



## Spoluspalování hnědého uhlí a biomasy. Počítejte s dalšími provozními náklady!

*Světлана KOZLOVÁ<sup>1,\*</sup>, Petr BURYAN<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> ÚJV ŘEŽ, a. s., Hlavní 130 Řež 25068 Husinec

<sup>2</sup> Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha, Technická 5, 16628 Praha 6

\* Email: kozlova@ujv.cz

*Uvedený příspěvek se zabývá tématem spoluspalování hnědého uhlí a různých typů biomasy ve fluidních kotlích. Samostatné kotle na biomasu a kotle na společné spalování (spoluspalování) uhlí s různými druhy biomasy jsou trendem dnešního dne. „Zelené bonusy“, snížení provozních nákladů na uhlí a šetření povolenek na vypouštění oxidu uhličitého jsou hlavními „tahouny“ pro provozovatele elektráren a tepláren při rozhodnutí o instalaci nových a převod stávajících kotlů a zařízení na spoluspalování. Uvedená studie uvádí výsledky experimentálních pokusů, které prokazují závislost kvality odsíření na druhu a množství přídavku biomasy.*

*První část příspěvku je věnována teorii odsíření ve fluidních kotlích. Experimentální část popisuje výzkumnou aparaturu a technologický postup při provedení experimentálních pokusů. V kapitole jsou uvedeny konkrétní údaje o chemickém složení použitého druhu uhlí, vápenců pro odsíření a vybraných druhů biomasy. V následující kapitole jsou uvedeny výsledky experimentů, závislosti odsiřovací schopnosti vápenců na množství a druhu přídavné biomasy v grafické podobě. Krom toho jsou popsány rozdíly mezi výsledky minulých prací a novými poznatky. V závěru jsou zhodnoceny nové poznatky o vlivu spoluspalování hnědého uhlí s biomasou různých druhů a odlišnost těchto výsledků od předešlých prací.*

**Klíčová slova:** fluidní kotel, biomasa, spoluspalování, vliv na odsíření

### 1 Úvod

Kotle na biomasu a spoluspalování uhlí s různými druhy biomasy jsou trendem dnešního dne. Provozovatel rozhodnutý přejít na tento systém řeší vznikající problém skladování, stále zvyšující se ceny na biomasu, její dovoz a rostoucí nedostatek tohoto zboží na trhu. Krom toho, vznikají nové provozní a technologické požadavky související se specifikou procesu spoluspalování.

Účelem tohoto článku není posouzení vhodnosti či nevhodnosti použití biomasy v provozu spalovacích zařízení ale upozornění provozovatelů na možný vznik dalších nákladů souvisejících s použitím biomasy. Článek se zabývá problematikou vlivu spoluspalování hnědého uhlí a biomasy na odsiřovací schopnosti vápenců ve fluidních kotlích

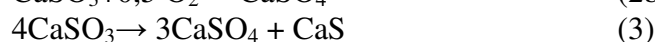
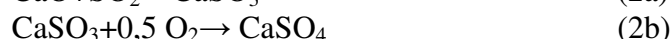


## 2 Problematika odsířování spalin fluidních kotlů

### 2.1 Teorie odsíření spalin fluidních kotlů suchou aditivní vápencovou metodou

Hlavním smyslem přidávání vápence do spalovací komory fluidního kotle spalujícího hnědé uhlí je snížení emisí oxidů síry.

Technologie odsíření spočívá v injektáži směsi vzduchu a jemně rozemletého vápence do kotle nebo v přidávání mletého vápence přímo do uhlí ještě před jeho mletím. Při vlastním odsířování spalin probíhají ve fluidním loži kotle následující reakce:



Kalcinace vápence (1) probíhá obecně při teplotách 800 – 900 °C, přičemž reakce (2) probíhá významnější rychlostí již za teplot převyšujících 600 °C.

Stupeň konverze volného CaO je negativně ovlivněn jeho reakcemi s oxidy popelovin uhlí, resp. s příměsí samotných vápenců - zejména s SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, přičemž řada z nich intenzivně probíhá i za teplot podstatně nižších. Např. reakce mezi Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a CaO již začínají probíhat od 400 °C. Vznikající reakční produkty – slinky, souborně označené jako CaO·SiO<sub>2</sub>, 2CaO·SiO<sub>2</sub>, CaO·SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO·SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, atd. [1, 2].

