

MEZINÁRODNÍ VÝZKUM APLIKACE POPÍLKŮ PRO SORPCI CO₂

Marek Staf, Barbora Miklová

*Ústav plyných a pevných paliv a ochrany ovzduší,
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: Marek.Staf@vscht.cz*

Článek poskytuje základní informace o aktuálně probíhající mezinárodním projektu, řešícím užití elektrárenských popílků k omezení emisí oxidu uhličitého, a sumarizuje dílčí výsledky, jichž bylo dosud dosaženo. Konsorcium řešitelů zahrnuje vědecké organizace z Řecka, ČR, SRN a Polska, přičemž z těchto zemí pochází i vzorková základna. Experimenty s cílem stanovit sorpční vlastnosti za různých podmínek (teplot, tlaků, složení spalin aj.) jsou rozděleny mezi participující pracoviště. V rámci výzkumných aktivit jsou hledány cesty, jak získat z odpadního a masově produkovaného materiálu levný sorbent, umožňující ekonomicky a zároveň efektivně sorbovat oxid uhličitý. Jako cílové použití materiálu je uvažován tzv. post combustion záchyt CO₂, tj. separace daného skleníkového plynu ze spalin. Článek mimo jiné shrnuje údaje o analytických a experimentálních metodách, které jsou a v průběhu řešení projektu budou používány k charakterizaci vzorkové základny, k měření sorpčních vlastností a jejich zlepšování. Kromě laboratorních metod, zahrnujících XRF analýzu, měření BET povrchu, laboratorní sorpční aparatury aj. je stručně zmíněno i pilotní zařízení, na němž budou dosažené výsledky ověřovány s použitím reálných spalin.

Klíčová slova: oxid uhličitý, popílek, kapacita, adsorpce, zeolit.

Došlo 08. 10. 2018, přijato 21. 11. 2018

1. Úvod

Úvodem je nezbytné popsat, z jakého důvodu byl výzkum sorpce CO₂ na popílcích zahájen. V letech 2015 až 2017 probíhal na VŠCHT projekt zaměřený na chemisorpci oxidu uhličitého ze spalin pomocí termicky aktivovaných vápenců. Zde prezentovaný výzkum aplikace elektrárenských popílků k obdobnému účelu na předcházející aktivity navazuje. Důvod, proč byla pozornost takto přeměrována, je shrnut v následujících odstavcích.

Principiálně lze záchyt oxidu uhličitého ze spalin na tuhém sorbentu realizovat buď za vysokých teplot (řádově stovky °C) nebo za teploty blízké pokojovým hodnotám. V případě vápenců o druhé variantě nelze uvažovat a jedinou možností pro ně tedy zůstává tzv. vysokoteplotní karbonátová smyčka. U popílků se naproti tomu předpokládá možnost použití je oběma způsoby. Rozhodnutí, pro kterou alternativu je popílek použitelný, závisí na jeho chemickém složení a struktuře. Obojí je podrobněji diskutováno v experimentální části studie.

Pro vysokoteplotní testy vápenců byly na Ústavu plyných a pevných paliv a ochrany ovzduší zkonstruovány tři sorpční aparatury umožňující pracovat při teplotách do 950 °C. Dvě aparatury jsou laboratorní a jedna poloprovozní. Z laboratorních aparatur jedna umožňuje pracovat s pevným ložem testovaného materiálu a druhá s ložem fluidním. Třetí, poloprovozní aparatura, je rovněž fluidní. Výsledky získané s použitím uvedených zařízení byly průběžně publikovány. Ve všech případech se pracovalo se simulovanými odprášenými spalinami, obsahujícími 12 – 14 % obj. CO₂. První předběžná studie proběhla v roce 2015 a

potvrdila, že vápence, které jsou běžně v ČR těženy ke stavebním a jiným účelům, poskytují využitelnou kapacitu pro sorpci CO₂ a mohou být termicky regenerovány. Dále se zkoumal vliv opakování kalcinačních a karbonatačních kroků na změny dosahovaných sorpčních kapacit. V prvním cyklu poskytovaly vápence v závislosti na hmotnostním zlomku v nich obsaženého CaCO₃ kapacitu v rozmezí 6-37 g(CO₂)/100 g⁻¹(vápence). Již v průběhu prvních šesti cyklů se projevil výrazný pokles této kapacity v důsledku strukturálních změn materiálu. Kapacita se snížila v průměru na 8,6 g.100 g⁻¹[1]. U těžené přírodní suroviny představuje popsáný jev významný hendikep. I u popílků se od počátku podobné chování předpokládalo. Protože se v jejich případě jedná o odpadní materiál, není nicméně tato vlastnost tolik limitující.

Pokud by se měly vápence k účelu sorpce CO₂ aplikovat v průmyslovém měřítku, je nezbytné pokles kapacity omezit. V letech 2016 a 2017 byly zkoumány dvě zásadní cesty. Jako první byl testován postup, při němž byla do vrstvy kalcinátu zaváděna přehřátá vodní pára. Jak bylo již dříve publikováno, umožnil tento postup docílit stabilizaci kapacity vápenců po cca čtyřech cyklech na průměrné hodnotě přesahující 22 g.100 g⁻¹ [2,3]. Popílků naproti tomu představují surovinu průběžně generovanou spalováním paliva, u níž by nasazení parní regenerace bylo z finančního hlediska kontraproduktivní.

Aplikace parní regenerace zhoršuje energetickou bilanci procesu, a proto byl u vápenců testován alternativní postup, založený na jejich převedení do formy porézního uhličitánu vápenatého. Při cyklických sorpčních testech bez přítomnosti SO₂

vykazoval i přes vyřazení parní regenerace srovnatelné kapacity, jako vápence s regenerací. Pro popílků je ovšem popsán postup rovněž neakceptovatelný.

SO₂ vykazuje velmi vysokou afinitu k CaO, a to za podobných teplot, které se používají i pro chemisorpci CO₂. Výzkum vlivu SO₂ probíhal ve druhém pololetí 2016 a na začátku roku 2017 a jeho výsledky byly rovněž publikovány. Testy probíhaly souběžně na aparatuře s pevným ložem sorbentu a v aparatuře fluidní. V průmyslové praxi lze upřednostnění fluidních reaktorů očekávat, a to z důvodu lepší výměny tepla a hmoty aj., jak dokládají demonstrační jednotky realizované např. na Technische Universität Darmstadt, na univerzitě ve Stuttgartu, nebo na uhelné elektrárně La Pereda [4-6].

