování pelet P I je na obr. 3. Průběh teplot ve spalovacím prostoru i teplot spalin při spalování pelet P II a P III byl velmi podobný. Z průběhů teplot ve spalovacím prostoru i z průběhu teplot spalin je vidět, že i přes tříhodinovou ustalovací fázi, neprobíhalo spalování ustáleně, ale s určitou periodicitou. Po přiložení pelet následoval růst teploty (při hoření prchavé hořlaviny) a poté došlo k mírnému poklesu (při dohořívání tuhých zbytků). Podobný průběh teplot byl sledován i v předcházející studii zabývající se spalováním hnědého uhlí [8].

I přes značně periodický průběh teplot během spalování, byly z naměřených teplot v jednotlivých měřicích místech vypočteny průměrné hodnoty. Tyto měly sloužit jako orientační náhled na rozložení teplot v jednotlivých částech topeniště a odtahové trasy. V tab. 4 jsou uvedeny průměrné teploty (*pr.*) v jednotlivých částech topeniště a odtahové trasy; dále teploty minimální (*min.*) a maximální (*max.*). Průměrné hodnoty při spalování hnědého uhlí [8] a pelet se nepatrně lišily. Zatímco průměrné teploty v topeništi byly mírně vyšší při spalování hnědého uhlí (hlavně v bodě t1), průměrné teploty spalin byly vyšší při spalování pelet.



Obr. 2: Průběh teplot při spalování pelet P I ve spalovacím prostoru



Obr. 3: Průběh teplot spalin při spalování pelet P I

Tabulka 4: Hodnoty teploty plamene a teploty spalin

	Teploty v topeništi (°C)												Teploty spalin (°C)					
	t1			t2			t3			t4			A			B		
	min.	max.	pr.	min.	max.	pr.	min.	max.	pr.	min.	max.	pr.	min.	max.	pr.	min.	max.	pr.
PI	193	856	543	148	663	461	160	623	372	93	448	262	182	575	376	103	302	215
PII	65	691	538	148	795	467	144	684	400	117	618	299	167	738	391	137	305	223
PIII	70	947	497	149	735	454	159	722	418	72	576	299	151	589	377	126	239	206

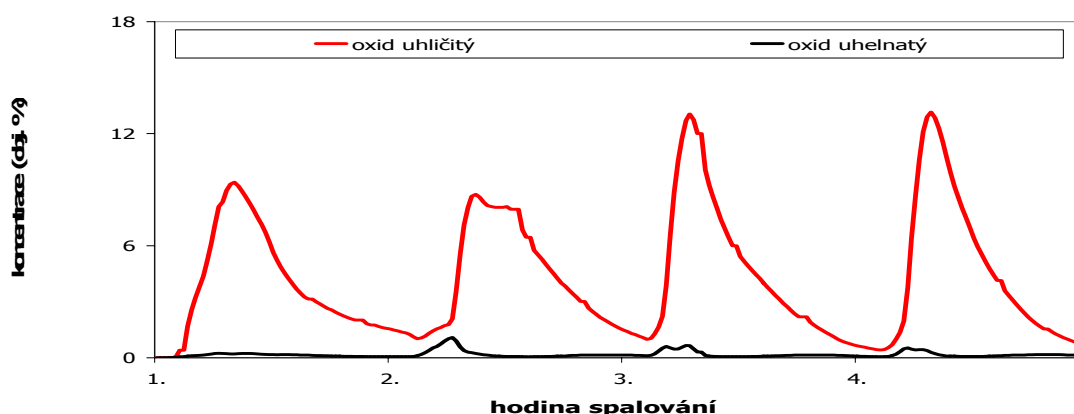
Obsah plynných látek

Během každého spalovacího experimentu byly v odběrovém místě A kontinuálně stanovovány hodnoty koncentrací těchto plynných látek: oxidu uhličitého (CO₂), oxidu uhelnatého (CO), kyslíku (O₂), oxidu siřičitého (SO₂), oxidu dusnatého (NO) a sumy uhlovodíků (přepočtené na propan). Hodnoty koncentrací oxidu dusnatého byly stejně jako při spalování hnědého uhlí [8] pod mezi stanovitelnosti (< 25,0 ppm) a z tohoto důvodu nebudou dále uváděny. Průběh koncentrací oxidu uhličitého a oxidu uhelnatého při spalování pelet P II je na obr. 4. Průběh koncentrací oxidu siřičitého a sumy uhlovodíků při spalování pelet P II je znázorněn na obr. 5. Průběhy koncentrací těchto látek při spalování pelet P I a P III byly velmi podobné.

