

Příprava peletizovaného adsorbentu z elektrárenského popílku

Ing. Zuzana Strolená^{1,2}, Ing. Marek Staf, Ph.D.², Ing. Barbora Miklová², Ing. Lukáš Anděl^{1,2}, Jaroslav Kusý¹,
RNDr. Ing. Josef Valeš¹, Ing. David Koloušek, CSc.²

¹Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., Most; strolena@vuhu.cz

²Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, Praha 6 – Dejvice

Přijato: 21. 1. 2020, recenzováno: 12. 2. 2020, 7. a 17. 4. 2020

Abstrakt

Studie se věnuje výzkumu přípravy zeolitu z odpadního popílku s následnou úpravou peletizací bez užití aditiva, jen s využitím technologické vody. Výsledný produkt byl laboratorně testován jako potenciální adsorbent pro zachyt oxidu uhličitého ze spalín. Na základě dlouhodobých zkušeností a výsledků předchozích experimentů s rozsáhlou vzorkovou základnou byl do zpracování této studie zahrnut jediný, vhodně zvolený popílek. V rámci příspěvku je diskutován především vliv peletizačního procesu na adsorpční kapacitu produktu, měřenou pomocí laboratorní průtočné aparatury s pevným ložem zkoumaného adsorbentu. Kromě vlivu homogenizace a lisování byl ověřen i negativní dopad příliš vysokých teplot sušení, resp. kalcinace peletizovaného produktu na jeho sorpční vlastnosti.

Preparation of pelletized adsorbent from fly ash of power station

The study is dedicated to the research of the zeolite preparation from waste fly ash with subsequent treatment of pelletization. No additive, but only process water, was used for mechanical formation of the product. The prepared pellets were tested in laboratory as a potential adsorbent for carbon dioxide capture from flue gas. Based on long-term experience and the results of previous experiments, realized with an extensive sample base, only one suitably selected fly ash was included in this study. The influence of the pelletization process on the adsorption capacity of the product, measured using a laboratory fixed bed flow-through apparatus, is discussed. In addition to the effect of homogenization and pelletization, the negative impact of too high drying/calcination temperatures of the pelletized product on its sorption properties has also been verified.

Vorbereitung des pelletierten Adsorptionsmittels aus der Kraftwerkasche

Die Studie widmet sich der Forschung bei der Vorbereitung des Zeoliths aus der Abfallasche mit anschließender Aufbereitung durch Pelletierung ohne Additiveinsatz, bloß mit Nutzung von Technologiewasser. Das resultierende Produkt wurde labortechnisch als potentielles Adsorptionsmittel für Aufnahme von Kohlendioxid aus den Rauchgasen getestet. Auf Grund der langjährigen Erfahrungen sowie der Ergebnisse der vorigen Experimenten mit einer umfangreichen Basis von Proben wurde in die Bearbeitung dieser Studie nur eine einzige, geeignet ausgewählte Asche eingeschlossen. Im Rahmen dieses Beitrags wird vor allem die Wirkung des Pelletierungsprozesses auf Adsorptionsfähigkeit des Produktes diskutiert, welche mithilfe der Laborströmungsapparatur mit festem Bett des untersuchten Adsorptionsmittels gemessen wurde. Neben der Wirkung der Homogenisierung und des Pressvorganges wurde auch der negative Einfluss der zu hohen Trocknungstemperaturen, bzw. die Kalzinierung des pelletierten Produktes auf seine Sorptionsfähigkeit überprüft.

Klíčová slova: adsorpce, peletizace, oxid uhličitý, spaliny, zeolit, popílek.

Keywords: adsorption, pelletization, carbon dioxide, flue gas, zeolite, fly ash.

1 Úvod

Vývoj adsorbentů pro separaci CO₂ ze spalín a analogických plyných směsí je veden v zásadě dvěma směry. Prvním z nich je snaha po dosažení co nejvyšších sorpčních kapacit, kinetiky, životnosti vsázky atd. Druhý směr cílí na minimalizaci pořizovacích nákladů na adsorbent. Oba směry nicméně nemusí být v rozporu a jsou rozvíjeny projekty hledající sorbent vyhovující oběma kritériím. Jako možné východisko je mimo jiné řešena chemická modifikace úletových popílků a ložových popelů na adsorbenty.

Popílků mají převážně aluminosilikátovou podstatu. Anorganické sloučeniny, z nichž jsou tvořeny, poskytují možnost syntetizovat relativně širokou škálu porézních materiálů se strukturou zeolitů, a případně též mesoporézní siliku [1,2].

Hlavní postupy, které vedou k převedení popílku na zeolit, lze rozdělit na tavicí a hydrotermální. Oba přístupy používají jako hlavní reaktant NaOH nebo KOH, ale liší se maximální teplotou procesu. V případě tavicí metody se vytvoří definovaná směs popílku a hydroxidu, která se zahřeje na výrazně vyšší teplotu, než je teplota tání použité alkálie. V dalším kroku je pak tavenina převedena do vodné suspenze a proces pokračuje dalšími kroky „mokrou cestou“ [3,4]. Postup čistě hydrotermální, tj. postrádající tavicí fázi, je méně náročný na energii, ale tvorba zeolitové fáze je v suspenzi ohříváné pod bod varu za normálního tlaku výrazně pomalejší. Hydrotermální metoda spočívá v přípravě suspenze popílku s koncentrovaným vodným roztokem alkálie a v jejím následném déle trvajícím temperování za definované teploty, v některých případech spojeném s mícháním. Dle různých studií jsou parametry produktu

silně závislé na koncentraci hydroxidu, teplotě, době syntézy i na správném nastavení míchání [5-7]. I v případě zde prezentované studie byl hydrotermální postup zvolen pro přípravu adsorbentu určeného k následné peletizaci.

Sorbenty připravené z popílků oběma popsány způsoby nalézají uplatnění při řešení více environmentálních problémů. Jednou z perspektivních aplikací je separace toxických kovů z kontaminovaných vod [8]. Velký počet prací se věnuje použití těchto adsorbentů k oddělování nežádoucích složek z plynných směsí. Jmenovitě lze uvést adsorpční odsiřování spalín, které bylo již relativně dávno uvažováno jako alternativa k vypírce pomocí CaCO_3 nebo Ca(OH)_2 [9]. V současnosti se pozornost soustředila na odlučování CO_2 . Nejčastěji je v souvislosti s tímto použitím zmiňováno nasazení v systémech PSA (Pressure Swing Adsorption). Adsorbenty připravené z popílků principiálně nedosahují kapacity větší než jednotky hmotnostních procent. Zařízení PSA však tento určitý nedostatek kompenzují velkým počtem sorpčně-desorpčních cyklů realizovaných v krátkém časovém úseku [10]. Použití adsorbentů z popílků pro zachyt CO_2 je předmětem i této studie.