Vliv SO₂ byl studován na simulovaných spalínách, v nichž byl jeho molární zlomek roven 0,3 %. Negativní souběh reakce s SO₂ a vyšší rychlosti ohřevu ve fluidním reaktoru se projevil již v prvním cyklu. U fluidního lože byla i u nejlepšího z vápenců zjištěna kapacita vždy o téměř 6 g.100g⁻¹ nižší než u reaktoru s pevným ložem [7,8]. Opět se předpokládalo, že srovnatelný efekt se projeví i u popílků podrobených vysokoteplotní sorpci. Nejenže u popílků není paralelní sorpce SO₂ považována za negativum, naopak v případě průmyslového nasazení metody může kromě zachytu CO₂ zvyšovat účinnost odsíření.

Nevýhodou v podstatě jakýchkoli laboratorních aparatur je malá návážka vzorku a jejich geometrie, které zpravidla komplikují dobrou extrapolaci do industriálních měřítek. Z uvedeného důvodu probíhaly v roce 2017 ověřovací testy na výše zmíněné poloprovozní aparatuře s celkovým elektrickým příkonem 10,8 kW. Cyklická měření na tomto zařízení přinesla výsledky, které byly ve velmi dobré shodě s výstupy menší laboratorní aparatury [9]. Obdobnou cestou se vydal i výzkum popílků, u něhož na fázi laboratorní budou navazovat pilotní testy v podmínkách reálného energetického závodu.

Na základě dvouletého intenzivního výzkumu vápenců byl získán ucelený přehled o výhodách i nevýhodách jejich užití pro sorpci CO₂. Výhodami jsou bezesporu velmi vysoká výchozí sorpční kapacita a možnost její účinné regenerace pomocí vodní páry. Za významné negativum je třeba považovat vysokou pořizovací cenu přírodní suroviny, spojenou s nadměrnou exploatací jejich ložisek. Použití odpadních materiálů, reprezentovaných elektrárenskými a teplárenskými popílků, místo sorbentů vyráběných z primárních surovinových zdrojů, je logickým východiskem.

1.1. Cíl výzkumu

Preferovaná aplikace popílků je v oblasti post-combustion zachytu CO₂. Následující cíle výzkumu nelze rozdělit na primární a sekundární, protože všechny jsou si rovnocenné. Jejich naplnění je podmínkou budoucího využití popílků k danému účelu:

- Mezi popílků, generovanými elektrárnami a teplárnami a následně zachycovanými

elektrostatickými odlučovači nebo tkaninovými filtry, je třeba nalézt takové, jež budou vhodné pro adsorpci CO₂.

- Pomocí níže uvedeného souboru laboratorních metod jsou ověřovány jejich vlastnosti důležité pro zamýšlené použití.
- U vybrané skupiny nejlepších materiálů budou definovány pomocí měření na poloprovozním zařízení provozně-technické parametry, které jsou rozhodující pro následné průmyslové nasazení metody.

2. Základní informace o výzkumu

2.1. Konsorcium řešitelů

Do projektu jsou zapojena pracoviště z několika evropských států, v jejichž energetice hraje spalování černého a hnědého uhlí významnou roli. Koordinátorem výzkumných aktivit je řecký institut Centre for Research and Technology Hellas (CERTH) se sídlem v Soluni. Nejvíce členů řešitelského kolektivu je však zapojeno v České republice, v níž mají sídla tři organizace konsorcia, a to: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, ÚJV Řež, a.s. a Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s. (VÚHU Most). V Německu se nachází jedno řešitelské pracoviště, konkrétně Technische Universität Bergakademie Freiberg (TUBAF). Rovněž v Polsku je jeden ze členů konsorcia, jímž je Główny Instytut Górnictwa (GIG) sídlící v Katovicích.

Z území uvedených čtyř států jsou průběžně zajišťovány vzorky popílků, jejichž sorpční vlastnosti jsou předmětem studie.

2.2. Časový rozsah výzkumu a jeho rozvržení

Výzkum popílků byl zahájen v červenci roku 2017. Do současné doby byla zajištěna převážná část vzorkové základny z ČR, u níž zároveň proběhla její charakterizace pomocí níže popsaných analytických metod a především stanovování sorpčních kapacit za různých podmínek. V prvním pololetí roku 2019 se předpokládá zprovoznění pilotní jednotky a zahájení ověřovacích testů vybraných materiálů na reálných spalínách.

Testům vysokoteplotní sorpce, vycházející z principů karbonátové smyčky, jsou podrobovány pouze ty popílků, u nichž je analyticky zjištěn dostatečně vysoký hmotnostní zlomek CaO, MgO, CaCO₃, resp. MgCO₃. Takové popílků vstupují do procesu v surové, neupravené podobě. Na druhé straně adsorpce za laboratorní teploty vyžaduje, aby u popílků byl chemickou cestou upraven jejich specifický povrch a také distribuce velikosti pórů.