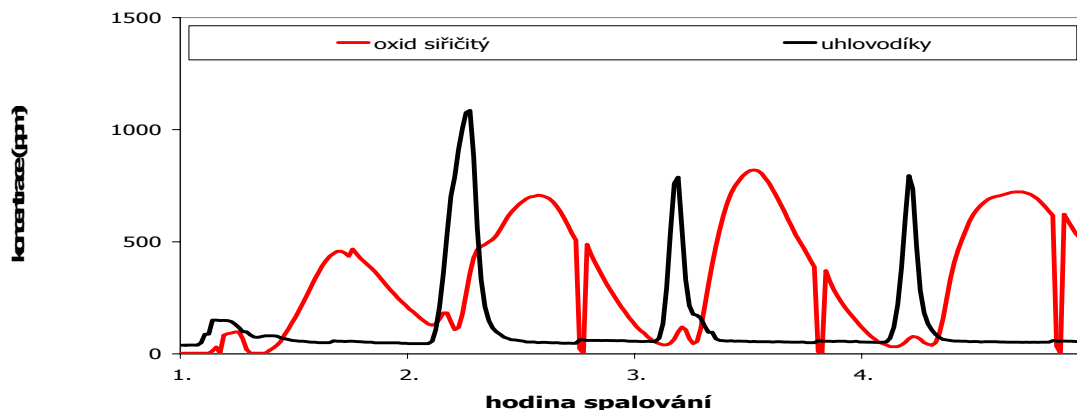
Stejně jako z průběhů teplot, lze i z průběhů koncentrací jednotlivých měřených látek vysledovat neustálenost a periodicitu spalovacího procesu v malém topeništi. U uhlovodíků a oxidu uhlíku měl průběh jejich okamžité koncentrace podobný charakter jako průběh teplot a maximálních koncentrací bylo dosaženo v první třetině příkladacího cyklu. Průběh koncentrací oxidu siřičitého se od průběhu teplot poněkud lišil a maximálních koncentrací bylo dosaženo přibližně v polovině příkladacího cyklu.

I přes značně periodický průběh koncentrací, byly vypočteny průměrné hodnoty koncentrací jednotlivých měřených látek. V tab. 5 jsou uvedeny průměrné hodnoty koncentrací jednotlivých látek (*pr.*); dále minimální (*min.*) a maximální (*max.*) hodnoty koncentrací. Průměrná hodnota obsahu SO₂ v plynných emisích při spalování neaditivovaných pelet byla velmi podobná jako při spalování hnědého uhlí [8] (1 310,8 ppm). Velmi podobné byly i průměrné hodnoty koncentrací ostatních měřených plynných látek.

Při spalování obou šarží pelet aditivovaných hydroxidem vápenatým (PII a PIII) byla průměrná koncentrace oxidu siřičitého v plynných emisích výrazně menší než při spalování neaditivovaných pelet. U pelet PII došlo ke snížení průměrné koncentrace o cca 74 %; u pelet PIII přibližně o 77%. Vypočtené průměrné hodnoty obsahu oxidu siřičitého v plynných emisích při spalování pelet byly porovnány se zákonným emisním limitem (Vyhláška MŽP č. 356/2002 Sb.). Tento limit je platný pro zdroje znečištění, kde hmotnostní tok oxidu siřičitého je větší než 20 kg/h; tzn. pro velké a střední zdroje. Hodnota emisního limitu je 2,5 g SO₂/m³ (cca 875 ppm). Porovnání s emisním limitem bylo provedeno i přesto, že naše modelové zařízení zdaleka nedosahovalo požadovaný hmotnostní tok oxidu siřičitého. Zákonem stanovený limit byl překročen při spalování neaditivovaných pelet (P I).



Obr. 4: Průběh koncentrací CO a CO₂ při spalování pelet P II



Obr. 5: Průběh koncentrací oxidu siřičitého a uhlovodíků při spalování pelet P II

Tabulka 5: Hodnoty koncentrací měřených plynných látek ve spalínách

	CO ₂ (obj. %)			CO (obj. %)			O ₂ (obj. %)			SO ₂ (ppm)			uhlovodíky (ppm)		
	min.	max.	pr.	min.	max.	pr.	min.	max.	pr.	min.	max.	pr.	min.	max.	pr.
PI	1,3	9,8	4,1	0,05	1,8	0,2	9,5	20,9	16,6	157	4465	1308	63	1680	631
PII	0,4	13,2	4,2	0,05	1,1	0,2	6,7	20,9	16,6	10	820	337	38	1086	123
PIII	0,2	15,3	4,3	0,04	2,1	0,3	4,2	21,1	16,4	5	1490	293	3	2204	264

Obsah některých prvků v plynných emisích

Výsledky obsahu As, Se a Hg v plynných emisích jsou uvedeny v tab. 6.

