

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

CHOVÁNÍ PRVKŮ PŘI SPALOVÁNÍ UHLÍ – POROVNÁNÍ JEJICH OBSAHŮ V NEDOPALU, UHLÍ A POPELU

LUCIE BARTOŇOVÁ

Katedra analytické chemie a zkoušení materiálů, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, VŠB-Technická univerzita Ostrava, Tř. 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba

lucie.bartonova@vsb.cz

Došlo 23.5.05, přepracováno 23.9.05, přijato 4.11.05.

Klíčová slova: spalování uhlí, stopové prvky, nedopal, popel, obohacení, těkavost

Obsah

1. Úvod
2. Spalovací zařízení, vzorky a metody
3. Porovnání obsahů prvků v nedopalu, uhlí a popelu
 - 3.1. Výpočet a způsob vyhodnocení
 - 3.2. Chování jednotlivých prvků
4. Závěr

1. Úvod

V průběhu spalování uhlí jsou prvky původně obsažené v uhlí (příp. i aditivu) přerozdělovány mezi popel, popílek a emise. Vzhledem k obrovskému množství produktů spalování, které je každým rokem produkováno, a také z důvodu potenciální ekologické závažnosti těchto materiálů, je velká pozornost již řadu let věnována právě problému přerozdělování stopových prvků mezi jednotlivé produkty spalování^{1–3}.

Za účelem kvantitativního popisu míry přerozdělení prvků v průběhu spalovacího procesu bylo dosud navrženo a použito v zásadě několik postupů.

Jednou z možností, jak popsat přerozdělení prvků při spalování uhlí, je bilanční metoda, jejímž základem je vyjádření podílů jednotlivých prvků (z jejich vstupního množství), které se přerozdělily do popela, popílku a emisí. Tento postup používají např. Martel a Rentz⁴, Klika a spol.⁵ nebo Klein a spol.⁶

Jiným možným přístupem je vyjádření obohacení / ochuzení prvků v produktech spalování ve srovnání

s původním uhlím. Vzhledem k tomu, že mnoho prvků je obsaženo v pevných produktech spalování v podobném relativním zastoupení (vzhledem k anorganickému podílu) jako ve spalovaném uhlí, ale kvůli vyhoření organické části uhlí (a např. úniku CO₂ z uhličitánů atd.) jsou jejich obsahy v popelech vyšší, byly pro názornější popis redistribuce prvků zavedeny některé veličiny zohledňující tuto skutečnost.

Clarke⁷ vyjadřuje chování prvků pomocí faktoru obohacení EF (Enrichment factor). Nejprve jsou obsahy prvků v uhlí, popelu či popílku vztaženy na stejný obsah vhodně zvoleného prvku, o kterém se obecně předpokládá jeho netěkávé chování (např. Al, Si či jiné lithofilní prvky). Nejčastěji se naměřené obsahy prvků ve studovaných materiálech dělí obsahem Al v těchto vzorcích. Hodnota EF daného prvku v popelu či popílku se pak získá jako podíl jeho přepočtených obsahů v popelu (či popílku) a v uhlí.

Meij a spol.⁸ zavedl veličinu zvanou relativní obohacení RE (Relative enrichment). Podobně jako Clarke⁷ nejprve normalizuje obsahy prvků ve studovaných materiálech na srovnatelné složení, v tomto případě jsou obsahy prvků děleny obsahem popela (A^d) ve vzorku. Hodnotu RE lze pak získat jako podíl těchto obsahů (přepočtených na stejnou hodnotu A^d) v popelu (či popílku) a v uhlí.

V obou těchto případech se porovnávají vypočtené hodnoty EF nebo RE pro jednotlivé prvky v popelu a popílku. Pokud pro daný prvek, např. v popelu, je získán EF či RE menší než 1, takový prvek je v popelu ochuzen (ve srovnání s uhlím). Naopak pokud jsou hodnoty EF či RE vyšší než 1, prvek je v daném materiálu obohacen ve srovnání s uhlím. Pro těkávé prvky je typické ochuzení v popelu v důsledku vytěkání z uhelné částice v průběhu spalování. Jestliže u těchto volatilizovaných prvků nedojde k následné kondenzaci / sorpci ještě před průchodem kouřového plynu odlučovacím zařízením, jsou v plynné fázi emitovány do atmosféry.