2.3. Vzorková základna

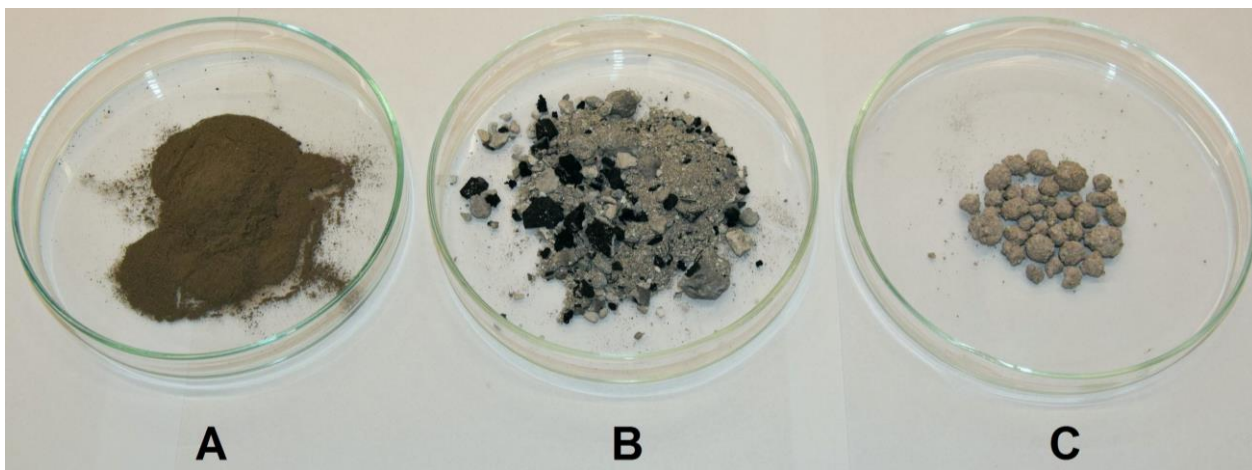
Řešení je rovnoměrně rozděleno mezi participující pracoviště. Nicméně na tomto místě jsou zdůrazněny především ty aktivity, které provádí VŠCHT Praha. V úzké spolupráci s VÚHU a ÚJV je průběžně zajišťována a doplňována vzorková základna, čítající přes 30 vzorků popílků z elektrárenských a teplárenských

bloků provozovaných v ČR. Zhruba 2/3 vzorků reprezentují popílky, zachycené elektrostatickými odlučovači, které byly instalovány na spalínovodech z práškových kotlů spalujících hnědé uhlí. Menšinu pak tvoří vzorky z fluidních kotlů spalujících kromě uhlí též biomasu. Vzorková základna je doplněna několika srovnávacími vzorky ložového popela. Důvodem doplnění vzorkové základny bylo ověření předpokladu, že ložový popel může v důsledku nižších působících teplot vykazovat menší míru sintrace, a tím poskytovat

větší specifický povrch. Typický vzhled a forma vzorků je na obr. 1.

Vzorková základna je postupně rozšiřována o vzorky z Řecka, Německa a Polska. Spolupracující instituce odhadly, že počet vzorků z každé ze tří dalších zemí bude zhruba srovnatelný s výše uvedeným. Tím vzniká zcela unikátní soubor cca 120 druhů popela.

Uvedená vzorková základna je podrobována čtyřem okruhům testů, jejichž stručný popis je uveden v odstavcích 2.4 – 2.7.



Obr. 1 Fotografie tří typů testovaných vzorků (A – úletový popílek z odlučovače teplárny Komořany, B – ložový popel z elektrárny Poříčí, C – peletizovaný úletový popílek z teplárny Zlín)

Fig. 1 Photos of the three types of samples (A – fly ash from the ESP of the heating plant Komořany, B – bottom ash from the power plant Poříčí, C – pelletized fly ash from the heating plant Zlín)

2.4. Vstupní analýza suroviny

Před zahájením adsorpčních zkoušek je u každého vzorku provedena charakterizace s cílem určit jeho chemické složení a fyzikální vlastnosti. Konkrétně jsou prováděny tyto analýzy:

- mineralogický rozbor (prováděný externě laboratoří VÚHU),
- elementární analýza, zahrnující stanovení obsahu spalitelného C, H, N a S (CHNS-O Analyzer Flash EA 1112 Series, Thermo Electron Corporation),
- XRF analýza, reprezentující semikvantitativní stanovení většiny prvků periodické soustavy (XRF Analyzer ARL 9400 XP+, výrobce Thermo ARL),
- TG analýza, jejímž cílem je definovat míru termické stability v inertní atmosféře a následně podíl nedopalu pomocí ohřevu v atmosféře syntetického vzduchu (TGA-2000, výrobce Navas Instruments),
- test vyluhovatelnosti s následnou analýzou kationtů ve výluhu jako důležitý parametr z hlediska uvažovaného deponování materiálu po jeho saturaci CO₂,
- stanovení pH vodného výluhu
- pyknometrické stanovení hustoty jakožto důležitý parametr pro návrh budoucí fluidní jednotky,
- testy peletizace s cílem ověřit možnosti formovat popílky do větších částic, umožňujících práci

s pevným ložem se sníženou tlakovou ztrátou ve vrstvě (prováděný externě laboratoří VÚHU),

- stanovení BET povrchu a distribuce velikostí pórů (Coulter SA 3100, výrobce Beckman Coulter, Inc.).

2.5. Testy vysokoteplotní chemisorpce

Laboratorní fázi zkoušek regenerativní vysokoteplotní chemisorpce jsou podrobovány surové, neupravené vzorky. K tomuto účelu jsou využívány stejné aparatury a metodika, které sloužily k testům vápenců popsaným v úvodu. Jedná se o jedno zařízení s fluidním reaktorem a jedno zařízení s reaktorem navrženým pro práci s pevným ložem adsorbentu. Konstruktivní řešení obou aparatur je s výjimkou vlastního adsorbentu velmi podobné a je patrné z fotografie na obr. 2. V návaznosti na chemické složení jednotlivých popílků vykazují pouze některé vzorky perspektivní sorpční vlastnosti za těchto podmínek. Příklady konkrétních dosažených výsledků jsou diskutovány níže. Naproti tomu byla definována široká skupina popílků, které principiálně neumožňují za podmínek obvyklých v karbonátové smyčce oxid uhličitý sorbovat. Tato skupina vzorků je postupně podrobována experimentům s chemickou modifikací.

2.6. Chemická modifikace

Testy chemické úpravy za účelem zvýšení adsorpčního povrchu a zvýšení podílu mikropórů jsou prováděny u vybraných popílků, které nejsou vhodné pro karbonátovou smyčku, ale jejich složení napovídá, že by bylo technicky i ekonomicky zajímavé je konvertovat na materiály podobné zeolitům. Získaný produkt by měl být schopen fyzikální adsorpce CO₂ a následné regenerace za podmínek podobných, jako je tomu v případě molekulových sít.