Tabulka 6: Obsah As, Se a Hg v plynných emisích

prvek	jednotka	P I		P II		P III	
		místo A	místo B	místo A	místo B	místo A	místo B
As	mg.m ⁻³	0,152	0,098	0,094	0,065	0,289	0,243
Se	mg.m ⁻³	0,070	0,028	0,028	0,027	0,029	0,025
Hg	mg.m ⁻³	0,031	0,024	0,023	0,019	0,026	0,018

Hodnoty koncentrací Pb, Ni, Zn, Cu a Cr při spalování pelet byly pod mezi stanovitelnosti použité metody (< 0,2 mg.m⁻³). Měřitelné koncentrace v plynných emisích byly nalezeny pouze u arsenu, selenu a rtuti. U netěkavých prvků (Ni, Cr a Cu) byla neměřitelná koncentrace v plynných emisích očekávaná. Neměřitelná koncentrace středně těkavých prvků (olovo a zinek) byla způsobena nízkou koncentrací těchto prvků ve spalovaných peletách. Na rozdíl od těchto kovů byl obsah arsenu (rovněž středně těkavý prvek) ve spalovaných peletách podstatně vyšší (viz tab. 7.). Rtuť a selen jsou velmi těkavé prvky, takže i přes jejich relativně malý obsah v peletách byly zaznamenány měřitelné koncentrace těchto prvků v plynných emisích. Koncentrační rozdíly mezi odběrovými místy A (začátek odtahové trasy) a B (konec odtahové trasy) byly zapříčiněny poklesem teplot spalin v odtahové trase a následnou kondenzací (adsorpcí) prvků na částičky úletového popela. Obsahy těžkých kovů v plynných emisích při spalování hnědého uhlí [8] byly velmi podobné a vykazovaly obdobný trend v poklesu koncentrací mezi odběrovými místy A a B. Emisní limity pro těžké kovy jsou stanoveny pouze pro velké a střední zdroje znečištění a jsou uvedeny ve Vyhlášce MŽP č.356/2002 Sb. Limity jsou udávány sumárně pro skupiny těžkých kovů, nikoli pro jednotlivé prvky. Pro skupinu Be, Cd, Hg a Th je úhrnný emisní limit 0,2 mg/m³; pro skupinu As, Co, Ni, Se, Te a Cr^{VI} je úhrnný emisní limit 2,0 mg/m³; pro ostatní těžké kovy není emisní limit stanoven. Přestože se v této studii nejednalo o velké ani střední zdroj znečištění, bylo provedeno porovnání hodnot emisních limitů s naměřenými hodnotami. Obsahy stanovených kovů se nacházely pod emisními limity. Toto platilo i při spalování hnědého uhlí [8].

Tabulka 7: Obsah některých prvků v peletách, ložových popelech (LP) a úletových popelech (ÚP)

Prvek	jednotka	P I			P II			P III		
		pelety	LP	ÚP	pelety	LP	ÚP	pelety	LP	ÚP
Al	% hm.	1,28	10,26	5,53	1,34	5,74	0,94	1,53	6,45	0,60
Si	% hm.	2,30	18,38	9,23	2,24	10,22	1,23	3,94	16,46	1,83

