

Formování popílků pro jejich využití k zachytu CO₂

Ing. Lukáš Anděl, Jaroslav Kusý, RNDr. Ing. Josef Valeš, Ing. Petr Svoboda, CSc.

Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., Most; andel@vuhu.cz

Přijato: 27. 7. 2018, recenzováno: 13. 8. a 15. 8. 2018

Abstrakt

Náplní předložené práce je optimalizace lisovacího procesu různých typů vedlejších energetických produktů – úletových a ložových popílků z velkých energetických a tepelných zdrojů v České republice, využívajících různé druhy paliv. Tyto popely mají různé složení s ohledem na obsah SiO₂ a CaO a vyžadují tak poměrně přesné množství technologické vody a specifický postup přípravy lisovací směsi. Takto připravené výlisky slouží v rámci dalších experimentů jako možné sorpční materiály při zachytu a skladování oxidu uhličitého.

Formation of fly ashes for their utilisation for CO₂ capture

The article deals with the pressing process optimization of different types of secondary energy products – fly and bottom ashes from large energy and heat sources in the Czech Republic burning various types of fuel. These ashes have different composition with regard to the content of SiO₂ and CaO and require fairly precise amount of process water and the specific procedure for pressing the mixture. Resulting pressings are used within other experiments as possible sorption materials in the process of carbon dioxide capture and storage.

Formierung der Aschen zu deren Nutzung für das CO₂ Auffangen

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Optimierung des Pressverfahrens von verschiedenen Typen energetischer Nebenprodukte – Flug- und Bettaschen aus den großen energetischen sowie Wärmequellen in der Tschechischen Republik, die verschiedene Brennstoffarten nutzen. Diese Aschen zeichnen sich mit unterschiedlicher Zusammensetzung bezogen auf SiO₂- und CaO-gehalt aus und erfordern deshalb verhältnismäßig genaue Menge an technologischem Wasser und ein spezifisches Verfahren bei Vorbereitung des Pressgemisches. Auf diese Weise vorbereitete Presslinge dienen im Rahmen weiterer Experimente als potentielle Sorptionsstoffe für CO₂-Auffang und Lagerung.

Klíčová slova: popel, CO₂, zachyt, peletizace.

Keywords: ash, CO₂, capture, pelletisation.

1 Úvod

Práce, popisovaná v tomto článku, je součástí mezinárodního projektu „Inovativní zpracování vedlejších produktů spalování uhlí vedoucí též k snížení emisí CO₂“. Projekt je řešen konsorciem vysokých škol a výzkumných organizací z Řecka, Německa, České republiky a Polska a je spolufinancován z Výzkumného fondu pro uhlí a ocel.

V současné době je popílek zpracováván či odstraňován několika způsoby. Nejčastěji je ukládán na výsypky, popřípadě využíván jako materiál pro rekultivaci. Další možností je využití popílku jako materiálu pro výrobu stavebních prvků. Pro tyto účely se využívá obsahu vápence, který po smísení se záměsovou vodou umožňuje přímou granulaci či peletizaci popílků. Takto připravené granule mohou být využity ve stavebnictví či při úpravě terénu.

Jednou z možností použití vedlejších produktů po spalování - popílků, je jejich využití pro zachyt a skladování oxidu uhličitého ze spalin velkých energetických zdrojů. Pro zachyt je možné využít popílků s vyšším obsahem oxidu vápenatého, který v popílku zbývá po odsíření a který s oxidem uhličitým reaguje chemickou sorpcí [1], tj. přímou reakcí, nebo je možné využít obsahu oxidu křemičitého a oxidu hlinitého pro formování zeolitů, které díky své struktuře mají sorpční schopnosti využitelné pro zachyt oxidu uhličitého [2].

Pro tyto účely není možné využít přímo popílek kvůli nevhodné velikosti částic, způsobující zvýšený odpor při průchodu plynu, ale je třeba získaný popílek formovat například do pelet. Takto získaný materiál má daleko lepší vlastnosti s ohledem na transport, uchování a umísťování do sorpčního zařízení a též se s ním lépe pracuje při jeho dalším zpracování po sorpci oxidu uhličitého.