### 2.2 Odsířování spalin fluidních kotlů při spoluspalování hnědého uhlí s různými typy biomasy

Vlastní přídavek biomasy na proces odsíření, resp. volba dalších typů biomasy na proces odsíření v technologickém celku dosud zkoumán nebyl, protože se předpokládalo, že jeho spalování není spojeno významně s procesem odsíření. Na základě již provedené studie, která prokázala skutečný nežádoucí vliv popelovin uhlí na odsířovací schopnosti kalcinátů vápenců [1, 2] bylo rozhodnuto o provedení podobných laboratorních pokusů modelujících spoluspalování hnědého uhlí s biomasou.

Biomasa, používaná pro spoluspalování (sláma, štěpka atd.) má ve většině případů zanedbatelný obsah spalitelné síry a velmi často má vysoký obsah sloučenin vápníku, které by po spálení biomasy při vhodných teplotách mohly být dodatečným zdrojem vzniku kalcinátů vápenatého, který přispěje ke zvýšení účinnosti odsíření uhlí.

Na druhou stranu biomasa obsahuje velké koncentrací sloučenin sodíku, draslíku, fosforu a jiných prvků, který se prokázaly jako nežádoucí a snižující účinnost odsířování. V Tab. 1 jako příklad jsou uvedeny obsahy chemických prvků v uhlí a vzorcích různých druhů biomas.



Tab. 1. Prvkové složení popele sledovaných vzorků - % hm

Prvek	Popel uhlí	Popel - Štěpka	Popel – Biomasa rostlinného původu
Na	0,97	0,799	0,104
Mg	0,771	4,22	10,51
Al	26,5	0,612	0,06
Si	48,4	1,36	1,09
P <sub>x</sub>	0,215	1,42	31,97
S <sub>x</sub>	0,575	0,642	0,074
K	2,61	13,45	49,05
Ca	3,14	74,1	5,4
Fe	12,1	0,478	0,548
Cu	0,0361	0,042	0,047

### 2.2.1 Použité materiály

Volba použitých vzorků vycházela z předpokladu očekávané aplikace získaných poznatků v technologické praxi. Používaná biomasa je dopravována dodavatelem do elektrárny už v upravené formě a proto nevyžaduje další úpravy. Pro experimentální práce byly vybrány dva odlišné druhy biomasy: dřevní peletky (S2) a peletky rostlinného původu (S1). Jako základní palivo byly použity hnědé uhlí, odsiřovací prostředek – vápenec s obsahem vápníku v přepočtu na oxid vápenatý > 90 % hm.

### 2.2.2 Experimentální část

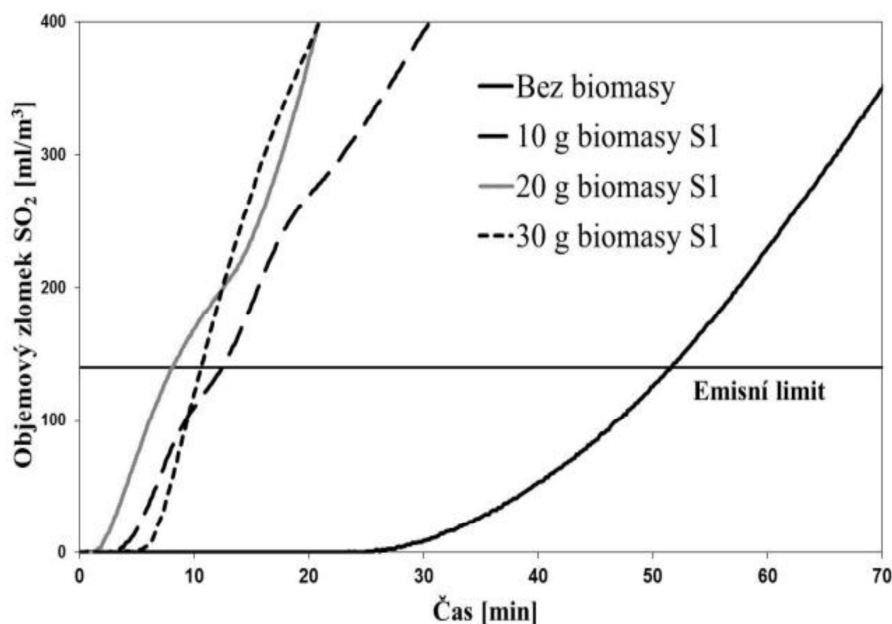
Zkoumaný vápenec byl předem vysítován na velikost částic 0,3-0,6 mm. Následovalo smíchání vápence, rozemleté uhelné substance a určeného množství biomasy.