Prvek	jednotka	P I			P II			P III		
		pelety	LP	ÚP	pelety	LP	ÚP	pelety	LP	ÚP
S	% hm.	2,23	0,48	4,60	2,62	7,68	2,86	2,86	7,54	3,62
K	% hm.	0,05	0,23	0,67	0,01	0,23	0,36	0,12	0,21	0,44
Ca	% hm.	0,12	1,12	5,41	4,83	22,13	1,79	4,61	18,62	2,87
Ti	% hm.	0,13	0,94	0,65	0,12	0,52	0,11	0,23	0,87	0,23
Cl	mg.kg ⁻¹	321,00	604,50	836,20	342,10	350,10	745,49	366,50	491,90	833,40
V	mg.kg ⁻¹	56,80	444,20	230,20	64,80	282,90	43,42	35,33	146,75	20,00
Cr	mg.kg ⁻¹	76,30	646,70	234,03	32,80	78,70	116,33	30,10	59,21	107,25
Mn	mg.kg ⁻¹	32,30	242,40	2609,97	43,60	192,10	2595,19	46,62	189,75	2737,86
Fe	mg.kg ⁻¹	21,59	182,08	61,91	19,14	75,20	25,59	17,10	57,99	27,58
Co	mg.kg ⁻¹	13,20	103,00	62,00	23,40	90,00	32,80	29,20	106,94	32,80
Ni	mg.kg ⁻¹	20,20	154,00	95,40	16,30	53,40	41,10	19,70	64,90	31,02
Cu	mg.kg ⁻¹	13,90	103,00	366,00	10,80	41,70	87,00	14,40	49,90	224,20
Zn	mg.kg ⁻¹	19,60	147,50	35000,00	16,90	66,30	5514,78	15,90	63,40	13340,00
As	mg.kg ⁻¹	99,70	426,50	1232,00	69,20	285,60	1692,17	85,71	358,00	1859,00
Se	mg.kg ⁻¹	2,20	0,10	56,40	1,30	0,10	214,64	2,04	0,10	136,70
Br	mg.kg ⁻¹	10,50	12,00	30,10	10,70	12,20	19,52	12,24	11,02	13,47
Rb	mg.kg ⁻¹	5,20	39,20	26,30	6,30	22,40	12,10	8,80	28,90	15,10
Hg	mg.kg ⁻¹	0,385	0,053	0,880	0,304	0,040	0,243	0,347	0,014	0,289
Pb	mg.kg ⁻¹	4,30	10,50	754,90	5,10	9,40	237,23	6,50	12,80	631,00

Hmotnostní bilance prvků

Výsledky obsahu některých prvků v peletách a v ložových a úletových popelech jsou uvedeny v tab. 7. Obsahy jednotlivých prvků v peletách, v ložovém popelu, v úletovém popelu a částečně i v plynných emisích byly stejně jako v případě spalování hnědého uhlí [8] použity pro výpočet hmotnostní bilance těchto prvků při spalovacím procesu. Hmotnostní bilance byly vypočteny ze vztahu:

$$m_{i,V} = m_{i,LP} + m_{i,UP} + m_{i,PE}$$

- $m_{i,V}$... hmotnost i-tého prvku v peletách
- $m_{i,LP}$... hmotnost i-tého prvku v ložovém popelu
- $m_{i,UP}$... hmotnost i-tého prvku v úletovém popelu
- $m_{i,PE}$... hmotnost i-tého prvku v plynných emisích

Hmotnost i-tého prvku v plynných emisích byla počítána pouze u těch prvků, jež se v plynných emisích stanovovaly a jejichž koncentrace byla měřitelná (S, As, Se a Hg). U ostatních prvků byla považována za nulovou. Z hmotnostních bilancí prvků byla následně vypočtena procentuální distribuce prvků v jednotlivých typech emisí podle vztahu:

$$\%_{i,m} = \frac{m_{i,m}}{m_{i,V}} \cdot 100$$

- $\%_{i,m}$... procentuální zastoupení i-tého prvku v m-tém typu emisí
- $m_{i,m}$... hmotnost i-tého prvku v m-tém typu emisí
- $m_{i,V}$... hmotnost i-tého prvku v peletách

Procentuální zastoupení prvků v plynných emisích byla počítána pouze pro S, As, Se, Hg. Procentuální zastoupení chloru a bromu (jakožto velmi těkavých prvků) v plynných emisích bylo získáno dopočtem do sta procent. Procentuální zastoupení ostatních prvků v plynných emisích bylo považováno za nulové.

U některých prvků se projevila výrazná kontaminace úletového popela způsobená pravděpodobně korozi vnitřních stěn odtahové trasy (jednalo se o Mn, Zn, Cu, As, Se, Pb). Procentuální zastoupení zmiňovaných prvků v úletovém popelu bylo vypočteno z procentuálního zastoupení prvku v ložovém popelu dopočtem do sta procent. Distribuce jednotlivých prvků v LP, UP a PE při spalování hnědouhelných pelet je uvedena na obr. 7.

Netěkavé prvky (Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe a Rb) a prvky slabě těkavé (Co, Cr, Cu, Mo, Ni) byly dominantně obsaženy v ložovém popelu. Jejich chování bylo podobné s chováním prvků při průmyslovém spalování uhlí [9, 10, 11, 12, 13] či při spalování hnědého uhlí v malém topeništi [8].