Tato práce má za úkol popsat lisovací proces popílků z různých energetických zdrojů v České republice, které se liší typem použitého pevného paliva, typem spalovacího procesu a typem popílku – úletový a ložový. Každý z popílků se dá popsat svými základními parametry, tj. chemickým rozбором popela, který uvádí obsah základních prvků ve formě oxidů v popílku – SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, SO₃, K₂O, Na₂O. Tyto parametry jsou závislé na typu paliva, které je v daném zdroji používáno. Obsah jednotlivých oxidů může tedy být dosti odlišný a ve značné míře bude ovlivňovat způsob, jakým bude možné popílek peletizovat. Složení popílků má také zásadní vliv na to, zda bude daný popílek použitelný pro přímý zachyt oxidu uhličitého, nebo bude vhodný pro přípravu zeolitů rekrystalizací složek do zeolitové struktury, která je příznivější pro zachyt oxidu uhličitého. Tato práce primárně vyhodnocuje možnosti lisování popílků v závislosti na jejich složení.

2 Výběr popílků

Popílků byly vybírány tak, aby reprezentovaly všechny možné typy spalovacích procesů i používaných energetických paliv v České republice. Za tímto účelem byly osloveny elektrárny a teplárny s žádostí o poskytnutí popílků, a to jak úletového, tak ložového. Vzorky byly dodány v množství 10 až 25 kg, v polyethylenových pytlicích. Všechny vzorky byly uskladněny na suchém a tmném místě, a pro účely analýz byly po homogenizaci odebrány podíly o hmotnostech 1 až 2 kg.

2.1 Analýza popílků

Získané vzorky byly analyzovány na obsah vody [3], obsah nespáleného uhlíku [4] a byl též proveden úplný chemický rozbor popela [5]. Výsledky rozborů jsou uvedeny v následujících tabulkách. Vzorky byly vzhledem k přání většiny zúčastněných výrobců energie – původců popílků, anonymizovány.