2 Cíle studie

Smyslem zde popsaných experimentů bylo potvrdit, že lze mechanickým formováním bez přídavku pojiva či jiného aditiva vyrobit dostatečně pevné pelety sorbentu získaného hydrotermální alterací úletového popílku. Dalším důležitým cílem bylo ověřit, zda proces peletizace negativně neovlivní adsorpční kapacitu produktu použitelnou pro zachyt oxidu uhličitého, a to v porovnání se stejným sorbentem, ale nepeletizovaným. V rámci experimentální části je mimo jiné diskutován vliv teploty, při níž jsou pelety sušeny či kalcinovány, na výsledné sorpční vlastnosti.

3 Použité metody a přístrojové vybavení

Formování připraveného adsorbentu, jakož i analýza vstupní suroviny a získaného produktu vyžadují použít speciální vybavení a postupy ověřené dlouholetou praxí. Z tohoto důvodu je popisu pracovních postupů a zařízení věnován větší prostor.

3.1 Selektce vstupní suroviny

Vstupní surovinou pro přípravu adsorbentu byl úletový popílek produkovaný průtlačnými dvoutahovými granulačními kotli elektrárny Chvaletice. Spalováno bylo energetické hnědé uhlí ze severočeské pánve. Dominantní složkou zvoleného popílku byl SiO_2 představující 49,5 % hmotnosti materiálu. Dalšími hlavními složkami stanovenými rentgenovou difraktoметриí (přístroj X'Pert PRO, výrobce PANalytical, Nizozemsko) byly: Na, Ca-živec (31,1 %), akermanit (5,8 %) a Na, K-živec (3,2 %).

Konkrétní materiál byl vybrán z celkového počtu 45 různých popílků pocházejících z České republiky, Polska, Německa a Řecka. V průběhu předcházející části výzkumu byly popílků rozděleny do tří skupin podle toho, do jaké míry je lze použít k sorpci oxidu uhličitého:

- 1) popílků vhodné pro karbonátovou smyčku,
- 2) popílků umožňující adsorpci bez předchozí modifikace,

- 3) popílků vyžadující chemickou modifikaci.

V první skupině byly popílků, které umožňují uspokojivě zachycovat CO_2 za vysokých teplot na základě heterogenní reakce plynného oxidu uhličitého a některých pevných oxidů obsažených v popílku (princip karbonátové smyčky). Do druhé skupiny byly zařazeny popílků, které jsou schopné bez chemické modifikace sorbovat CO_2 za nízkých teplot na principu převážně fyzikální adsorpce. V rámci vzorkové základny zajištěné v ČR nicméně do této skupiny nebylo možné zařadit materiál žádný. Konečně ve třetí nejširší skupině se nacházely popílků nevhodné pro karbonátovou smyčku a zároveň nevhodné pro adsorpci za nízkých teplot. V důsledku svého složení a struktury vyžadují provést chemickou modifikaci, aby byly pro nízkoteplotní adsorpci použitelné. Z této poslední skupiny byl pro účely zde prezentované studie selektován jeden materiál, jenž po níže popsané chemické modifikaci vykazoval nejlepší hodnoty specifického povrchu a distribuce velikosti pórů.

Úletové popílků z první skupiny, jakož i ložové popely, lze použít k regenerativní vysokoteplotní chemisorpci oxidu uhličitého. Toto využití je však možné pouze v případě, že daný materiál obsahuje nezanedbatelné množství termicky labilních uhličitů Ca nebo Mg, či jejich oxidů. Proces je určitou variantou tzv. karbonátové smyčky, která však ke stejnému účelu používá přírodní vápence a podobné substráty. Testy, které byly na řešitelských pracovištích prováděny v letech 2017-19, ukázaly, že i v rámci České republiky jsou vyhovující popílků produkovány a nabízejí sorpční kapacity až 5,8 g CO_2 zachyceného na 100 g popílku [11,12]. Jak již bylo publikováno, proces, při němž chemisorpce probíhá za teploty 600-650 °C a regenerace kalcinací za teploty 850-900 °C, se v tuzemsku omezuje pouze na popílků vznikající ve fluidních kotlích užívajících suchou vápencovou metodu odsiřování spalín.

Hydrotermální alterace popílků na adsorbenty, obsahující zeolitové a zeolitům podobné fáze s relativně velkým specifickým povrchem, je východiskem pro majoritní část popílků ze třetí skupiny, jejichž chemické složení znemožňuje je nasadit v rámci zmíněné vysokoteplotní chemisorpce.

3.2 Příprava adsorbentu

Pro převedení popílku na adsorbent s vysokým podílem zeolitové fáze jsou k dispozici v podstatě dvě relativně jednoduché metody. První z nich je čistě hydrotermální postup na mokré cestě a druhý z nich spočívá v kombinaci alkalického tavení s následným opět hydrotermálním zpracováním taveniny [13].

Pro přípravu adsorbentu pro následné zkoušky jeho mechanického formování byla zvolena metoda první. Volba se opírala o zkušenosti z předchozích etap výzkumu využití popílků. Byla podpořena též skutečností, že čistě hydrotermální postup umožňuje i v laboratorním měřítku připravit jednorázově šarži dostatečně velkou pro peletizační zkoušky. Nastavení vhodných parametrů peletizace standardně spotřebuje řádově jednotky kilogramů suroviny.

Postup přípravy spočíval ve vytvoření suspenze popílku v roztoku hydroxidu sodného, která následně zrála za zvýšené teploty. V této době docházelo k tvorbě a rozvoji sekundárních fází ve struktuře suroviny. V prvním kroku byla navážka popílku smíchána za laboratorní teploty s roztokem NaOH

o koncentraci $2,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Hmotnostní poměr popílku a roztoku NaOH činil 1 : 10. Suspenze byla poté míchána lopatkovým míchadlem rychlostí $100 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$ při teplotě 60°C po dobu 12 hodin. Poté bylo míchadlo odstaveno a směs byla ponechána v klidu za teploty 40°C dalších 24 hodin. Vhodné nastavení návážek reaktantů, reakčních časů a teplot je silně závislé na chemickém složení a krystalické struktuře popílku a nelze je paušálně aplikovat na širokou skupinu těchto surovin. Poté byla reakce zastavena naředěním suspenze pětinasobným objemem destilované vody vůči objemu suspenze. Reakční produkt byl odfiltrován pod vakuem a na filtru opakovaně promýván destilovanou vodou, dokud průběžné měření pH nepotvrdilo úplné odstranění nezreagovaného NaOH. Posledním krokem přípravy adsorbentu bylo vysušení v laboratorní sušárně při 105°C .