Distribuce středně těkavých prvků (As, Pb, Zn) a těkavých prvků (Cl, Br, Hg, Se a S) byla více či méně závislá na aditivaci spalovaných pelet. Nejvíce byla tato závislost patrná u S a As, méně u Se, Cl a Pb a nejmenší byla u Zn, Br a Hg. Obecně lze říct, že při spalování aditivovaných pelet docházelo k snižování těkavosti uvedených prvků. Síra přecházela z plynných emisí (neaditivované pelety) do ložového popela (aditivované pelety). Arsen, jehož distribuce byla při spalování neaditivovaných pelet téměř rovnoměrně rozložena mezi ložový a úletový popel, přecházel při spalování aditivovaných pelet výrazně do ložového popela. Podobný (pouze mnohem méně výrazný) přechod z úletového popela do popela ložového byl patrný i u olova. Přesun z plynných emisí do úletového popela byl s aditivací spalovaných pelet patrný u Se a Cl (intenzivnější byl u Se). Nejméně závislé na aditivaci pelet bylo chování Zn, Hg a Br. Zinek byl při všech spalovacích experimentech nalezen hlavně v ložovém popelu; Hg a Br se nacházely převážně v plynných emisích.

Výluhové testy ložového popela

U vzorků ložového popela po všech spalovacích experimentech byly provedeny výluhy dle Vyhlášky MŽP č. 383/2001 Sb. a následně stanoveny některé ukazatele sloužící pro zařazení do příslušné třídy vyluhovatelnosti. Výsledky provedených analýz výluhů jsou uvedeny v tab. 8. Z analýz vodných výluhů ložových popelů po spalování pelet vyplývá, že všechny ložové popely spadají do třídy vyluhovatelnosti II. U všech výluhu ložových popelů byla překročena limitní hodnota síranů; u výluhů ložového popela pelet P II a P III byla navíc překročena limitní hodnota pH a konduktivity.

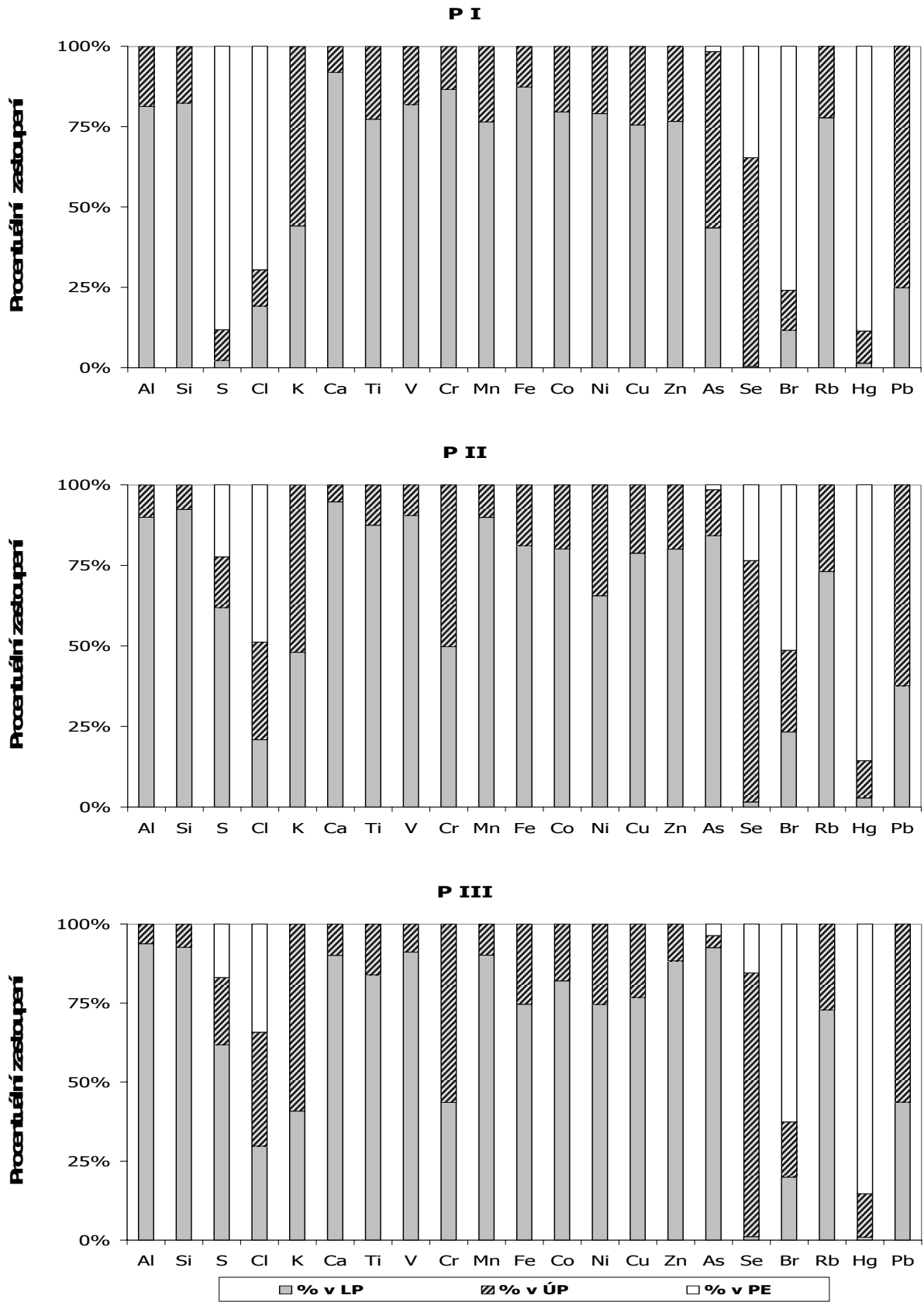
Výrazně vyšší hodnota síranů a patrně i konduktivity ve výluhu ložového popela po spalování aditivovaných pelet byla způsobena přítomností síranu vápenatého (anhydritu), jakožto produktu odsíření spalin. Mineralogický rozbor pelet i ložových popelů je uveden v tab. 9. Vyšší hodnota pH je pravděpodobně způsobena oxidem vápenatým, který při spalování aditivovaných pelet vznikl z hydroxidu vápenatého a nestačil zreagovat s oxidem siřičitým při odsiřovacím procesu.