Pro chemickou modifikaci popílků byly zvoleny dva diametrálně odlišné postupy, a to hydrotermální a tavící, jejichž použitelnost v minulosti diskutovali ve svých studiích Molina, Poole nebo Ojha a kol. [10,11]. Oba postupy využívají reakci s hydroxidem sodným k transformaci neporézní struktury částic popílku na zeolitu podobnou strukturu s vysokým specifickým povrchem. V závislosti na reakčních podmínkách a složení popílku odstraňuje hydroxid ze suroviny některé kationty, čímž vytváří síť pórů s různou distribucí jejich velikostí. Přestože je tato část projektu teprve v počáteční fázi, níže uvedené předběžné výsledky jsou slibné. Po provedení daného modifikačního procesu následuje vyhodnocení vlastností produktu v rozsahu:

- XRF analýza, reprezentující semikvantitativní stanovení většiny prvků periodické soustavy (XRF Analyzer ARL 9400 XP+, výrobce Thermo ARL),
- strukturální analýza s použitím XRD (PANanalytical X'Pert PRO, výrobce PANanalytical) a SEM (S 4700, výrobce Hitachi),
- stanovení BET povrchu a distribuce velikostí pórů (Coulter SA 3100, výrobce Beckman Coulter, Inc.),
- předběžné stanovení kapacit v mikroměřítku pomocí automatizovaného adsorpčního analyzátoru (DVS Advantage, Surface Measurement Systems Ltd.),
- stanovení kapacity při fyzikální adsorpci metodou statické sorpce za laboratorní nebo mírně zvýšené teploty a atmosférického tlaku,
- stanovení kapacity metodou dynamické sorpce za laboratorní nebo mírně zvýšené teploty a atmosférického tlaku (průtočná aparatura vlastní konstrukce).

2.7. Poloprovozní testy s reálnými spalinami

Výsledky z výše uvedených metod budou použity pro navazující testy na poloprovozní jednotce instalované ve vhodné elektrárně nebo teplárně. Tato jednotka slouží k měření adsorpčních vlastností tuhého materiálu za ambientní nebo mírně zvýšené teploty. V závislosti na použitém adsorbéru se navážky pohybují v rozsahu od jednotek kilogramů do hmotnosti cca 15 kg. Poloprovozní adsorpční jednotka bude pracovat s odsířenými spalinami a kromě kapacity vzorku za daných podmínek bude ověřovat též stabilitu adsorbátu a regeneraci adsorbentu změnou teploty. Jak je ukázáno níže, dosavadní výsledky naznačují, že perspektivní vlastnosti za těchto podmínek lze očekávat pouze u popílků chemicky modifikovaných.

Schéma na obr. 2 zřehledňuje časovou posloupnost jednotlivých kroků, vedoucí k úspěšnému dokončení výzkumného projektu.

2.8. Parametry určující použitelnost popílku

Na rozdíl od vápenců, o nichž pojednával úvod, není v případě popílků klíčovým zájmem udržet jejich výchozí sorpční kapacitu při cyklickém opakování sorpce a desorpce. Možnost dlouhodobě udržitelné kapacity vsázky je dále zkoumána pouze u limitované skupiny vzorků, které vykazují sorpční vlastnosti srovnatelné s vápenci. Většina testů vysokoteplotní chemisorpce se tedy zaměřuje na jednorázovou aktivaci, následovanou sorpcí CO₂ a konečným bezpečným deponováním nasyceného materiálu, případně na opakování pouze omezeného počtu sorpčně - desorpčních cyklů.

Jiný přístup je však plánován v případě, že modifikace popílků na materiály s vlastnostmi odpovídajícími zeolitům bude úspěšná. Tehdy lze očekávat, že nízkoteplotní adsorpce bude následně realizovatelná naopak s dlouhodobě udržitelnými vlastnostmi vsázky.

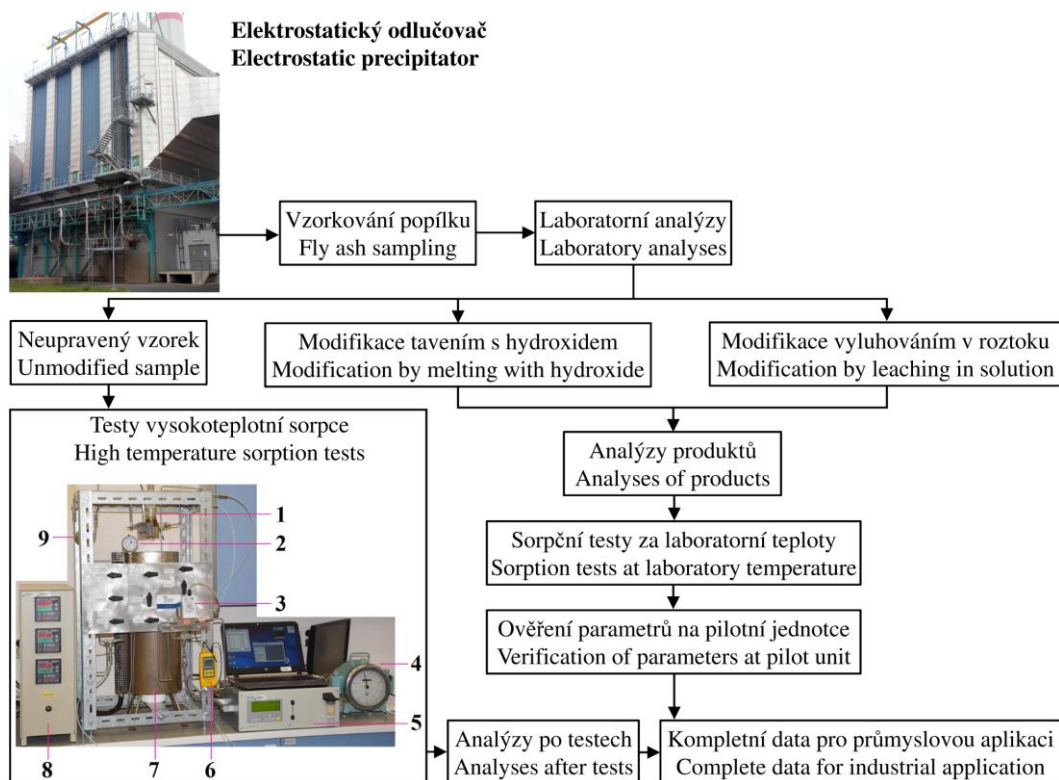
V rámci nízkoteplotních sorpčních testů jsou proto sledovány tyto rozhodující parametry:

- sorpční kapacita a reakční kinetika,
- teplotní rozsah, v rámci něhož materiály poskytují nejlepší kapacitu a kinetiku,
- závislost sorpční kapacity na parciálním tlaku CO₂ a na celkovém tlaku v adsorbéru,
- závislost mezi chemickým složením vzorku a sorpční kapacitou při nízkoteplotní a vysokoteplotní sorpci,
- možnost dodatečného zlepšení sorpční kapacity chemickou aktivací,
- vliv dalších fyzikálně chemických parametrů na kapacitu (SO₂, vlhkost spalin, rychlost ohřevu).
- ověření dlouhodobé stability (imobilizace CO₂) nasyceného popílku při jeho deponování.