Tento příspěvek je zaměřen na hodnocení chování prvků při spalování uhlí ve dvou elektrárnách s cirkulující fluidní vrstvou, při společném spalování uhlí s odpadními materiály a při spalování dvou vzorků uhlí v pilotní spalovací jednotce simulující malá lokální topeniště. Vzhledem k tomu, že dosud bylo chování prvků v ohništi hodnoceno především pomocí obsahů prvků v uhlí a popelu, tento příspěvek přináší nový pohled na studovanou problematiku studiem částic nedopalu – organické nespálené části uhlí přítomné v popelech. Hodnocení chování prvků v uvedených spalovacích zařízeních je zde založeno na porovnání obsahů prvků v uhlí, nedopalu (vyseparovaném z popela) a popelu, čímž je možné sledovat postupné vyhořívání uhelné částice přes nedopal až po konečný produkt spalování – popel.

2. Spalovací zařízení, vzorky a metody

Práce je zaměřena na studium obohacení / ochuzení vybraných prvků v nedopalu oproti uhlí a popelu pro dvě elektrárny s cirkulující fluidní vrstvou (Poříčí a Tisová), pro Energetiku Štětí, kde bylo spalováno hnědé uhlí s odpadními materiály a pro pilotní spalovací jednotku simulující spalování uhlí v malých domácích topeništích.

V elektrárně Poříčí bylo spalováno černé uhlí při teplotě asi 850 °C; podobně v elektrárně Tisová bylo spalováno hnědé uhlí při stejné teplotě. V každé z těchto elektráren byly najety dva výkony kotle – základní (40 %) a plný (100 %). Podrobněji jsou podmínky spalování popsány v našem předcházejícím příspěvku⁹.

V Energetice Štětí byla provedena dvě spalování hnědého uhlí s odpadními materiály. Při testu 1 byla k uhlí přidávána směs kůry a dřevní hmoty, při testu 2 bylo spalováno hnědé uhlí s kůrou, dřevní hmotou, biologickými kaly, odpadními plasty, textiliemi a papírem. Spalování v obou případech probíhalo ve fluidním ohništi při teplotě asi 870 °C.

Základem pilotní spalovací jednotky instalované na VŠB-TU v Ostravě jsou kamna Fikotherm 2U4P určená pro lokální vytápění s výkonem 4 kW. Spalována byla dvě hnědá uhlí s odlišným obsahem popela.

Při uvedených spalovacích testech byly odebrány vždy vzorky popela a původního spalovaného uhlí. Pokud bylo uhlí spalováno společně s odpady, byly rovněž odebrány. Z popela byly ručně vyseparovány částice nedopalu.

Všechny tyto vzorky byly podrobeny prvkové analýze na rentgenovém fluorescencním spektrometru (Spectro X-lab) metodou lisování pelet s mikromletým voskem. Odpadní materiály byly před vlastní analýzou převedeny na nízkoteplotní popel, který byl dále analyzován stejným způsobem. Rtut' byla ve všech vzorcích měřena na jednoúčelovém spektrometru AMA 254.

3. Porovnání obsahů prvků v nedopalu, uhlí a popelu

3.1. Výpočet a způsob vyhodnocení

Za účelem detailnějšího porozumění chování prvků v průběhu spalování uhlí byla pozornost věnována obsahům studovaných prvků v nedopalu, který byl ručně vyseparován z popela. Cílem tohoto příspěvku bylo porovnat obsahy vybraných prvků v nedopalu s jejich obsahy v popelu a uhlí.

Vzhledem ke skutečnosti, že vzorky uhlí, nedopalu a popela mají výrazně odlišné hodnoty popelnatosti A^d , byly původní naměřené obsahy prvků normalizovány na stejný obsah popela ($A^d = 100$ %). Výpočet byl proveden podle rov. (1–3), kde w_U , w_P a w_N jsou původní naměřené hodnoty obsahu prvku v uhlí, popelu a nedopalu, zatímco hodnoty W udávají přepočtené obsahy prvků ve stejných materiálech.

$$W_U = 100 \cdot \frac{w_U}{A_U^d} \quad (1)$$

$$W_N = 100 \cdot \frac{w_N}{A_N^d} \quad (2)$$

$$W_P = 100 \cdot \frac{w_P}{A_P^d} \quad (3)$$

Přepočtené hmotnostní zlomky studovaných prvků v uhlí (příp. vstupní spalované směsi), nedopalu a popelu a hodnoty popelnatosti těchto materiálů (A^d) jsou uvedeny v tab. I.