Tabulka 8: Výsledky analýz výluhů ložových popelů

	jednotka	P I	P II	P III	limitní hodnoty	
					tř. vyluh. I	tř. vyluh. II
pH		6,2	11,7	12,0	5,5 – 11	5,5 – 12
konduktivita	mS/cm	1,0	3,0	4,3	2,5	6,0
chloridy	mg/l	< 3,5	23,4	40,1	500	-
sírany	mg/l	516,6	1875,6	1801,4	500	-
Co	mg/l	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	0,5
Cr	mg/l	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	1,0
Cu	mg/l	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,5	1,0
Fe	mg/l	0,4	< 0,2	< 0,2	5,0	-
Mn	mg/l	0,8	< 0,1	< 0,1	1,0	10,0
Ni	mg/l	0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	0,5
Zn	mg/l	2,1	< 0,1	< 0,1	5,0	5,0

Tabulka 9: Mineralogické složení pelet a ložových popelů

	Pelety	Ložový popel
P I	křemen, kaolinit	křemen, hematit
P II, P III	křemen, kaolinit	anhydrit, křemen, hematit



Obr. 7: Distribuce prvků při spalování hnědouhelných pelet v malém topeništi

Závěr

V práci bylo provedeno spalování pelet vyrobených z vysoce sirnatého a popelnatého hnědého uhlí v malém topeništi. Pro spalování byly použity tři různé šarže pelet lišící se přítomností odsiřovacího aditiva (hydroxidu vápenatého) a jemností pomletí vstupních surovin (hnědého uhlí, škrobu a hydroxidu vápenatého). Při spalování byly měřeny teploty v topeništi i teploty spalin. Rovněž byly v průběhu spalování měřeny emise běžných plynných polutantů: oxidu uhelnatého a uhlíčitého, oxidu siřičitého, oxidů síry, kyslíku a sumy uhlovodíků. Dále byly odebrány spaliny pro stanovení vybraných těžkých kovů (Pb, Ni, Zn, Cu, Cr, As, Se a Hg). Z průběhů teplot i koncentrací měřených plynů bylo zřejmé, že spalování v malém topeništi byl proces neustálený, který vykazoval periodicitu v závislosti na přidávání paliva. Přestože Vyhláška MŽP č. 356/2002 Sb. udává emisní limit oxidu siřičitého pouze pro velké a střední zdroje znečištění, byly vypočtené průměrné koncentrace oxidu siřičitého v plynných emisích porovnány s tímto emisním limitem. Emisní limit byl překročen při spalování neaditivovaných pelet; při spalování aditivovaných pelet byl emisní limit dodržen. Při spalování aditivovaných pelet byly průměrné hodnoty koncentrace oxidu siřičitého nižší než při spalování pelet bez aditivace. U pelet PII došlo ke snížení přibližně o 74 %; u pelet P III přibližně o 77%. Z tohoto je zřejmé, že aditivace pelet je pro malá topeniště vhodnou metodou snižování emisí oxidu siřičitého i při použití vysoce sirnatého uhlí. S emisními limity uvedenými ve Vyhlášce MŽP č. 356/2002 Sb. byly porovnány i naměřené koncentrace těžkých kovů v plynných emisích, přestože jsou tyto limity platné pouze pro střední a velké zdroje znečištění. Stanovené obsahy těžkých kovů v plynných emisích se nacházely pod emisními limity.