3. Výsledky a diskuze

Do současné doby již byly realizovány testy vysokoteplotní chemisorpce a adsorpce za laboratorní teploty s více než 30 vzorky. S ohledem na předpokládaný rozsah vzorkové základny tento počet představuje cca 25 % celkového rozsahu laboratorních experimentů. Pro přehlednost jsou v rámci zde prezentovaného příspěvku diskutovány pouze čtyři vzorky, zvolené jako představitel hlavních typických vlastností zjištěných průřezově u vzorkové základny.

Tři vzorky, značené Z30, Z33 a Z35 pocházejí z českých elektráren, zatímco původ vzorku DIM3B je v Řecku. Všechny vzorky vznikly při spalování hnědého uhlí energetického, avšak s různým složením popelovin. Popílky Z30 a Z33 byly vyprodukovány fluidními kotli, zatímco Z35 a DIM3B vznikly v kotlích práškových. Základní charakterizace testovaných vzorků je shrnuta v tab. 1. Tabelované parametry lze komentovat následujícím způsobem.



Obr. 2 Schéma průběhu řešení projektu se zakreslenou klíčovou aparaturou (1 – křemenný fluidní reaktor, 2 – kontrolní manometr, 3 – průtokoměr s hmotnostním regulátorem, 4 – bubnový plynoměr, 5 – IR spektrometr, 6 – teploměr s dataloggerem, 7 – třízónová válcová pec, 8 – regulátor pece, 9 – vzdušný chladič)

Fig. 2 Scheme of the project workflow completed with the key apparatus (1 – quartz fluidised bed reactor, 2 – safety manometer, 3 – gas flow meter/controller, 4 – drum gas meter, 5 – IR spectrometer, 6 – thermometer with datalogger, 7 – three-zone tubular oven, 8 – heating controller, 9 – air cooler)

Tab. 1 Parametry testovaných materiálů
Tab. 1 Parameters of the tested materials

Parametr	Vzorek			
	Z30	Z33	Z35	DIM3B
	Fluidní kotel		Práškový kotel	
w(Na ₂ O) [%]	0,11	0,18	1,18	0,208
w(MgO) [%]	0,82	0,782	3,97	3,39
w(Al ₂ O ₃) [%]	22,19	29,63	13,20	10,67
w(SiO ₂) [%]	30,09	37,98	42,56	17,85
w(SO ₄ ²⁻) [%]	12,83	7,86	5,35	9,93
w(K ₂ O) [%]	0,85	0,79	4,28	0,72
w(CaO) [%]	27,06	15,54	19,66	50,68
w(Fe ₂ O ₃) [%]	3,92	4,23	4,86	5,26
TGA: Δm sušiny* [%]	-3,23	-1,86	-2,48	-5,49
BET povrch [m ² .g ⁻¹]	11,46	17,45	1,73	6,20
Celkový objem pórů [cm ³ .g ⁻¹]	0,13	0,15	0,02	0,03
Zdánlivá hustota** [g.cm ⁻³]	2,18	2,29	2,20	2,14

* Termogravimetrická analýza v atmosféře N₂ s ohřevem do 900 °C rychlostí 5 °C.min⁻¹, vyjádřená pro sušinu

** Hustota stanovena skleněným pyknometrem za použití n-heptanu jako pyknometrické kapaliny

Prvkové složení hrálo významnou, nikoli však jedinou zásadní roli při vysokoteplotní sorpci CO₂.

Pokud se výsledky XRF analýzy vyjádří jako oxidy, platí pro testované vzorky následující. Největší zastoupení Na, Mg a K bylo zjištěno u vzorku Z35. V jeho případě hmotnostní zlomek oxidů těchto prvků přesáhly 9,4 %. Vzhledem k tomu, že přítomnost alkálií obecně snižuje teplotu tání materiálu, ovlivňuje tato skutečnost negativním způsobem sorpční vlastnosti za vysokých teplot. Pro sorpci CO₂ realizovanou v podobě karbonátové smyčky je rozhodující obsah termolabilních forem vápníku, jehož obsah vyjádřený jako hmotnostní zlomek CaO se pohyboval od 15,5 % u vzorku Z33 až po necelých 50,7 % u DIM3B. Na základě XRF analýzy lze vyvrátit domněnku, že většina Ca je vázána ve formě nereaktivního CaSO₄.

U všech vzorků se hmotnostní zlomek síry přepočtený na SO₃ pohyboval v intervalu 5,4 (Z35) až 12,8 % (Z30). Nejvyšší poměr CaO vůči SO₃ byl zjištěn u vzorku DIM3B (5,1) a naopak nejnižší u vzorku Z33 (<2,0). Níže je ukázáno, že parametry prvkového složení naprosto nekorrespondují s kapacitami při vysokoteplotní sorpci. Byl vysloven předpoklad, že rozhodující roli v daném případě hraje obsah alkálií.