Menší část takto připraveného adsorbentu byla podrobená adsorpčním testům ve své výchozí podobě a zbytek se stal vstupním materiálem pro testy mechanického formování (peletizace).

3.3 Peletizace produktu

Formování adsorbentu připraveného z popílku sestává ze tří navazujících kroků, jimiž je:

- homogenizace s definovaným množstvím vody,
- lisování,
- sušení pelet.

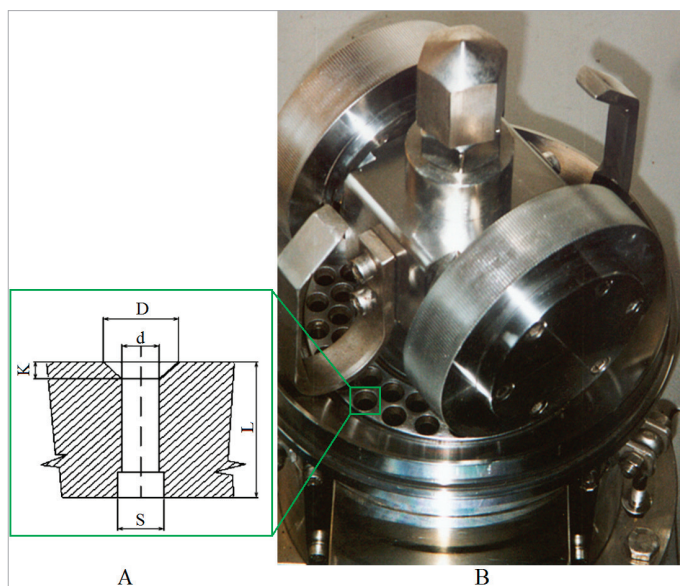
Homogenizace byla realizována s použitím laboratorního míšiče Eirich R-02 (výrobce Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co KG, Německo). Lisování do pelet zajistil laboratorní kolový lis Presse 14-175 (výrobce Amandus Kahl GmbH & Co KG, Německo) s prstencovou lisovací matricí. Zvolená zařízení a detail lisovací matrice dokumentují obrázky č. 1 a 2.

Pro homogenizaci výše uvedeným zařízením Eirich R-02 činila požadovaná návážka 1 kg adsorpčního materiálu, který byl vložen do mísící nádoby spolu se záměsovou vodou o objemu 390 ml. Každá směs je svým složením charakteristická, a proto muselo být množství záměsové vody odhadnuto až v průběhu míchacího procesu. Přebytek záměsové vody způsobuje, že vzniklý materiál je příliš kapalný a protéká skrze kanálky lisovací matrice. Naopak nedostatkem záměsové vody vzniká materiál příliš tuhý, který ucpává kanálky matrice a rovněž znemožňuje provedení peletizace. Rychlost otáček mísící nádoby je plynule nastavitelná v rozsahu $0-40 \text{ min}^{-1}$ a rychlost otáček míchadla v rozsahu $0-2\,500 \text{ min}^{-1}$. Obdobně jako v případě optimálního objemu vody i v případě otáček bylo jejich nastavení určeno empiricky. Během míchání se směs zahřívala vlivem tření pohybujících se součástí homogenizéru. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ přítomný v materiálu fungoval jako pojivo, které vyvolávalo tuhnutí připravené směsi.

Na základě předchozích zkušeností byla pro lisování adsorbentu do přístroje Kahl Presse 14-175 instalována prstencová matrice s průměrem otvorů 6 mm a délkou lisovacího kanálku 30 mm. Odřezávací nože pelet byly nastaveny na vzdálenost 10 mm a frekvence otáčení lisovacích kol byla nastavena na 38,2 Hz. Postupné manuální vnášení malých dávek homogenizované směsi do lisovacího přístroje následovalo bezprostředně po skončení míchání. Pelety jsou tvořeny protlačováním materiálu skrze kanálky lisovací matrice, jejichž kónický tvar



Obr. 1: Zařízení použitá k formování adsorbentu - A (míšič Eirich R-02), B (kolový lis Kahl Presse 14-175).



Obr. 2: Detail lisovacího ústrojí kolového lisu Kahl Presse 14-175 - A (průřez kanálky v matrici), B (prstencová matrice s drážkovým kolem).

způsobuje postupné zhutňování vsázky. Tlak nezbytný k protlačení materiálu přes matrici je vytvářen rotací drážkovaných dodrcovacích kol. Na pevnost a odolnost výlisků (pelet) má kromě vlhkosti vsázky zásadní vliv právě geometrie lisovacího kanálku matrice, tj. poměr mezi vstupním a výstupním průměrem kanálku, a též jeho délka a profil (viz obrázek č. 2). Různé směsi vyžadují používat různé druhy matrice, jejíž vhodnost může být ověřena pouze experimentálně.

Sušení nebo kalcinace pelet probíhaly v laboratorní peci na vzduchu. Pro posouzení vlivu teploty, již je materiál vystaven, na jeho sorpční vlastnosti byly odebrané vzorky pelet sušeny při dvou různých teplotách a časech: $45^\circ \text{C}/120 \text{ h}$ a $350^\circ \text{C}/6 \text{ h}$. Kromě toho byla zkoušena i kalcinace při $1\,000^\circ \text{C}/4 \text{ h}$.

3.4 Analytické metody

Pro porovnání vlastností surového popílku, adsorbentu před procesem formování a konečně peletizovaného produktu byl zvolen následující soubor analytických metod:

- chemický rozbor popela,
- rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF),
- rentgenová difraktoimetrie (XRD),
- stanovení specifického povrchu a textury.

Vzorky peletizovaného adsorbentu vysušeného, resp. kalcinovaného při třech různých teplotách, byly navíc podrobeny měření mechanických vlastností, a to:

- mechanická odolnost,
- pevnost v tlaku,
- sytná objemová hmotnost.

Chemický rozbor byl proveden podle normy ČSN 44 1358 [14]. V souladu s tímto předpisem proběhlo stanovení P_2O_5 a TiO_2 za použití UV-VIS spektrometru SPECORD 50 Plus (výrobce Analytik Jena AG, Německo). Stanovení Fe, Al, Ca a Mg bylo provedeno titračně a stanovení Si a SO_3 proběhlo gravimetricky. Prvky Na, K a Mn byly stanoveny pomocí atomové absorpční spektrometrie (AAS), to za použití přístroje SpectrAA 220 (výrobce Varian, Inc., USA). Pro přípravu adsorpčních materiálů na bázi zeolitů je důležitý poměr SiO_2/Al_2O_3 , díky němuž se během přípravy adsorbentů na bázi zeolitů vytváří charakteristická krystalická struktura ovlivňující adsorpci. Výběrem vhodné vstupní suroviny lze zajistit, že se během přípravy adsorpčních materiálů nemusejí přidávat žádné zdroje SiO_2 či Al_2O_3 .