Porovnání takto přepočtených obsahů prvků v uhlí, nedopalu a popelu bylo provedeno graficky, což umožnilo kromě základního porovnání navíc také získat celkový přehled o chování prvků během postupného vyhořívání uhelné částice (přes zrno nedopalu až po konečný produkt spalování – popel).

Pro jednotlivé studované prvky byly jejich normalizované obsahy v uhlí, nedopalu i popelu vyneseny proti A^d hodnotám těchto vzorků pro všechny uvedené spalovací jednotky. Způsob vyhodnocení je podrobněji znázorněn na obr. 1a, kde je vyneseno chování Cl při dvou spalovacích testech v pilotní spalovací jednotce. Každé z těchto dvou spalování je reprezentováno trojicí bodů – hodnot pro uhlí (U), nedopal (N) a popel (P). Vzhledem k nárůstu obsahu popela u studovaných materiálů v řadě uhlí-nedopal-popel je vždy nejvíce vlevo umístěna hodnota pro uhlí, uprostřed pro nedopal a vpravo pro popel. Změnu charakteru vzorku v průběhu spalování původního uhlí až na konečný produkt – popel – přibližně reprezentuje spojnice mezi hodnotou vynesenu pro uhlí a pro popel (na obr. 1a znázorněna přerušovanou čarou). Tato přímka má (nejen v tomto případě) klesající charakter, což naznačuje ochuzení prvků v popelu vzhledem k uhlí (i po přepočtení na A^d). Na této přímce byl pro lepší názornost vyneseno rovněž teoretický obsah Cl v nedopalu (N'), který by odpovídal postupnému trendu vyhořívání uhelné částice. Jak vyplývá z obr. 1a, skutečná hodnota pro obsah Cl v nedopalu (N) je však v tomto případě výrazně nižší, z čehož lze usuzovat na ochuzení Cl v nedopalu v porovnání s celkovým trendem vyhořívání uhelné částice. Takové chování je typické pro těkavé prvky. Pro prvky netěkavé je naopak časté umístění skutečného obsahu prvku nad teoretickou hodnotou, a lze tudíž usuzovat na obohacení (pouze v tomto smyslu) daného prvku v nedopalu, i když jeho normalizovaný obsah v nedopalu může být např. nižší než v uhlí. Takové obohacení může být způsobeno buď zpětnou sorpcí prvků na částici nedopalu nebo odtékáním většího množství jiných látek, čímž dojde k navýšení obsahu studovaného prvku. A konečně – bude-li skutečná hodnota pro nedopal umístěna přibližně na spojnici hodnot pro uhlí a popel, pak lze usuzovat na plynulé postupné vytěkávání daného prvku z uhlí přes nedopal až po konečný produkt – popel. Takový prvek pak vykazuje průměrnou těkavost.

Tabulka I

Obsahy popela A^d (%) a hmotnostní zlomky studovaných prvků W přepočtené na obsah popela $A^d = 100$ % pro uhlí (U), nedopal (N) a popel (P). Obsahy S jsou uvedeny v %, ostatních prvků v ppm.

	Energetika Štětí						Pilotní jednotka VŠB					
	Test 1			Test 2			Test 1			Test 2		
	U ^a	N	P	U ^a	N	P	U	N	P	U	N	P
A^d	24,5	62,3	98,9	26,4	65,5	99,0	14,8	27,0	73,8	8,3	35,2	68,9
S	2,7	2,8	2,8	2,1	2,1	2,1	13,0	7,3	2,8	19,5	5,5	2,8
Cl	1523,2	708,2	1020,9	1064,3	618,4	903,6	2011,5	1437,9	428,5	4377,7	751,6	1221,2
Cr	115,6	147,3	86,4	83,4	141,1	93,1	304,5	308,1	232,0	193,0	148,7	181,1
V	211,7	307,9	160,2	154,5	245,5	141,2	644,1	563,1	611,2	473,2	369,6	447,6
Co	18,9	18,5	6,8	20,1	17,6	6,7	49,4	46,0	47,1	111,4	32,7	53,5
Ni	54,8	81,6	43,1	40,1	55,0	30,5	86,6	87,2	81,1	182,8	83,9	160,0
Cu	59,0	80,8	51,3	50,4	84,6	46,3	583,9	371,4	373,9	424,9	139,7	222,1
Zn	181,6	121,3	138,5	164,9	68,7	94,2	61,6	55,7	55,1	188,8	52,6	94,3
As	290,9	193,5	252,5	134,5	107,0	116,3	392,4	416,7	361,1	1530,3	736,8	731,0
Se	3,7	2,2	0,8	2,5	1,5	0,9	4,7	4,1	1,8	13,3	5,7	1,0
Pb	43,6	47,0	37,5	33,8	52,2	28,3	48,0	37,1	23,6	92,0	33,6	36,3
Hg	0,756	0,128	0,002	0,981	0,458	0,002	0,406	0,297	0,014	0,363	0,028	0,015