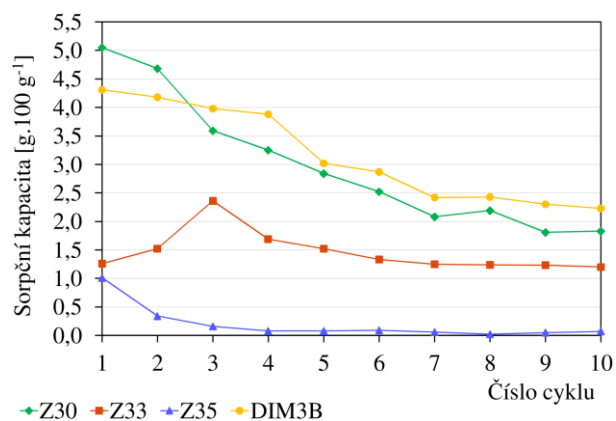
Při chemické modifikaci popílku tavením s NaOH se jako nejvýznamnější parametr, determinující dosažitelný specifický povrch, potvrdil obsah SiO₂. Jak

dokumentuje kapitola 3.2, nejlepší výsledky v tomto směru dosahoval materiál Z35, jenž obsahoval více než 42,5 % SiO₂.

3.1. Výsledky testů vysokoteplotní sorpce

Měření sorpčních kapacit za vysokých teplot, korespondujících s parametry tzv. karbonátové smyčky, bylo realizované ve fluidní laboratorní aparatuře za následujících podmínek. U každého vzorku bylo měřeno celkem 10 cyklů dekarbonatace - karbonatace. Dekarbonatace byly realizovány v atmosféře dusíku, a to ohřevem vsázky na teplotu 900 °C rychlostí 25 °C.min⁻¹. Karbonatace naproti tomu probíhaly za izotermních podmínek při teplotě 650 °C, přičemž atmosféra se skládala ze 13 % CO₂ v dusíku.

Změny sorpčních kapacit, dosahovaných v průběhu deseti cyklů za uvedených podmínek, jsou zobrazeny na obr. 3.



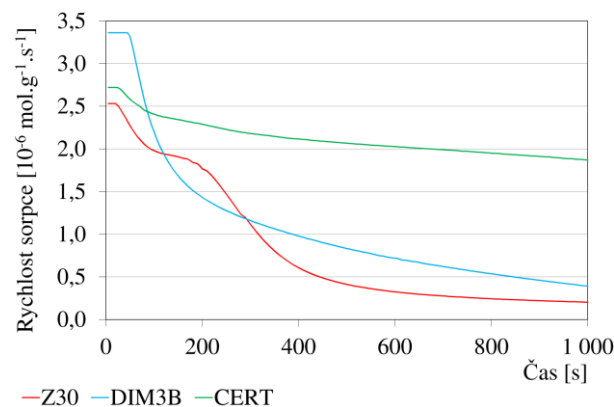
Obr. 3 Vývoj kapacit při vysokoteplotní regenerativní sorpci ve fluidním loži

Fig. 3 Evolution of capacities during high temperature regenerative sorption in fluidized bed

V grafu je sorpční kapacita vyjádřena v gramech CO₂ zachyceného na 100 g navážky suchého vzorku. Je patrné, že kromě vzorku Z33 vykazují všechny ostatní klesající trend kapacit spolu s rostoucím počtem prodělaných cyklů. Důležitým zjištěním bylo, že vysoký podíl nezreagovaného CaO ve vstupní surovině nezaručuje dobré sorpční vlastnosti za daných podmínek. To se v plné míře projevilo u vzorku Z35, jehož kapacita poklesla během pouhých tří cyklů prakticky na nulu. U použitého materiálu se negativně projevilo zesklivatění povrchu v důsledku vysokého obsahu alkálií. Shodné chování bylo zaznamenáno i u dalších vzorků podobného složení, jež však nebyly do tohoto příspěvku zahrnuty.

Pro praktické nasazení vysokoteplotní regenerativní sorpce CO₂ je kromě kapacity důležitým parametrem též rychlost sorpce. Hodnoty veličiny, získané matematickým zpracováním průnikových křivek CO₂ při karbonataci za daných experimentálních podmínek, posloužily ke zkonstruování grafu na obr. 4.

V tomto případě byl do grafu zařazen též jeden vzorek vápence, jehož testování probíhalo v rámci předcházejícího projektu, zmíněného v úvodu. Smyslem daného kroku bylo demonstrovat, jak se liší vývoj rychlosti sorpce realizované za stejných podmínek s použitím popílků nebo vysokoprocenního vápence. Jako srovnávací materiál byl zvolen vápenec z Velkolomu Čertovy schody (značen „CERT“), který v předcházejícím projektu vykazoval nejperspektivnější sorpční vlastnosti.



Obr. 4 Změny rychlosti sorpce v prvním cyklu při vysokoteplotní regenerativní sorpci ve fluidním loži
Fig. 4 Changes in sorption rate in first cycle during high temperature regenerative sorption in fluidized bed

Z grafu vyplývá, že popílků vykazují v počáteční fázi porovnatelné rychlosti sorpce jako kalcinované přírodní vápence. Během dvou až tří minut expozice CO₂ za stejných podmínek však dochází k rychlému poklesu výchozí rychlosti a sorpce oproti vápenci pozbývá dynamiku. Tato disproporce byla vždy zjištěna již od prvního cyklu, nicméně s jejich počtem dále nenarůstala. Přestože se jedná o negativní vlastnost, je třeba mít na paměti, že popílek je na rozdíl od vápence odpadní materiál prakticky s nulovými pořizovacími náklady. Pokles rychlosti sorpce v průběhu několika minut od jejího zahájení by nemělo v praxi znamenat nepřekonatelnou překážku, je však třeba s tímto jevem při konstrukci jednotky počítat.

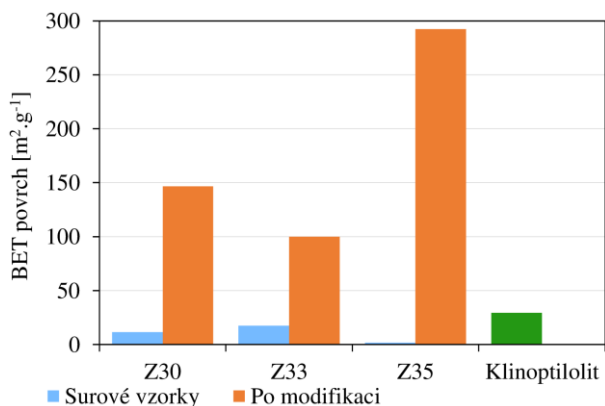
3.2. Výsledky modifikace popílků

Předběžné zkoušky na začátku roku 2018 spočívaly ve vyluhování pěti vzorků popílků pomocí 40% roztoku NaOH za atmosférického tlaku a varu roztoku po dobu 2 h. Testy ukázaly, že již krátkodobé působení hydroxidu na materiál vede ke zvýšení specifického povrchu na 21 - 35 m².g⁻¹.