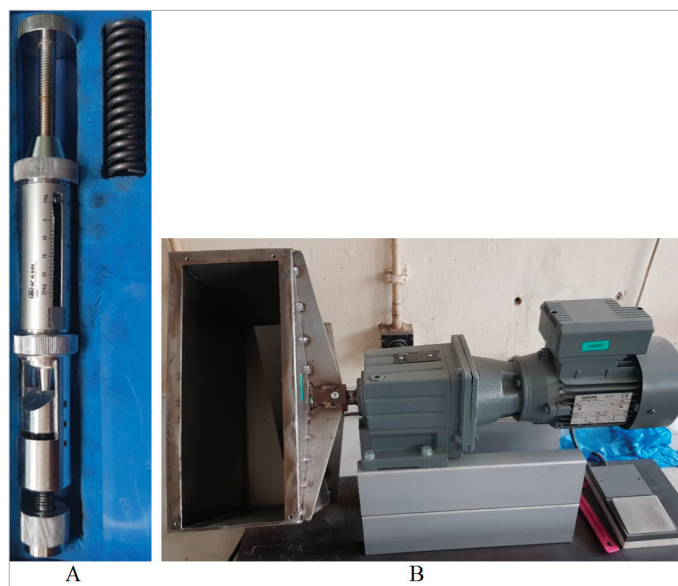
Jako doplňková metoda stanovení prvkového složení pevných materiálů byla zvolena nedestruktivní semikvantitativní rentgenová fluorescenční spektrometrie za použití přístroje ARL 9400 XP+ (výrobce Thermo Fisher Scientific, USA).

Porovnání krystalických fází v surovině, a poté v připraveném adsorbentu, bylo realizováno pomocí rentgenové difraktoimetrie reprezentované přístrojem X'Pert PRO (výrobce PANalytical, Nizozemsko).

Specifický povrch a texturní vlastnosti materiálů (distribuce velikosti pórů a celkový objem pórů) byly měřeny metodou adsorpce par dusíku za teploty jeho varu za normálního tlaku s následným matematickým vyhodnocením metodou BET, resp. BJH. K danému účelu sloužil automatický analyzátor Coulter SA 3100 (výrobce Beckman Coulter, Inc., USA).

Mechanická odolnost peletizovaného produktu byla testována podle normy ČSN EN 15 210-1 [15]. V souladu s touto normou byly testy mechanické odolnosti (odrolu) realizovány pomocí rotujícího bubnu s vnitřní přepážkou definovaných rozměrů. Navážka 500 g pelet byla po dobu 10 minut otáčena v bubnu konstantní rychlostí $50 \pm 2 \text{ min}^{-1}$, čímž docházelo vlivem nárazů na stěny bubnu a přepážku k narušení až rozpadu některých pelet. Po skončení testu byly vzorky odděleny přes síto o průměru ok 3,15 mm. Mechanická odolnost byla matematicky vyjádřena jako procentuální podíl nadsítné frakce vůči navážce vzorku před testem.

Pevnost v tlaku byla stanovena podle normy ČSN CEN ISO/TSI 17892-7 [16] s použitím tvrdoměru Pellet Hardness tester



Obr. 3: Zařízení použitá k měření mechanické odolnosti a pevnosti v tlaku - A (Kahl hardness tester AK-14-E), B (přístroj na testování mechanické odolnosti).

AK-14-E, model 12/2006 (výrobce Amandus Kahl GmbH & Co KG, Německo). Fotografie tvrdoměru je spolu se zařízením na testování mechanické odolnosti uvedena na obrázku č. 3. Vzorek pelety byl přichycen na plochu tlačného pístu a postupným otáčením tlakového šroubu byla stlačována pružina, která přenáší přítlak na plochu pístu a na vzorek pelety. Tlakovým šroubem byl v kolmém směru na podélnou osu pelety přítlak zvyšován, dokud nedošlo k deformaci pelety. Velikost přítlaku byla poté odečtena ze stupnice cejchované v kg a následně vztažena na plochu pístu a vyjádřena v MPa.

Protože pro stanovení sytné hmotnosti pelet připravených z hydrotermálně zpracovaného popílku neexistuje odpovídající norma, byla tato veličina stanovena v souladu s ČSN EN ISO 17828 platnou pro biopaliva [17].

3.5 Stanovení adsorpční kapacity

Adsorpční kapacity suroviny, nepeletizovaného adsorbentu a finálních produktů byly stanoveny za dynamických podmínek. Plyn simulující suché odprášené a odsířené spaliny procházel při atmosférickém tlaku a za izotermních podmínek konstantním průtokem přes nehybnou vrstvu vzorku. K tomuto účelu sloužila laboratorní testovací aparatura, jejích schéma je uvedeno na obrázku č. 4. Zařízení bylo navrženo tak, aby umožnilo měřit současně 1-12 vzorků za stejných podmínek. Zkušební adsorbérky se pomocí flexibilních spojek instalují na skleněný distributor plynu, přičemž celá sestava je umístěna v termostátovaném boxu, umožňujícím dlouhodobě udržovat nastavenou konstantní teplotu, a to v pracovním rozsahu 10-40 °C.

Záměnou plynu obsahujícího CO_2 za inert či směs neobsahující daný adsorptiv lze testovat též průběh pomalé desorpce ve výše uvedeném teplotním intervalu. Průtok zvoleného pracovního plynu je nastavován pomocí termického hmotnostního průtokoměru Bronkhorst EL-FLOW Prestige (výrobce Bronkhorst High-Tech B.V., Nizozemsko), sloužícího též ke kontrolnímu záznamu této veličiny. Plyn je po průchodu adsorbérky sváděn

opět do jediného společného výstupu a opouští aparaturu přes on-line analyzátor Horiba PG-250 (výrobce HORIBA, Ltd., Japonsko), měřící koncentraci CO_2 metodou infračervené spektrometrie. Analyzátor je možné kalibrovat přepnutím příslušného trojcestného kohoutu tak, že plyn z tlakové láhve je přesměrován bypassem mimo adsorbéry přímo do analyzátoru.