^a Uvedeno průměrné složení vstupní spalované směsi uhlí s odpadními materiály

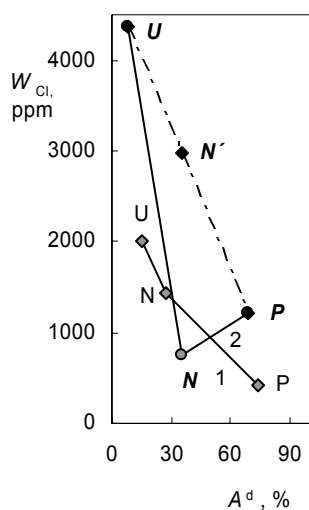
	Elektrárna Poříčí						Elektrárna Tisová					
	40% výkon			100% výkon			40% výkon			100% výkon		
	U	N	P	U	N	P	U	N	P	U	N	P
A^d	31,7	72,4	98,6	31,7	37,4	97,9	29,9	61,7	92,9	26,8	52,7	92,4
S	1,6	0,7	1,1	1,6	1,1	1,1	4,5	1,3	3,3	5,0	1,5	3,4
Cl	1099,2	255,8	216,0	1099,2	736,5	197,2	358,2	264,4	169,9	578,4	311,3	204,5
Cr	132,7	122,9	90,7	132,7	164,4	90,0	180,8	185,5	95,3	209,0	203,6	106,3
V	284,9	292,6	137,9	284,9	365,0	117,5	826,9	693,9	293,9	891,8	942,1	299,8
Co	28,4	23,5	14,6	28,4	31,3	14,5	39,5	33,6	13,1	30,2	31,0	10,9
Ni	107,7	89,4	58,1	107,7	116,8	49,5	97,1	86,4	34,4	100,7	103,3	37,9
Cu	135,8	118,0	94,2	135,8	203,4	92,9	689,7	615,4	214,9	694,0	1040,1	196,9
Zn	249,5	91,9	171,4	249,5	116,5	127,7	144,0	181,3	65,3	156,7	205,1	63,8
As	22,4	8,0	17,6	22,4	15,0	9,6	50,2	36,3	24,4	52,2	23,6	26,0
Se	3,8	2,1	0,7	3,8	2,7	0,7	16,4	7,1	1,1	16,4	9,1	1,3
Pb	122,2	48,1	81,1	122,2	117,6	53,8	36,8	43,1	18,6	36,2	49,4	18,3
Hg	0,411	0,152	0,004	0,411	0,267	0,006	2,377	0,099	0,005	5,896	0,021	0,005

3.2. Chování jednotlivých prvků

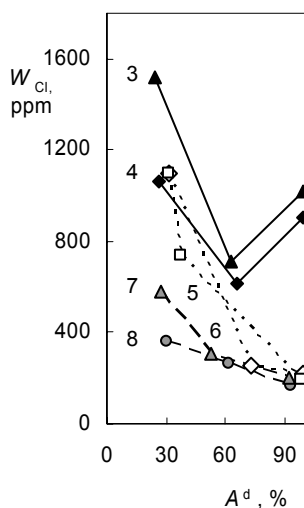
Chování Cl v pilotní spalovací jednotce je znázorněno na obr. 1a, pro velké fluidní elektrárny (Poříčí, Tisová a Štětí) je totéž vyneseno na obr. 1b. Přímkou znázorňující teoretické vyhořívání uhelné částice je kvůli popisu metody vyhodnocení znázorněna pouze na obr. 1a (pro pilotní spa-

lování – test 2). U dalších spalovacích testů již z důvodu přehlednosti byla vypuštěna. Z obr. 1a,b vyplývá, že chování Cl bylo ve všech zde studovaných jednotkách těkavého charakteru, jelikož skutečné obsahy Cl v nedopalu byly nižší než hodnoty teoretické. V podstatě totožné závěry byly zjištěny také u dalších těkavých prvků – u S, Se, As a Hg.