Aktuálně jsou rozpracované experimenty s transformací popílků do formy podobné zeolitům pomocí tavení s NaOH o navážce odpovídající 1,2-násobku hmotnosti popílku. Postup vychází ze zahraničních studií [10,11]. Tavení probíhá při teplotě 550 °C po dobu 3 h a je následováno přidávkem vody (ve hmotnostním poměru 10 : 1 vůči vstupní navážce

popílků) a 24 h trvajícím mícháním za laboratorní teploty. Proces je zakončen ohřevem směsi pod bod varu po dobu 6 h, opakovaným promýváním velkými objemy vody s následnými dekantacemi, finální vakuovou filtrací a vysušením filtračního koláče.

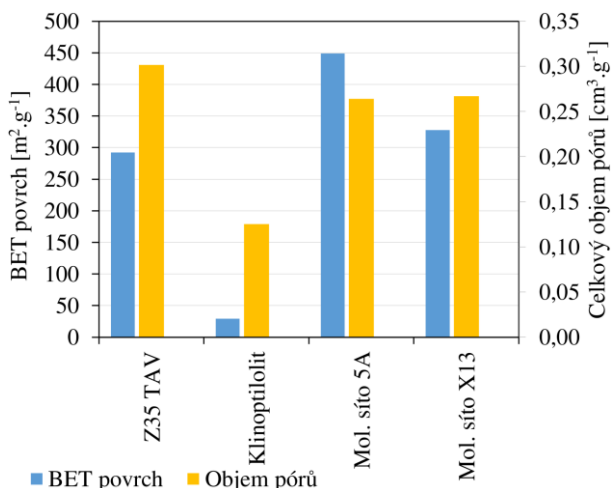
Aplikací uvedeného postupu se docílilo podstatného zvýšení specifického povrchu, jak dokumentuje graf na obr. 5. Pro porovnání byl do tohoto grafu zařazen též referenční vzorek přírodního zeolitu klinoptilolitu pocházejícího z lokality Nižný Hrabovec (Slovensko) a aktuálně využívaného komerčně jako adsorbent [13].



Obr. 5 Změny BET povrchu po modifikaci tavením s NaOH

Fig. 5 Changes in BET surface after modification using melting with NaOH

Zajímavé je rovněž porovnat specifický povrch a celkový objem pórů chemicky modifikovaného popílku s komerčně dodávanými molekulovými sítí 5A a X13 (PROCATALYSE Usine de Salindres). Toto porovnání přináší sloupcový graf na obr. 6.



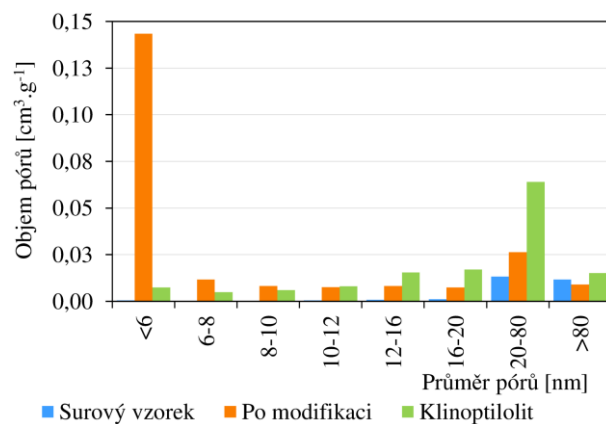
Obr. 6 Porovnání BET povrchu a celkového objemu pórů popílku Z35 po modifikaci tavením s NaOH s molekulovými sítí a přírodním klinoptilolitem

Fig. 6 BET surface and total pore volume of the sample Z35, modified by melting with NaOH, compared with molecular sieves and natural Clinoptilolite

Měření adsorpce CO₂ dynamickou metodou za atmosférického tlaku při teplotě 20 °C ukázalo, že modifikací popílků tavením s NaOH za daných podmínek lze získat adsorbent s rovnovážnou kapacitou v průměru 2 % hm., vyjádřenou pro suchý vzorek. Experimenty s modifikací popílků pomocí NaOH za různých podmínek budou pokračovat s cílem nalézt optimální způsob přípravy, vedoucí k maximalizaci specifického povrchu a k dosažení texturních vlastností nejlepších pro adsorpci CO₂. Z obr. 5 je zjevné, že aplikace stejného postupu vede u popílků různého složení a struktury k relativně širokému rozmezí dosažených hodnot povrchu.

V rámci dalších experimentů spojených s příslušnými analýzami bude popsán vztah mezi složením a strukturou vstupní suroviny a parametry získaného produktu.

Za velmi pozitivní zjištění lze ve vztahu k předpokládanému využití produktu považovat též změnu distribuce velikostí pórů. Na obr. 7 je dobře patrné, že aplikace hydroxidu sodného měla za následek výrazný nárůst objemu pórů majících průměr menší než 6 nm. Zajímavé je též srovnání opět s referenčním vzorkem klinoptilolitu, které bylo zakresleno do téhož grafu. Oproti přírodnímu zeolitu bylo u chemicky modifikovaných popílků dosahováno největšího zastoupení pórů o průměru <6 nm, což je z pohledu adsorpce pozitivní.



Obr. 7 Změny distribuce velikostí pórů vzorku Z35 po modifikaci tavením s NaOH

Fig. 7 Changes in pore size distribution of the sample Z35 after modification via melting with NaOH

Další experimenty s chemickou modifikací popílků budou vedeny tak, aby se dále zvýšil BET povrch, a zároveň aby vysoký podíl pórů menších než 6 nm zůstal zachován, nebo se případně ještě zvýšil na úkor zejm. pórů o průměru 20 – 80 nm.