Poté byla směs kalcinována v muflové peci, která byla rozehrátá na 850 °C. Takto připravená směs byla po vytažení z pece kvantitativně převedena do aparatury. Aparatura se pak nechala promývat nastaveným na požadovanou hodnotu průtokem vzduchu. Po dosažení teploty 850°C uvnitř pece vypnul se promývací vzduch a pustila se modelová směs spalin obsahující oxid siřičitý. Analyzátor spalin vyhodnocoval obsah SO<sub>2</sub> v odcházejícím plynu.

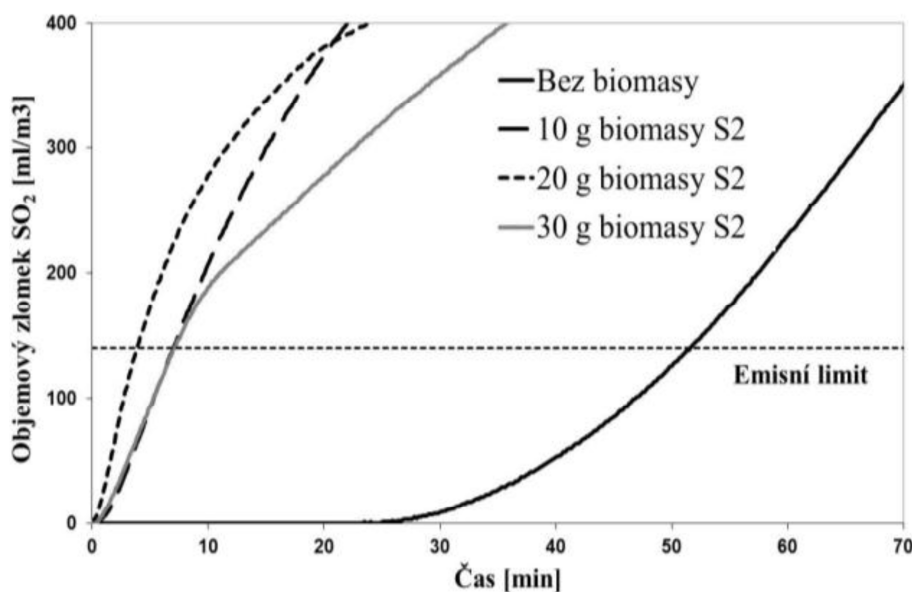
Získané hodnoty obsahu SO<sub>2</sub> byly vyhodnoceny pomocí programu Microsoft Excel. Pro přehlednost bylo vyhodnocení provedeno graficky. Křivky výstupní koncentrace SO<sub>2</sub> mají tedy průrazový charakter a představují výstupní koncentraci SO<sub>2</sub> z fluidní vrstvy sledovaného vzorku v závislosti na čase při konstantní teplotě. Tzn., že výstupní koncentrace v období, kdy je dostatek volného CaO je nejprve na nízkých hodnotách a v období, kdy nastává úbytek volného CaO, dochází k jejímu vzrůstu a nakonec zvýšení koncentrace oxidu siřičitého v modelovém plynu odcházejícím z aparatury až nad limitní hodnotu (průraz).

Měření se provádělo při přidavku k základní směsi (20 g uhlí a 4 g vápence) různého množství každého druhu biomasy: 10g (50 % hm. Uhlí), 20g (100 % hm. uhlí) a 30g (150 % hm. uhlí).

Na Obr. 1 a 2 jsou uvedeny průrazové křivky jednotlivých vzorků.