a

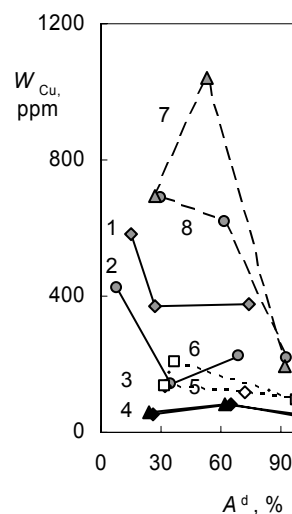


b



Obr. 1. Přepočtené obsahy Cl v uhlí (U), nedopalu (N) a popele (P) v závislosti na hodnotách popelnatosti A^d těchto materiálů; a) pilotní spalovací jednotka, b) fluidní elektrárny; 1 – pilotní spalování test 1, 2 – pilotní spalování test 2, 3 – společné spalování uhlí s odpady test 1, 4 – společné spalování uhlí s odpady test 2, 5 – elektrárna Poříčí 40 % výkon, 6 – elektrárna Poříčí 100% výkon, 7 – elektrárna Tisová 40 % výkon, 8 – elektrárna Tisová 100% výkon.

Normalizované obsahy Cu v uhlí, nedopalech a popelech jsou pro všechny spalovací jednotky vyneseny v obr. 2 (z důvodu přehlednosti již bez pomocných přímk). Z obr. 2 je zřejmé, že zatímco v pilotní spalovací jednotce simulující malá lokální topeniště vykazovala Cu chování výrazně těkavé, ve velkých spalovacích zařízeních docházelo k jejímu obohacení na nedopalu, tj. pozorováno



Obr. 2. Přepočtené obsahy Cu v uhlí, nedopalu a popele v závislosti na hodnotách popelnatosti A^d těchto materiálů; 1 – pilotní spalování test 1, 2 – pilotní spalování test 2, 3 – společné spalování uhlí s odpady test 1, 4 – společné spalování uhlí s odpady test 2, 5 – elektrárna Poříčí 40 % výkon, 6 – elektrárna Poříčí 100% výkon, 7 – elektrárna Tisová 40 % výkon, 8 – elektrárna Tisová 100% výkon

bylo chování netěkavé. Totéž bylo zjištěno také pro V.

Netěkavé chování ve velkých elektrárnách v kombinaci s těkavějším chováním v pilotní spalovací jednotce je typické také pro Cr, Co a Ni. Jedinou odlišností od závěrů získaných pro Cu a V bylo chování při spalování hnědého uhlí s vyšším obsahem popela (test 1) v pilotní spalovací jednotce. Zde Cu a V byly stejně těkavé jako u uhlí s nižším obsahem popela (test 2), zatímco těkavost Cr, Co a Ni byla u uhlí s vyšším obsahem popela výrazně nižší. Tato skutečnost pravděpodobně souvisí s jiným typem vazby (výskytu) Cr, Co a Ni v obou hnědých uhlích. Snížená těkavost těchto prvků při spalování uhlí s vyšším obsahem popela může souviset např. s větším podílem jejich vazby v jílových minerálech, kdy dostatečně pevná vazba snižuje možnost vytékání prvků z uhlénné částice.

Do žádné z uvedených skupin nebylo možné zařadit chování Pb a Zn. Normalizované obsahy Zn v uhlí, nedopalech a popelech prokázaly netěkavé chování tohoto prvku pouze v elektrárně Tisová (při obou výkonech kotle). V ostatních spalovacích jednotkách byl Zn v nedopalu více či méně ochuzen, tzn. vykazoval průměrnou až vyšší těkavost.

Chování Pb bylo ze všech zde studovaných prvků nejvíce závislé na typu spalovaného uhlí, výkonu kotle a typu spalovacího zařízení. Při spalování hnědých uhlí ve fluidních elektrárnách (Tisová a Štětí) bylo zjištěno chování netěkavé. V elektrárně Poříčí při spalování černého uhlí bylo při 40% výkonu kotle zjištěno výrazně těkavé chová-

ní, při 100% výkonu kotle byla těkavost Pb dána v podstatě chováním minerální hmoty jako celku. Z uvedeného vyplývá, že delší časový interval ve fluidní vrstvě, který byl pro uhelnou částici k dispozici při 40 % výkonu (ve srovnání se 100% výkonem kotle) byl příznivější pro vytékání tohoto prvku z uhlého zrna. V pilotní spalovací jednotce byly pro Pb zjištěny podobné závěry, jako u Cr, Co a Ni, tzn. při spalování uhlí s nižším obsahem popela (test 2) vykazovalo Pb těkavější chování.