Současně se spalováním pelet proběhlo spalování briket připravených pracovníky Katedry tepelné techniky, VŠB-TU Ostrava. Brikety byly připravovány z téhož vysoce sirnatého a popelnatého hnědého uhlí jako výše zmiňované pelety. Dále byl pro přípravu briket použit škrob (pojivo) a hydroxid vápenatý (aditivum). Brikety byly připravovány s různým obsahem aditiva (8 – 11 hmot. %). Výsledky analýz spalovacích produktů těchto briket byly velmi podobné výsledkům ze spalování pelet a budou v budoucnu rovněž publikovány.

Dále byla studována distribuce prvků v produktech spalování. V ložovém popelu byly dominantně zastoupeny netěkavé prvky (Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb), prvky slabě těkavé (Co, Cr, Cu, Ni) a část středně těkavých prvků (As, Zn). Výskyt arsenu v ložovém popelu závisel na aditivaci pelet. Při spalování neaditivovaných pelet byl jeho obsah rovnoměrně rozložen mezi úletový a ložový popel, zatímco při spalování aditivovaných pelet se As nacházel téměř výhradně v ložovém popelu. V úletovém popelu bylo převážně nalezeno Pb (středně těkavý prvek) a Se (silně těkavý prvek). Ostatní silně těkavé prvky (Cl, S, Br, a Hg) byly nalezeny hlavně v plynných emisích. Síra byla v plynných emisích dominantně nalezena pouze při spalování neaditivovaných pelet. Při spalování aditivovaných pelet přecházela velmi významně do ložového popela. Závislost mezi distribucí prvku a přítomností aditiva v peletách byla nalezena u S, As, Se, Pb, Cl a Br. Všechny tyto prvky při spalování aditivovaných pelet vykazovali menší těkavost. Nejvýraznější byla tato závislost u síry a arsenu, nejmenší byla u olova. Síra, arsen a olovo při spalování aditivovaných pelet zvyšovaly svůj obsah v ložovém popelu na úkor plynných emisí (S) a popela úletového (As, Pb). Výskyt Se, Cl, Br a Hg se při spalování aditivovaných pelet přesouval z plynných emisí do úletového popela. Ukázalo se, že kromě snižování obsahu síry v plynných emisích, je aditivace pelet vhodná i pro snižování obsahu některých prvků v plynných emisích (Se, Cl, Br) či v úletovém popelu (As, částečně Pb).

U vzorků ložových popelů byl proveden výluh dle Vyhlášky č. 383/2001 Sb. a podle něj byly následně ložové popely zařazeny do třídy vyluhovatelnosti II.

Poděkování

Výzkum zaměřený na emise z malých lokálních topenišť je finančně podporován Grantovou agenturou České republiky formou projektu GA 105/02/0163. Autoři považují za svou milou povinnost za tuto podporu Grantové agentuře ČR poděkovat.

Velké poděkování patří i pracovníkům Vysokoškolského ústavu chemie materiálů (zejména ing. Martině Nováčkové) za pomoc při stanovování volatilních těžkých kovů.

Literatura

- [1] Vyhláška č.357/2002 Sb. Ministerstva životního prostředí, kterou se stanoví požadavky na kvalitu paliv z hlediska ochrany ovzduší. *Sbírka zákonů, 2000, částka 127, s. 7611-7616.*