3 Lisování pelet

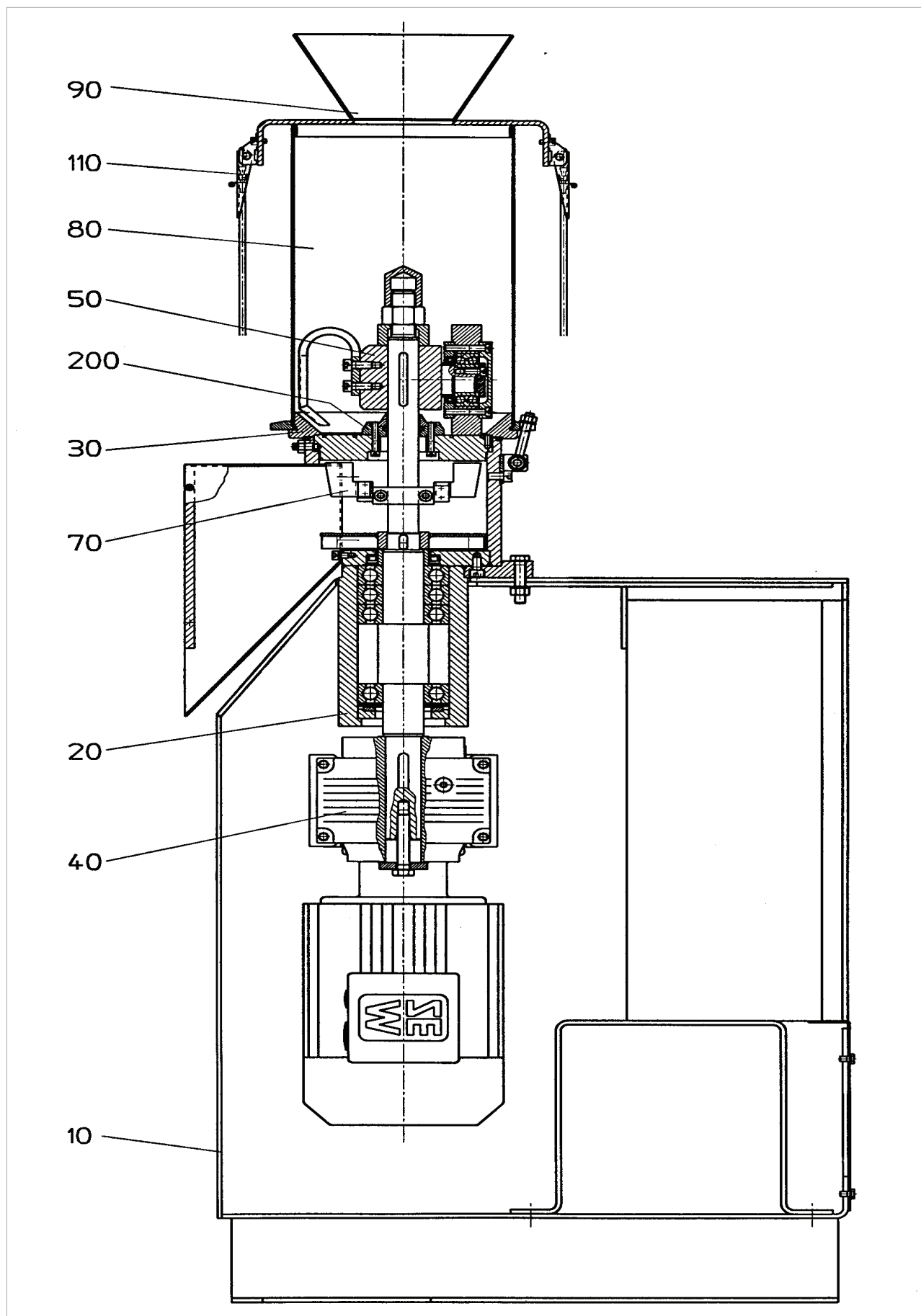
3.1 Přístroje a vybavení

K lisování pelet z popílků byl použit laboratorní briketovací lis s plochou a pevnou lisovací matricí Kahl 14 – 175 (viz obrázky č. 1 a 2), který umožňuje vyrábět pelety v požadované velikosti dle zvolených lisovacích matric, jež se liší různou velikostí lisovacích otvorů a délkou lisovacích kanálů.

Princip lisování spočívá v tom, že lisovací směs je dávkována do vnitřního prostoru lisu, kde padá na plochou lisovací matrici, po níž se otáčí drážkovaná lisovací a dodrcovací kola. Materiál je zatlačován do volného prostoru lisovacích kanálů, které jsou kónické; materiál je v nich postupně zhutňován. Potřebná míra zhutnění je dána celkovou velikostí vznikající třecí síly zhutňovaného materiálu o stěny lisovacího kanálu. Zásadní roli sehrává celková vlhkost lisovací směsi



Obr. 1: Laboratorní kolový lis Presse 14 - 175 f.



Obr. 2: Schéma laboratorního kolového lisu Presse 14 - 175 f. KAHL (převzato z dokumentace k přístroji).

10 – rám lisu, 70 – lámací zařízení (nože), 20 – lis 14-175/základ 80 – horní díl, 30 – vnější kroužek matrice, 90 – prašný kryt, 40 – plochý převodový motor, 110 – ochranné zařízení (koncový spínač), 50 – hlava drtícího kola, 200 – utěsnění matrice

Tab. 1: Výsledky chemického rozboru

poř.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	W _t	Cd
č.	% hm.	% hm.	% hm.	% hm.	% hm.	% hm.	% hm.	% hm.	% hm.	% hm.	% hm.	% hm.	% hm.
I	48,85	1,53	27,39	11,50	0,07	1,28	2,38	0,62	1,30	0,23	0,42	0,09	0,53
II	53,34	1,67	27,87	6,58	0,04	1,20	1,79	0,41	2,04	0,11	0,35	0,07	1,13
III	53,68	1,80	28,51	8,06	0,03	0,96	1,58	0,55	1,69	0,12	0,36	0,30	0,87
IV	33,70	1,45	18,79	4,89	0,05	0,72	26,66	0,43	0,47	13,22	0,22	0,12	0,23
V	54,69	2,92	33,28	4,36	0,01	0,28	2,44	0,44	1,05	0,07	0,26	0,16	0,21
VI	47,52	2,24	28,19	4,87	0,02	0,80	10,01	0,48	0,88	5,35	0,25	0,25	0,16
VII	40,73	2,26	25,64	5,25	0,05	0,72	16,66	0,47	0,45	7,85	0,20	0,22	0,47
VIII	48,28	2,39	29,78	4,42	0,02	0,89	8,75	0,42	0,72	4,09	0,20	0,38	0,11
IX	54,93	0,98	10,35	4,38	0,42	3,60	15,08	1,55	3,84	3,91	1,01	0,09	0,86
X	41,13	2,06	25,96	6,04	0,04	1,11	16,31	0,64	0,47	4,66	0,27	0,11	0,47
XI	54,17	1,03	11,63	4,22	0,43	3,63	15,57	1,60	3,52	2,53	1,11	0,09	0,96
XII	54,77	1,19	20,38	7,19	0,10	2,19	3,72	0,73	2,86	0,11	0,36	0,09	1,66