4. Závěr

Prvky S, Se, Cl, Hg a As vykazovaly u všech spalovacích zařízení chování těkavé (nebyly obohaceny na nedopalu ve srovnání s celkovým trendem vyhořívání uhlé částice). Toto zjištění je v souladu se závěry z literatury získanými jinými metodami^{6,7}.

U Cu, V, Co, Ni a Cr bylo zjištěno u všech velkých provozních spalovacích zařízení (elektráren) chování netěkavé (tzn. tyto prvky byly obohaceny v částicích nedopalu ve srovnání s celkovým trendem vyhořívání uhlé částice). Chování těchto prvků v pilotní jednotce simulující malá lokální topeniště bylo obecně ve srovnání s elektrárnami těkavější, i když často záviselo na typu spalovaného uhlí.

Zn vykazoval netěkavé chování ze všech spalovacích jednotek pouze u elektrárny Tisová, kde bylo spalováno hnědé uhlí. V ostatních spalovacích zařízeních bylo jeho chování těkavého charakteru.

Chování Pb bylo ze všech prvků nejvíce závislé na typu spalovaného uhlí, na použité spalovací jednotce i výkonu kotle v rámci stejné elektrárny.

Autorka děkuje Grantové agentuře České republiky za finanční podporu projektem GA ČR 105/03/D219.

LITERATURA

- Huffman G. P., Huggins F. E., Shah N., Shah A.: *Prog. Energy Combust. Sci.* 16, 243 (1990).
- Karatepe N., Hayriki-Acma H., Ersoy-Mericboyu A., Küçükbyrak S.: *Energy Sources* 19, 433 (1997).
- Galbreath K. C., Toman D. L., Zygarlicke CH. J., Pavlish J. H.: *Energy Fuels* 14, 1265 (2000).
- Martel Ch., Rentz O.: *Proceedings of the 23rd International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems: Comprehensive analysis of heavy metal streams in pulverized coal-fired boilers taking into account different operating conditions*, s. 987. Clearwater 1998.
- Klika Z., Bartoňová L., Roubíček V., Kolat P.: *Sborník vědeckých prací VŠB-TU Ostrava* 1, 79 (1999).
- Klein D. H., Andren A. W., Carter J. A., Emery J. F., Feldman C., Fulkerson W.: *Environ. Sci. Technol.* 9, 973 (1975).
- Clarke L. B., Sloss L. L.: *Trace Element Emissions from Coal Combustion and Gasification*. 153 s. IEA Coal Research Report, IEACR/49, London 1992.
- Meij R., v knize: *Environmental Aspects of Trace Elements in Coal* (Swaine D. J., Goodarzi F., ed.), str. 111–126. Kluwer Academic Publishers, London 1995.
- Klika Z., Bartoňová L., Spears D. A.: *Fuel* 80, 907 (2001).

L. Bartoňová (*Department of Analytical Chemistry and Materials Testing, Faculty of Metallurgy and Materials Engineering, Technical University, Ostrava*): **Element Behaviour in Coal Combustion – Comparison of Element Contents in Unburnt Carbon, Coal and Bottom Ash**

The behaviour of S, Se, As, Cl, Cr, V, Ni, Co, Cu, Zn, Pb and Hg in coal combustion was studied in two fluidised-bed power stations (at 40 % or 100 % boiler output, bituminous coal and lignite), in co-combustion of coal and wastes and in the combustion in a pilot-scale unit. Volatility of trace elements in the combustion chamber was evaluated by comparison of the element content in coal, unburnt carbon and bottom ash. In all the units mentioned above, S, Se, Cl, Hg and As were volatile, which corresponds with the results reported in literature. Cu, V, Co, Ni a Cr were non-volatile in the power stations, while in the pilot-scale unit volatilization prevailed. On the other hand, Zn was non-volatile only in the Tisová power station, where lignite was burnt. When compared with other elements, the behaviour of Pb in combustion was most dependent on the combustion unit type, the coal burnt and boiler output.