Obr. 1. Vliv přídavku biomasy (S1) na odsiřovací kapacitu kalcinátu vápence při 850 °C



Obr. 2. Vliv přídavku biomasy (S2) na odsiřovací kapacitu kalcinátu vápence při 850 °C

Základním kritériem použitým pro porovnání naměřených výsledků byl čas uplynulý od počátku měření do dosažení legislativně zakotveného emisního limitu, tj. obsahu  $\text{SO}_2$   $200 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  ( $140 \text{ ml}\cdot\text{m}^{-3}$ ) ve spalínách, vztažených na normální podmínky (suchý plyn, 6 %  $\text{O}_2$  obj.), platného pro průmyslové fluidní kotle o příkonu nad 100 MW, pro které bylo vydáno stavební povolení po 1. 1. 2003, nebo byly uvedeny do provozu po 27. 11. 2003.

Jak je vidět z uvedených obrázků, přidávání obou druhů biomasy (S1 a S2) k základní kalcinační směsi (20 g uhlí, 4 g vápence) způsobovalo podstatné snížení odsiřovací kapacity. Z Obr. 1 je patrné, že již přídavek 10 g rostlinné biomasy S1 (50 % hm. uhlí) ke směsi uhlí a vápence značně snižuje dobu dosažení hodnoty emisního limitu. Emisní limit kalcinátu směsi s přídavkem 10 g biomasy S1 byl dosažen už o 40 minut dříve, než v případě čisté směsi uhlí



s vápencem. Dvacetigramový a třicetigramový přírůdek biomasy S1 se projevil ještě vyšším poklesem odsiřovací kapacity výsledné směsi.

Podobně negativní vliv měl i přírůdek biomasy S2 ke směsi uhlí a vápence. Jak je vidět na Obr. 2, ve všech třech případech (přírůdky 10, 20 a 30 g biomasy S2) docházelo ke značné redukci odsiřovací kapacity výsledné směsi, a to ve větší míře než v případě biomasy S1. Nejhorší výsledek při dosažení cílového limitu SO<sub>2</sub> byl zaznamenán pro případ, kdy hmotnost biomasy (S2) a uhlí byla identická. Už během několika málo minut od počátku experimentu bylo pozorováno zvýšení obsahu SO<sub>2</sub> v plynu na výstupu za reaktorem, emisního limitu bylo dosaženo už během prvních 5 min. od zahájení měření, místo 51 min. u směsi uhlí a vápence prosté biomasy.

Vzhledem k tomu, že biomasa použitá při testech obsahuje zanedbatelné množství spalitelné síry (<0,01 % hm.), není snížení adsorpční kapacity kalcinátů způsobeno zachycením SO<sub>2</sub> z biomasy na CaO při kalcinaci vzorku ale pravděpodobně reakcí oxidu vápenatého s oxidy přítomnými v popelovinách z uhlí a biomasy.

Nežádoucí reakce vedou ke tvorbě různých typů sklovitých látek a slinku [1, 2], resp. dalších krystalických látek. Některé vznikající krystalické struktury byly v exponovaných vzorcích nalezeny pomocí RTG analýzy a jsou uvedeny s jejich hmotnostním podílem v Tab. 2 (přírůdek 30 g rostlinné biomasy S1) a v Tab. 3 pro směs obsahující 30 g dřevní biomasy (S2).

Tab. 2 Výsledky RTG analýz směsi uhlí, vápence a biomasy S1 po jejich expozici SO<sub>2</sub> v reaktoru při 850°C

Krystalická fáze	Vzorec	Obsah, % hm.
Anhydrid	CaSO <sub>4</sub>	25
Oxid vápenatý	CaO	15
Křemen-syn	SiO <sub>2</sub>	2
Alfa-oxid železitý	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3
Gehlenit, syn	2CaOAl(Al <sub>1,22</sub> Si <sub>0,78</sub> O <sub>0,78</sub> )(OH) <sub>0,22</sub>	12
Hlinitan vápenatodvojkřemičitý	CaO*Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *2SiO <sub>2</sub>	5
Dvojfosforečnan vápenato-hořečnatý	Ca <sub>2,71</sub> Mg <sub>0,29</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	17

Tab. 3 Výsledky RTG analýz směsi uhlí, vápence a biomasy S2 po jejich expozici SO<sub>2</sub> v reaktoru při 850°C