- [2] Vyhláška 355/2002 Sb. Ministerstva životního prostředí, kterou se stanoví emisní limity a další podmínky provozování ostatních stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší emitujících těkavé organické látky z procesů aplikujících organická rozpouštědla a ze skladování a distribuce benzínu. *Sbírka zákonů, 2002, částka 127, s. 7483-7536.*
- [3] Nařízení vlády č.352/2002, kterým se stanoví emisní limity a další podmínky provozování spalovacích stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší. *Sbírka zákonů, 2002, částka 127, s. 7376-7407.*
- [4] Sedláček, P., Valeš, J., Fečko, P., Čablík, V.: Ověření vhodnosti mletého hruboprachu pro výrobu pelet. In *Sborník Recyklace odpadu VI, Košice, 10.-11.10.2002, s. 185-196, ISBN 80-248-0165-5.*
- [5] Fečko, P., Sedláček, P., Valeš, J.: Vliv zrnitosti při výrobě hnědouhelných pelet. In *Sborník Odpady 2002, s. 222-226, ISBN 80-968214-2-3.*
- [6] Fečko, P., Sedláček, P., Valeš, J., Čablík, V.: Ekologické pelety z hnědého uhlí s příměsí biomasy. In *Sborník Recyklace odpadů VII, 2003, ISBN 80-248-0245-7.*
- [7] ČSN EN 13 240. Spotřebiče na pevná paliva k vytápění obytných prostorů – Požadavky a zkušební metody.
- [8] Ritz, M., Jurečka, P., Klika, Z., Chalupa, V., Mohyla, D., Štefanidesová, V.: Produkty spalování tuhých paliv v malých domácích topeništích, I. Spalování hnědého uhlí. *SVP VŠB-TUO, řada hornicko-geologická, v tisku.*
- [9] Clarke, L. B., Sloss, L. L.: Trace element emissions from coal combustion and gasification. *IEACE/49, IEA Coal Research, London, 1992, s. 34-37.*
- [10] Querol, X., Fernández-Turiel, J. L., López-Sorel, A.: Trace elements in coal and their behaviour during combustion in a large power station. *Fuel, 1995 (74), 3, s. 331-343.*
- [11] Yan, R., Gauthier, D., Flamant, G.: Volatility and chemistry of trace elements in a coal combustor. *Fuel, 2001 (80), s. 2217-2226.*
- [12] Germani, M. S., Zoller, W. H.: Vapor-phase concentrations of arsenic, selenium, bromine, iodine and mercury in the stack of coal-fired power plant. *Environ. Sci, Technol., 1988 (22), 9, s. 1079-1085.*
- [13] Klika, Z., Bartoňová, L., Spears, D. A.: Effect of boiler output on trace element partitioning during coal combustion in two fluidised-bed power stations. *Fuel, 2001 (80), s. 907-917.*

Summary

Three samples of pellets (PI, PII and PIII) from brown coal with high sulfur content (3,9 %) and high ash content (15,2 %), with a binding agent (amyloid) and with an additive (calcium hydroxide) were prepared and combusted in a model laboratory equipment simulating a small domestic furnace. The pellets differed one from another in presence of additive and in grain size of their raw materials (coal, binding agent and additive). Temperature values in furnace and in exhaust gases were measured during each of combustion. Equally emissions of CO₂, CO, SO₂, NO, O₂ and of gaseous hydrocarbons were measured during combustion. Measured emission values of SO₂ were compared with legislative emission limit value. The emission limit value was exceeded at combustion of non-additive pellets (P I). The emission of SO₂ was extremely reduced at combustion of pellets with additives. For sample PII the decrease was about 74 % and for sample PIII the decrease was about 77 %. The addition of additives to brown coal has been demonstrated as a good method for removal of sulfur dioxide from gaseous emissions, even when combusting coal with high sulfur content.

The samples of gaseous emissions were collected for determination of heavy metals (Cr, Ni, Cu, Zn, As, Se, Hg and Pb). In the pellets, in bottom ashes and fly ashes selected elements were determined (Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Hg and Pb). Distributions of such elements were calculated. Non-volatile (Al, Si, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Rb), low volatile (Co, Cr, Cu, Ni) and partly medium volatile (As, Zn) elements were found in bottom ashes. Distribution of As depended on additivation of pellets, when volatility of As was reduced. In the fly ashes mainly Pb (medium volatile element) and Se (high volatile element) were found. Another high volatile elements (S, Cl, Br and Hg) were predominantly found in gaseous emissions. Sulfur was found in gaseous emissions only at combustion of non-additive pellets; while at combustion of additive pellets sulfur was predominantly found in bottom ash. The relation between additivation of pellets and distributions of elements (during combustion) was found for S, As, Se, Pb, Cl a Br. All these elements indicated a reduction of their volatility at combustion of additive pellets. The strongest relation was

indicated for As and S; the weakest relation was found for Pb. After combustion of additive pellets the content of As, Pb and S was increased in bottom ash and the Se, Cl, Br a Hg content was increased in fly ash.

The leaching extractability tests of bottom ashes were performed.

Recenzenti: Ing. Hana Lorencová, ředitelství MUS Most,
doc. Ing. Jana Seidlerová, CSc., Vysokoškolský ústav chemie materiálů, VŠB-TU Ostrava.