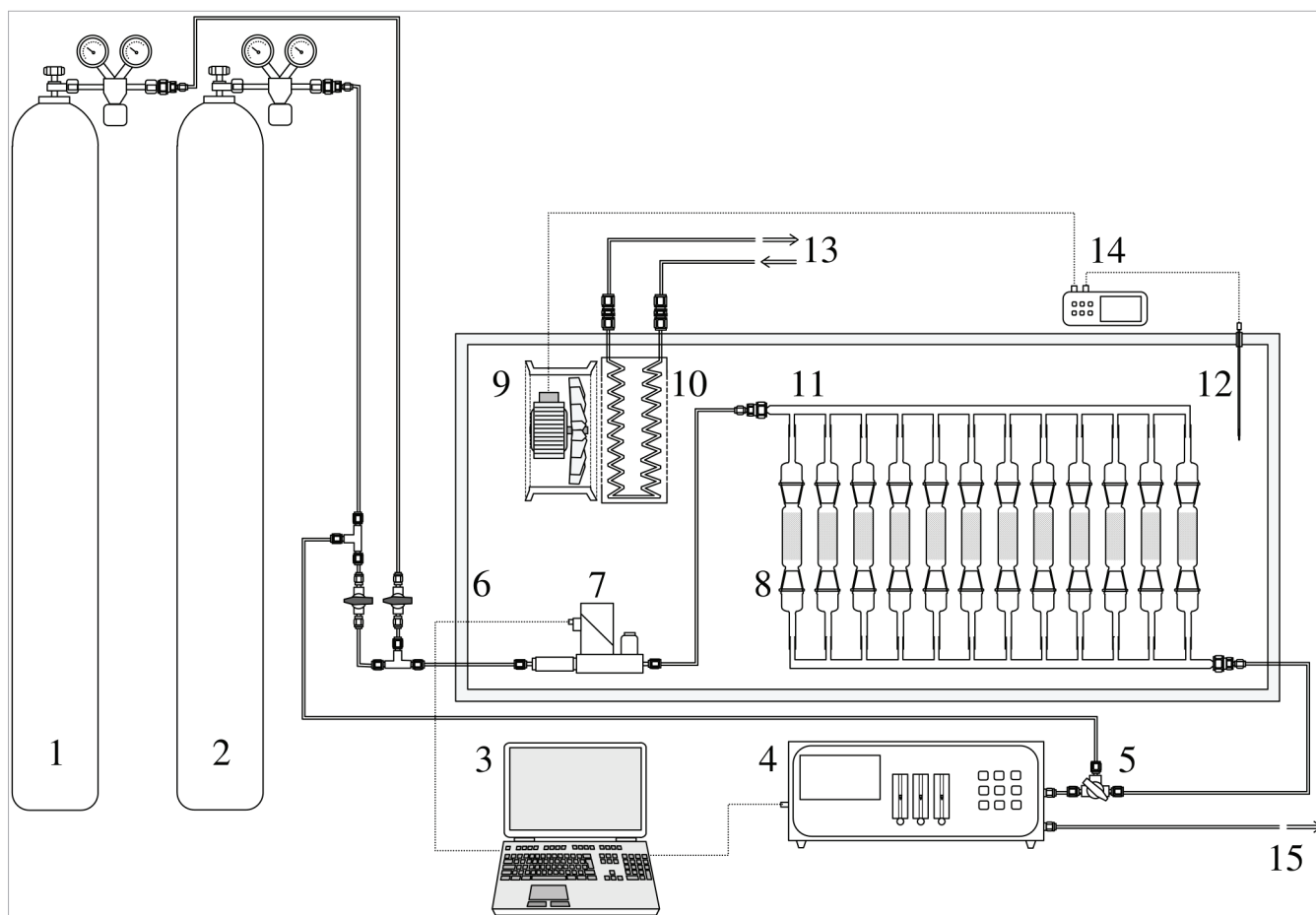
Materiály, z nichž je aparatura zkonstruovaná, jsou následující. Testovací adsorbérky objemu 15 ml jsou skleněné a opatřené normalizovaným zábrusem, jímž se připojují přes teflonové spojky k rovněž skleněnému distributoru plynu. Kostra termostatovaného boxu je zhotovena z hliníkových profilů (výrobce Haberkorn GmbH, Rakousko), které nesou vnější opláštění z průhledného polymethylmethakrylátu. Kromě zmíněných flexibilních částí plynové trasy je zbytek plynových rozvodů proveden nerezovými kapilárami a rozebíratelnými armaturami s vnitřním průměrem 4,0 mm, zhotovenými z materiálu 316L (výrobce Swagelok, USA).

Postup měření adsorpčních kapacit lze popsat následovně. Navážky v rozmezí 3-5 g vzorku (v závislosti na sytné hmotnosti) byly vsypány do adsorbérků a po zabezpečení vrstvy pomocí křemenné vaty byly mimo testovací aparaturu podrobeny desorpci ohřevem na $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ do konstantní hmotnosti. Po vychladnutí v exsikátoru následovala instalace do aparatury a vytemperování systému na požadovanou teplotu v proudě

dusíku o čistotě 4.0. Měření adsorpční kapacity poté probíhalo nezávisle při čtyřech různých teplotách, a to 10, 20, 30 a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Průtok testovací plyné směsi, obsahující CO_2 o molárním zlomku 14 % v dusíku, činil vždy $120\text{ dm}^3\cdot\text{h}^{-1}$. Dosažení rovnováhy mezi plynou a pevnou fází bylo detekováno díky kontinuálnímu záznamu výstupní koncentrace CO_2 . Když se její hodnota vyrovnala koncentraci na vstupu do aparatury, byly adsorbéry uzavřeny zábrusovými zátkami a zváženy na analytických vahách. Poté byly vráceny zpět do aparatury a měření pokračovalo dalších 6 hodin. Následovalo kontrolní vážení. Pokud byla u všech adsorbérů zjištěna konstantní hmotnost, měření bylo ukončeno. V opačném případě pokračovalo dále až do dosažení stálé hmotnosti. Adsorpční kapacita každého vzorku byla dána hmotnostní diferencí před a po adsorpci. Před měřením kapacity při další ze zvolených teplot byly vzorky opět podrobeny desorpci mimo aparaturu za výše uvedených podmínek. Pro ověření reprodukovatelnosti byly kapacity stanovovány vždy minimálně u tří navážek téhož vzorku.

4 Výsledky a diskuze

Vhodně zvolený popílek byl výše popsaným způsobem převeden na adsorbent, který byl následně podroben formování, a z připravených pelet odebrané vzorky byly vystaveny třem různým teplotám. Souboru analýz a stanovení adsorpční kapa-



Obr. 4: Schéma průtočné adsorpční aparatury.

1 - tlaková láhev s N_2 , 2 - tlaková láhev se směsí N_2+CO_2 , 3 - PC pro sběr dat, 4 - IR spektrometr, 5 - trojcestný kohout, 6 - klimatizovaný box, 7 - průtokoměr s regulátorem, 8 - paralelně zapojené adsorbéry, 9 - axiální ventilátor, 10 - tepelný výměník, 11 - distributor plynu, 12 - termočlánek, 13 - vstup/výstup teplosměnné kapaliny, 14 - regulátor teploty, 15 - výstup plynu.

city se tedy podrobilo celkem pět materiálů. V dalším textu jsou jednotlivé vzorky označovány následujícím způsobem: Popílek před jakýmkoli chemickými nebo mechanickými úpravami je značen „Surovina“. Popílek podrobený hydrotermální modifikaci na adsorbent, který však nebyl podroben peletizaci, je značen „Ads-nepel“. Tentýž adsorbent, který však prodělal peletizaci s následným sušením za výše uvedených teplot, nese označení „Pel45“, „Pel350“, resp. „Pel1000“, kde číslovka označuje sušicí, resp. kalcinační teplotu. V tab. 1 jsou shrnuty základní fyzikálně-chemické parametry vstupní suroviny umožňující porovnání se stavem po chemické modifikaci a následné peletizaci.