Krystalická fáze	Vzorec	Obsah, % hm.
Anhydrid	CaSO <sub>4</sub>	28
Oxid vápenatý	CaO	16
Křemen-syn	SiO <sub>2</sub>	15
Alfa-oxid železitý	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3
Gehlenit, syn	2CaOAl(Al <sub>1,22</sub> Si <sub>0,78</sub> O <sub>0,78</sub> )(OH) <sub>0,22</sub>	19
Hlinitan vápenatodvojkřemičitý	CaO*Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *2SiO <sub>2</sub>	7
Křemičitan vápenatý	CaO*SiO <sub>2</sub>	12

V obou případech byla v produktech kalcinace prostřednictvím difrakční RTG stanovena přítomnost řady krystalických látek, omezujících množství volného CaO reagujícího s oxidem siřičitým z modelového plynu. V exponovaných SO<sub>2</sub> kalcinátech byla zjištěna přítomnost jak



finálního produktu sulfatace ( $\text{CaSO}_4$ , 25 až 28 % hm. směsi), tak i složek nežádoucích (gehlenit, vrstevnatý aluminosilikát vápenatý) snižující reakční kapacitu.

V důsledku toho, že popeloviny materiálu rostlinného původu (S1) obsahují podstatně více oxidu fosforečného ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), byla v případě uvedeného kalcinátu zaznamenána tvorba značného množství dvojfosforečnanu vápenatohořečnatého (17 % hm.). Přítomnost značného množství oxidu fosforečného bude mít také významný vliv na snížení teploty tavení takto vzniklého směsného kalcinátu.

### 3 Závěr

Už v dřívějších studiích byl prokázán vliv nežádoucích prvků obsažených v popelu uhlí na sorpční kapacitu kalcinátů vápenců v procesu odsířování hnědého uhlí ve fluidně vrstvě. Z výsledků této studie je prokazatelně vidět, že přidavek zkoumaných druhů biomasy k uhlím v případě spoluspalování má také velký vliv na průběh a kvalitu odsíření.

Ze získaných poznatků vyplývá, že hmotnostní přidavek jak peletek ze dřeva tak peletek rostlinného původu v jakémkoliv poměru k hnědému uhlí v případě použití pro odsířování určeným druhem vápence velmi významně snižuje jeho adsorpční kapacitu. Ve svém důsledku to znamená, že spoluspalování biomasy ve fluidních kotlích používané za účelem snížení emisí  $\text{CO}_2$  zvyšuje spotřebu odsířovacího prostředku potřebného pro splnění emisních limitů  $\text{SO}_2$ .

Otázkou ekonomických výpočtu je porovnání efektu snížení emisí  $\text{CO}_2$  přidavkem biomasy za cenu zvyšování provozních nákladů za zvětšenou spotřebu vápence potřebného pro dosažení emisních limitů  $\text{SO}_2$ , ukládání většího množství odpadu z odsíření a ekologických aspektů skladování těchto odpadů na skládce (vysoká chemická aktivita nezreagovaného  $\text{CaO}$ ).

Faktem je, že ke zmíněným nežádoucím efektům dochází při určité kombinaci uhlí a vápence, obsahujícího specifické oxidy a příměsi, tvořící při kalcinaci různé typy sklovitých sloučenin a slinku. Proto je nutno zdůraznit, že pro optimalizaci suchého odsířovacího procesu je potřebné provést pro každé studované uhlí samostatně, a to s použitím daných druhů vápenců a biomasy a pro každé energetické uhlí lze nalézt vhodnou kombinaci vápence (případně biomasy), kde je možno vliv uvedených faktorů minimalizovat.

### Použitá literatura

- [1] J.Vejvoda, P. Buryan, P. Chalupa: Explanation of reasons of emission limit exceeding at boilers K4 and K5 with capacity 356 t.h-1, VŠCHT Praha, 2004.D. Andert, J. Kára, V. Scholz: Spalování biomasy – vliv přidávání uhlí, sborník CZ BIOM (1999).
- [2] S. Kozlova, P. Buryan: Optimization of Fluidized Bed Boilers Desulfurization, 5th International Travelling Conference ERIN 2011, ISBN 978-80-89347-05-6.