a délka lisovacího kanálu. Při lisovacích testech jsou ověřovány různé typy lisovacích matic, které se liší délkou lisovacího kanálku. Délka lisovacího kanálu ovlivňuje lisovací poměr a má vliv na konečné, celkové zhutnění materiálových složek ve výlisku (peletě), tj. na pevnostní charakteristiky výlisků (viz obrázky č. 3 a 4).

Volba správné kombinace lisovací matrice a optimalizované vlhkosti lisovací směsi má zásadní vliv na kvalitu výlisků (jejich zhutnění a mechanickou pevnost) a chod peletovacího lisu, který musí být plynulý, nesmí docházet k ucpávání lisovacích kanálů matrice a vzniku rázů.

Nedílnou součástí lisovacích testů je příprava lisovací směsi vyrobené z testovaných vzorků materiálů, která musí být

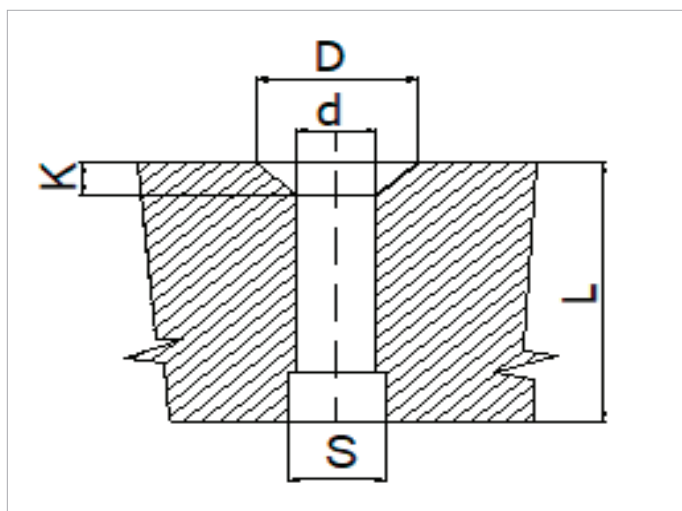
homogenní, dobře rozmíchaná a optimálně vlhká. K přípravě lisovací směsi bylo použito laboratorního míšiče (mixeru) Eirich R 02 (obrázek č. 5), který umožňuje dokonalou homogenizaci směsi ve třech směrech, tzv. míchání kris - kros, ale zejména bezproblémové homogenní vmíchání přídatné technologické vody do celého objemu připravované lisovací směsi pro dosažení potřebné optimální vlhkosti a plasticity směsi.

3.2 Lisování popílků

K lisování pelet z popílků byl použit pouze samotný popílek a záměsová voda, aby do celého procesu vstupovalo co nejméně složek. Jako pojivo slouží volný oxid vápenatý, který je v popílcích obsažen v množství od 2 do 27 % hm. V případě ložového



Obr. 3: Raznice laboratorního kolového lisu Presse 14 - 175 f. KAHL.



Obr. 4: Detail průřezu lisovacím kanálem.

popílku byl kvůli přítomnosti vyššího podílu hrubých částic (nad 1 mm) vzorek upraven drcením na velikost částic pod 0,1 mm.

Vzorek popílku byl navážen na hmotnost kolem 2 000 g s přesností na 1 g a vložen do mísící nádoby laboratorního mixéru Eirich. Současně byla do mixéru přidána záměsová voda o množství cca 300 ml s přesností na 1 ml a bylo zahájeno míchání. Směs, kterou lze lisovat, je svým chováním během mísení charakteristická, optimální množství záměsové vody lze tedy vyhodnotit přímým pozorováním. Při každém lisovacím testu bylo postupně přidáváno malé množství záměsové kapaliny. Nedostatek záměsové vody vede k rychlému ucpání lisovacích kanálků; její, byť i malý, přebytek vede k tzv. „utopení“ směsi, lisování neprobíhá a směs proteče lisovacími kanálky. Rozdíl mezi optimálním množstvím a malým či velkým množstvím vody může činit jednotky procent či několik mililitrů v závislosti na množství použitého materiálu. Již při míchání směsi dochází k reakci vody a oxidu vápenatého, což má za následek viditelné tuhnutí směsi a taktéž její zahřívání.