Hydrotermálním zpracováním suroviny byl připraven adsorbent s hmotnostním zlomkem zeolitové fáze 32 %. Základní složkou vzorku po provedení hydrotermálního zpracování nicméně zůstal SiO_2 . Dalšími dominantními krystalickými komponentami detekovanými metodou XRD byly (sestupně): sodalit, faujasit, albit a akermanit. Výsledky XRD analýzy materiálu před peletizací a jejich porovnání s produkty peletizovanými a následně tepelně zpracovanými jsou podrobněji komentovány níže. Samostatně jsou též diskutovány výsledky měření specifického povrchu a textury a výsledky měření adsorpčních kapacit.

Ty z prvků, jejichž stanovení je zmíněno v kapitole 3.4, ale nejsou v tab. 1 uvedeny, byly ve vzorcích obsaženy v tak nízkých hmotnostních zlomcích, že se u nich nepředpokládal vliv na sorpční vlastnosti produktu. Pouze analyticky zjištěný obsah S překročil 1 %. Obsahy ostatních prvků byly o jeden až dva řády nižší, což je v souladu s výsledky XRF analýzy.

Jak již bylo zmíněno výše, metoda XRF byla použita pouze jako podpůrná technika. Důvodem jejího nasazení bylo především ověřit, zda připravený adsorbent neobsahuje vy-

-soké hmotnostní zlomky toxických kovů, které by jej činily nepoužitelným pro bezpečné využívání. V adsorbentu před peletizací byly detekovány hmotnostní zlomky převyšující 0,1 % pouze u Mn a Sr. Dále byly zjištěny prvky V, Co, Ni, Zr a Pb, jejichž obsah překročil 0,02 %. S výjimkou prvků zastoupených ve složkách figurujících v tab. 1 a tab. 3, žádný z dalších prvků periodické soustavy nedosáhl mez stanovitelnosti použité metody XRF, která činí 50 mg.kg^{-1} . Následné sušení nebo kalcinace pelet nezpůsobily v prvkovém složení žádné signifikantní změny.

Chemická modifikace se projevila významným nárůstem specifického povrchu (BET). Použití hydrotermálního postupu vedlo k odstranění části křemíku z materiálu. Obsah sodíku se naproti tomu zvýšil díky použití NaOH jako činidla. Popsaný jev se vyskytl i při jiných, zde nezahrnutých experimentech a je pro hydrotermální modifikaci roztokem NaOH typický.

4.1 Výsledky testů peletizace

Oproti dříve prováděným testům s formováním popílků byla obecně peletizace připraveného adsorbentu obtížnější [18]. Na rozdíl od neupravené suroviny materiál absorboval část záměsové vody, což omezilo plastifikaci nezbytnou pro dosažení optimální soudržnosti vzniklých pelet.

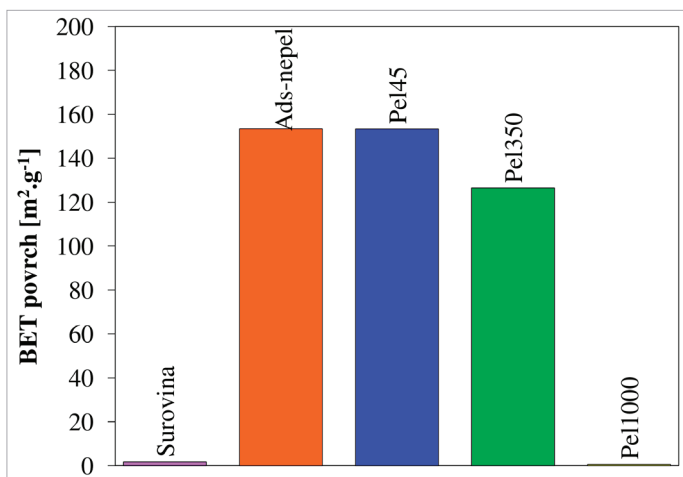
Teplota, jíž byly pelety po svém formování vystaveny, se výrazně promítla do pevnosti v tlaku i do mechanické odolnosti (viz tab. 2). Naproti tomu v rámci testovaného rozsahu teplot nedošlo k podstatné změně objemové hustoty. Při teplotách 45 a 350 °C nebyl ještě zjištěn signifikantní nárůst pevnosti ani odolnosti, ale teplota 1 000 °C oba tyto parametry zvýšila podstatným způsobem. Jak je ukázáno níže, nemá bohužel toto zjištění žádný význam pro použití produktu jako

Tab. 1: Parametry surového popílku a z něj generovaného adsorbentu před peletizací.

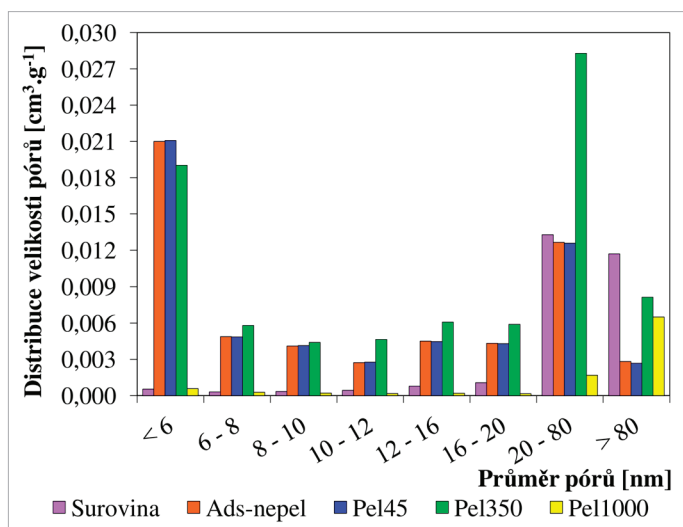
Parametr		Jednotka	Hodnota pro vzorek	
			Surovina	Ads-nepel
BET povrch		$[\text{m}^2.\text{g}^{-1}]$	1,73	153,42
Celkový objem pórů		$[\text{cm}^3.\text{g}^{-1}]$	0,02	0,11
Hmotnostní zlomky hlavních složek (dle ČSN 44 1358)	Al_2O_3 (titračně)	(%)	22,61	26,02
	SiO_2 (gravimetricky)	(%)	55,29	47,32
	CaO (titračně)	(%)	4,25	4,87
	MgO (titračně)	(%)	2,37	2,67
	Fe_2O_3 (titračně)	(%)	5,99	6,84
	Na_2O (AAS)	(%)	4,97	7,68

Tab. 2: Základní fyzikálně-chemické parametry peletizovaného produktu.

Vzorek	Pevnost v tlaku [MPa]	Mechanická odolnost (%)	Sypná objemová hmotnost $[\text{kg.dm}^{-3}]$	BET povrch $[\text{m}^2.\text{g}^{-1}]$	Celkový objem pórů $[\text{cm}^3.\text{g}^{-1}]$
Pel45	0,5	16	0,646	153,4	0,112
Pel350	0,5	17	0,632	126,5	0,120
Pel1000	4,6	94	0,660	0,6	0,004



Graf 1: Porovnání specifického povrchu.



Graf 2: Porovnání distribuce velikosti pórů.

adsorbentu. V důsledku popsaných chemických a fyzikálních operací dochází u materiálu ke změnám specifického povrchu, celkového objemu pórů a distribuce velikosti pórů. Tab. 2 a grafy 1 a 2 ukazují, jak se změnila tyto veličiny u materiálu vystavovaného po peletizaci různým teplotám ve srovnání se surovým popílkem a z něj připraveným adsorbentem před peletizací. Snížení specifického povrchu a celkového objemu pórů při kalcinaci pelet na 1 000 °C plně korespondovalo s vymizením zeolitové fáze. Tab. 3 ukazuje pomocí výsledků XRD analýzy, proč je vysoká teplota vedoucí k pevnějším peletům v praxi nepoužitelná. Při této teplotě nebyly ve vzorku zjištěny detekovatelné podíly zeolitů typu sodalit ani faujasit, u ostatních vzorků přítomných. Tabulka obsahuje výsledky vyhodnocené Rietveldovou metodou, které je nicméně třeba brát jako semikvantitativní.

XRD analýza potvrdila, že sušení pelet při 45 °C nemá žádný vliv na složení krystalických fází. Nicméně, již 350 °C způsobilo pokles zastoupení složek odpovídajících za porézní vlastnosti (sodalit, faujasit) a naproti tomu zvýšení podílu anortitu a albitu, a do určité míry i mullitu. Teplota 1 000 °C vedla k úplnému zániku zeolitových fází, což je i ve shodě s literaturou [19].

Z údajů o specifickém povrchu a textuře je patrné, že teplota 1 000 °C má zcela devastující vliv na porézní strukturu adsorbentu. Vlivem sintrace a zborcení porézní struktury prakticky vymizel měřitelný specifický povrch i objem pórů. Negativní dopad na strukturu však měla i teplota 350 °C. Jak vyplývá z grafu 2, s rostoucí teplotou dochází k mírnému potlačení pórů menších než 6 nm a naproti tomu k výraznému nárůstu podílu pórů o průměru 20-80 nm. Tento jev je zejména pro fyzikální adsorpci nežádoucí, neboť adsorpce permanentních plynů probíhá primárně v mikropórech.

Tab. 3: Shrnutí výsledků XRD ana-

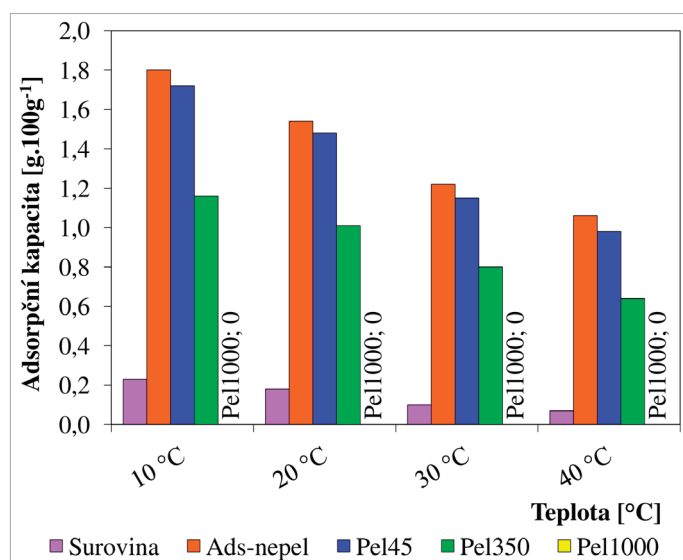
Identifikovaná složka	Sumární vzorec	Hmotnostní zlomek ve vzorku (%)		
		Ads-nepel, Pel45	Pel350	Pel1000
Křemen	SiO ₂	28,2	24,3	15,7
Pálené vápno	CaO	<0,1	1,3	<0,1
Brucit	Mg(OH) ₂	3,2	2,6	<0,1
Periklas	MgO	<0,1	0,8	2,6
Portlandit	Ca(OH) ₂	4,3	2,7	<0,1
Akermanit	Na _{0,51} Ca _{1,53} Mg _{0,39} Fe _{0,16} Al _{0,41} (Si ₂ O ₇)	6,5	2,8	0,3
Hematit	Fe ₂ O ₃	6,4	6,5	6,6
Albit	NaAlSi ₃ O ₈	7,0	12,2	27,0
Mullit	Al _{2,34} Si _{0,66} O _{4,83}	6,3	7,2	16,4
Anortit	(Ca _{0,86} Na _{0,14})(Al _{1,86} Si _{0,14})Si ₂ O ₈	<0,1	6,1	27,3
Zeolit typu sodalit	Na ₆ (AlSi ₃ O ₄) ₆ ·4H ₂ O	25,4	22,9	<0,1
Zeolit typu faujasit	Na ₂ Al ₂ Si _{3,3} O _{10,6} ·7H ₂ O	7,0	6,3	<0,1

Z měření je možné usoudit, že nemá smysl exponovat pelety vyšší teplotou, než je standardně používaná teplota desorpce (120-150 °C). Teplota 350 °C nezlepší mechanické vlastnosti, ale negativně ovlivní ty sorpční, jak je diskutováno dále. Naopak použití nižší desorpční teploty za atmosférického tlaku obecně neumožňuje kompletní desorpci molekul vlhkosti i CO₂, jak bylo ověřeno nezávisle v rámci dřívějších výzkumů. Jako řešení se nabízí realizovat adsorpci a desorpci na různých tlakových hladinách.