Obr. 5: Laboratorní mixér R - 02 f. Eirich.

Pro účely tohoto výzkumného úkolu byly zvoleny rozměry 6 mm průměr pelety a cca 10 - 20 mm délka pelety. K tomu byla použita matrice o průměru děr 6 mm a délce lisovacího kanálku 30 mm s nastavením odřezávacího nože do vzdálenosti cca 10 mm. Otáčky lisovacích kol byly nastaveny na 38,2 Hz.

Tab. 2: Vzájemné poměry vody a

parametr	SiO ₂	CaO	popílek	voda	poměr	typ
č. vzorku	% hm.	% hm.	g	g	%	
I	48,85	2,38	2 000	500	20,0	LP
II	53,34	1,79	2 000	500	20,0	LP
III	53,68	1,58	2 000	450	18,4	LP
IV	33,70	26,66	2 000	500	20,0	UP
V	54,69	2,44	2 000	450	18,4	UP
VI	47,52	10,01	2 000	900	31,0	UP
VII	40,73	16,66	2 000	550	21,6	LP
VIII	48,28	8,75	2 000	800	28,6	UP
IX	54,93	15,08	2 000	400	16,7	UP
X	41,13	16,31	2 000	900	31,0	UP
XI	54,17	15,57	2 000	450	18,4	UP
XII	54,77	3,72	2 525	394	13,5	UP

Získané pelety byly vysušeny při teplotě 45 °C. Poté byly předány spoluřešitelům mezinárodního projektu k testům sorpce oxidu uhličitého. Testy těchto materiálů povedou k výběru optimálních parametrů popílků a jejich zpracování pro provozní testování.

3.3 Poměry lisovací směsi

V tab. 2 jsou uvedeny vzájemné poměry lisovacích směsí, vztažené na skutečnou navážku vzorku a objem záměsové vody převedený na hmotnost (kdy 1 ml vody je 1 g). V tabulce jsou též uvedeny obsahy oxidu křemičitého a oxidu vápenatého, a rovněž je zde konkretizován typ popílku – ložový popel (LP) a úletový popílek (UP).

4 Závěr

Přes jisté problémy, způsobené specifickými vlastnostmi různých typů popílků, lze konstatovat, že tento materiál lze lisovat na požadovanou velikost pelet. Množství použité záměsové vody je nepřímo úměrné obsahu SiO_2 v popelu. V případě nevhodně zvolené směsi – s vyšším množstvím vody, nelze směs lisovat, příliš suchá lisovací směs pak rychle tuhne přímo v lisovací matrici. Rozdíly ve složení mezi úletovým a ložovým popelem nelze jednoznačně definovat.

Poděkování

Tato práce byla vypracována v rámci řešení projektu Výzkumného fondu pro uhlí a ocel - RFCS 754060 „Inovativní zpracování vedlejších produktů spalování uhlí vedoucí též k snížení emisí CO_2 “.

Literatura

- [1] GEERLINGS, H., ZEVENHOVEN, R.: CO_2 mineralization – bridge between storage and utilization of CO_2 , Annu Rev Chem Biomol Eng., 4, pp 103-117, 2013.
- [2] ADAMCZYK, Z., BIALECKA, B., HALSKI, M.: Hydrothermal synthesis of zeolites from furnace waste material of Laziska power station. Research reports mining and environment, 1, pp 49-56, 2005.
- [3] ČSN 44 1377: Tuhá paliva. Stanovení obsahu vody.
- [4] ČSN ISO 609: Tuhá paliva. Stanovení uhlíku a vodíku – Vysokoteplotní spalovací metoda.
- [5] ČSN 44 1358: Tuhá paliva - Stanovení složení popela.
- [6] VALEŠ, J., KUSÝ, J., ANDEĚL, L.: Problematika lisování jemnozrnných materiálů, Zpravodaj Hnědé uhlí, 2/2011, ISSN 1213-1660, VÚHU a.s., Most.