4.2 Sorpční vlastnosti produktu

Adsorpční kapacity, změřené u všech testovaných vzorků pomocí průtočné aparatury při čtyřech různých teplotách, jsou znázorněny pomocí sloupčového grafu 3. Pro srovnání je kromě kapacit při nízkoteplotní adsorpci vhodné zmínit, jakou kapacitu v průměru dosahují popílky srovnatelného složení při vysokoteplotní chemisorpci (tj. za podmínek karbonátové smyčky). Optimální situace nastane v případě, kdy popílek obsahuje významné koncentrace volného CaO. Tehdy jsou kapacity při chemisorpci řádově vyšší a u vzorků zajištěných v ČR byla zaznamenána maximální kapacita >5 g.100 g⁻¹ [11]. U popílků z kotlů na práškové uhlí, což je případ zde použité suroviny, nelze vysokoteplotní sorpci CO₂ separovat. Přestože je kapacita adsorbentu získaného hydrotermálním postupem zhruba třetinová v porovnání s nejlepším výsledkem vysokoteplotní sorpce, lze dosažený výsledek považovat za pozitivní. Na rozdíl od vysokoteplotní sorpce při nízkoteplotní fyzikální adsorpci nedochází k rychlé degradaci vsázky a od sorbentu lze očekávat podstatně delší provozní životnost. Tento předpoklad bude nicméně nutné potvrdit příslušnými testy.

Graf 3 dále ukazuje velmi nežádoucí efekt příliš vysoké teploty zpracování pelet na kapacitu. Již 350 °C má za následek zjevné zhoršení a teplota 1 000 °C pak sorbent zcela (a nevratně) zničí. Měření na průtočné aparatuře plně potvrdilo předpoklady vyslovené na základě měření specifického povrchu a distribuce velikosti pórů.



Graf 3: Adsorpční kapacity naměřené za dynamických podmínek.

5 Shrnutí získaných poznatků a závěr

Peletizace adsorbentů připravených hydrotermální alterací popílků vyžaduje jiné poměry materiál/voda než surový popílek a subjektivně se jeví též náročnější na provedení. Následné tepelné zpracování získaných pelet umožnilo zvýšit pevnost v tlaku i mechanickou odolnost, avšak až při teplotě 1 000 °C, která zcela destrukovala porézní strukturu a prakticky anulovala sorpční vlastnosti. Naproti tomu peletizace s následným sušením při 45 °C způsobila jen velmi malý pokles adsorpční kapacity oproti těmto sorbentům před peletizací. Kapacita zjištěná v laboratorních podmínkách u peletizovaného sorbentu dosáhla při testech se směsí simulující odsířené suché spaliny max. 1,7 g(CO₂).100 g⁻¹. Je však třeba zdůraznit, že tento údaj byl zjištěn při atmosférickém tlaku a lze předpokládat, že při adsorpci za zvýšeného tlaku (např. výše zmíněná PSA) bude podstatně vyšší. Navazující výzkum bude pokračovat dvěma směry, a to vývojem vylepšené peletizační techniky dosahující vyšší mechanické odolnosti produktu a vývojem hydrotermálního postupu vedoucího k dalšímu navýšení adsorpční kapacity.

Poděkování

Zde prezentovaná studie 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 CO₂“.

Literatura

- [1] DINDI, A., QUANG, D., V., VEGA, L., F., NASHEF, E., ABU-ZAHRA, M., R., M.: Applications of fly ash for CO₂ capture, utilization and storage, J. CO₂ Util., 29, pp 82-102, 2019.
- [2] ZHANG, S., RAVI, S., LEE, Y., R., AHN, J., W., AHN, W., S.: Fly ash-derived mesoporous silica foams for CO₂ capture and aqueous Nd³⁺ adsorption, J. Ind. Eng. Chem., 72, pp 241- 249, 2019.
- [3] QUEROL, X., MORENO, N., UMANA, J., C., ALASTUEY, A., HERNÁNDEZ, E., LÓPEZ-SOLER, A., PLANA, F.: Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview, Int. J. Coal Geol., 50, pp 413-423, 2002.
- [4] FENG, W. et al.: Synthesis of high quality zeolites from coal fly ash: Mobility of hazardous elements and environmental applications, J. Cleaner Prod., 202, pp 390-400, 2018.
- [5] JHA, B., SINGH, D., N.: Fly Ash Zeolites Innovations, Applications, and Directions, 1st ed., Springer, Singapore, 2016, ISBN 978-981-10-1402-4.
- [6] DENG, L., XU, Q., WU, H.: Synthesis of Zeolite-like Material by Hydrothermal and Fusion Methods Using Municipal Solid Waste Fly Ash, Procedia Environ. Sci., 31, pp 662-667, 2016.
- [7] 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.

- [8] QIU Q., JIANG X., LV G., CHEN Z., LU S., NI M., YAN J., DENG X.: Adsorption of heavy metal ions using zeolite materials of municipal solid waste incineration fly ash modified by microwave-assisted hydrothermal treatment, *Powder Technol.*, 335, pp 156-163, 2018.
- [9] SRINIVASAN, A., GRUTZECK, M., W.: The Adsorption of SO_2 by Zeolites Synthesized from Fly Ash, *Environ. Sci. Technol.*, 33(9), pp 1464-1469, 1999.
- [10] YOUNAS, M., SOHAIL, M., LEONG, L., K., BASHIR, M., J., K., SUMATHI, S.: Feasibility of CO_2 adsorption by solid adsorbents: a review on low-temperature systems, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 13 (7), pp 1839-1860, 2016.
- [11] STAF, M., MIKLOVÁ, B.: Mezinárodní výzkum aplikace popílků pro sorpci CO_2 , *Paliva*, 10 (4), pp 113-121, 2018.
- [12] MIKLOVÁ, B., STAF, M., KYSELOVÁ, V.: Influence of ash composition on high temperature CO_2 sorption, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (2), 2019.
- [13] OJHA, K., PRADHAN, N., C., SAMANTA, A., N.: Zeolite from fly ash: synthesis and characterization, *Bull Mater Sci*, 27 (6), pp 555-564, 2004.
- [14] ČSN 44 1358: Tuhá paliva. Rozbor tuhých paliv.
- [15] ČSN EN 15 210-1: Tuhá biopaliva – Stanovení mechanické odolnosti pelet a briket – část 1: pelety.
- [16] ČSN CEN ISO/TSI 17892-7: Geotechnický průzkum a zkoušení. Laboratorní zkoušky zemin. Část 7: Zkouška pevnosti v prostém tlaku u jemnozrnných zemin.
- [17] ČSN EN ISO 17828: Tuhá biopaliva - Stanovení sypné hmotnosti.
- [18] ANDĚL, L., KUSÝ, J., VALEŠ, J., SVOBODA, P.: Formování popílků pro jejich využití k zachytu CO_2 , *Zpravodaj Hnědé uhlí*, 4, pp 10-15, 2018, ISSN 1213–1660.
- [19] CRUCIANI, G.: Zeolites upon heating: Factors governing their thermal stability and structural changes,