4. Závěr

V říjnu roku 2018 se projekt nacházel ve své první fázi. Od zahájení řešení v červenci 2017 probíhal intenzivní sběr a klasifikace vzorků. Tyto vzorky byly

průběžně analyzovány a souběžně s tím byly zahájeny testy vysokoteplotní sorpce na fluidní aparatuře a na aparatuře s pevným ložem. Nejlepší výsledek v rámci karbonátové smyčky vykázal v prvním cyklu vzorek Z30, jenž překonal kapacitu 5 g. 100 g⁻¹. V úvodní fázi experimentů proběhlo též testování sorpčních kapacit surových vzorků za teplot blízkých ambientním hodnotám. K tomuto účelu byla využívána instrumentačně jednoduchá metoda tzv. statické sorpce. V rámci vzorkové základny nebyl nalezen vzorek, který by v surovém neupraveném stavu umožňoval efektivně sorbovat CO₂ za laboratorní teploty. Proto byly další pokusy na této bázi ukončeny.

Bylo ověřeno, že některé popílků lze relativně jednoduchým způsobem transformovat tak, že jejich specifický povrch a distribuce pórů překonávají parametry přírodního klinoptilolitu a blíží se hodnotám syntetických molekulových sít. Po provedení chemické modifikace popílků dosahovaly při měření adsorpce dynamickou metodou rovnovážné kapacity (při 20 °C a atmosférickém tlaku) v průměru 2 g (CO₂).100 g⁻¹ suchého vzorku. Tento postup bude dále rozvíjen a zkoumán, neboť úspěšné převedení popílku na strukturu zeolitu by umožnilo za laboratorní teploty dosáhnout dobrou kapacitu vůči CO₂ s možností mnohočetného opakování cyklů adsorpce a desorpce.

Kromě toho byly v České republice nalezeny slibné vzorky popílků z fluidních kotlů, vykazující perspektivní sorpční kapacity při teplotě 650 °C. Těmito vzorky byly materiály Z30 a Z33. Velmi podobné vlastnosti však vykazovaly i některé vzorky z práškových kotlů provozovaných v Řecku, jako např. vzorek DIM 3B. Tyto materiály neobsahují žádný nezreagovaný CaO, pocházející z odsiřovacího procesu, neboť ani v jednom případě není suchá vápencová metoda desulfurizace aplikována. Je zřejmé, že i CaO, generovaný z popelovin jistých druhů hnědého uhlí a lignitu, může být využitelný jako sorbent pro zachyt CaO. Zpracování celé vzorkové základny je dlouhodobá záležitost, ale předpokládá se, že první ucelený soubor dat bude možné publikovat ve druhém čtvrtletí roku 2019.

Poděkování

Tento projekt je podpořen grantem, poskytnutým z prostředků Research Fund for Coal and Steel pod číslem 754060.

Literatura

1. Ciahotný, K., Staf, M., Hlinčík, T., Vrbová, V., Jílková, L., Randáková, S. Removing carbon dioxide from flue gas using high temperature carbonate looping. *Paliva* 2015, 7 (3), 84-90.
2. Staf, M.; Vrbová, V.; Jílková, L.; Miklová, B. Regenerace sorpční kapacity vápenců pro zachyt CO₂ zaváděním vodní páry. *Paliva* 2016, 9 (2), 67 – 77.

3. Staf, M., Ciahotný, K., Hlinčík, T. Evaluation of natural limestones quarried in the Czech Republic in terms of their use in carbonate looping. *Acta Montanistica Slovaca* 2017, 22 (2), 161-171.
4. Ströhle, J., Junk, M., Kremer, J., Galloy, A., Epple, B., Carbonate looping experiments in a 1 MWth pilot plant and model validation. *Fuel* 2014, 127, 13–22.
5. Hawthorne, C., Dieter, H., Bidwe, A., Schuster, A., Scheffknecht, G., Unterberger, S., Käß, M., CO₂ capture with CaO in a 200 kWth dual fluidized bed pilot plant. *Energy Procedia* 2011, 4, 441–448.
6. Arias, B., Diego, M., E., Abanades, J.C., Lorenzo, M., Diaz, L., Martínez, D., Alvarez, J., Sánchez-Biezma, A., Demonstration of steady state CO₂ capture in a 1.7 MWth calcium looping pilot. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2013, 18, 237–245.
7. Staf, M., Ciahotný, K. Testování vysokoteplotní sorpce CO₂ v laboratorní fluidní aparatuře. *WasteForum* 2017, 2, 90-101.
8. Staf, M., Ciahotný, K., Krtková, E., Regenerativní zachyt oxidu uhličitého z energetických procesů. *Zpravodaj Hnědé uhlí* 2017, 1, 3-18.
9. Staf, M., Ciahotný, K., Tekáč, V., Hlinčík, T., Baraj, E., Purkarová, E., Miklová, B., Janák, M., Podzemná, V. Continuous testing of carbonate loop in the fluidized bed unit with closed circulation. *Paliva* 2017, 9 (2), 67-76.
10. Molina, A., Poole, C. A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash. *Minerals Engineering* 2004, 17, 167-173.
11. Ojha, K., Pradhan, N., C., Samanta, A., N. Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. *Bull. Mater. Sci.* 2004, 27 (6), 555-564.
12. Miklová, B., Staf, M. Fly ash as a new sorbent for CO₂ emissions reduction. *WasteForum* 2018, 2, 146-157.
13. Zeocem, a.s. <https://www.zeocem.com/sk/zeolit> (accessed Nov 18, 2018).

Summary

Marek Staf

University of Chemistry and Technology, Prague
Technická 5, 166 28 Praha 6, marek.staf@vscht.cz

International research of the application of flue ashes for CO₂ sorption

The paper provides basic information on the presently realized international project addressing the use of fly ashes, separated by ESPs of power plants and heating plants, for reduction of carbon dioxide emissions. The consortium of participants includes research organizations from Greece, Czech Republic, Germany and Poland. The sample base is continuously collected

across the listed countries. Experiments, which aim is evaluation of the sorption properties at various conditions (t, p, flue gas composition etc.), are divided among cooperating partners. Within the research activities the ways, providing cheap sorbents, derived from a waste and massively produced materials, but enabling to economically separate carbon dioxide, are searched. Post combustion CO₂ capture from flue gas is considered as a target application of the sorbents. Among other things the paper summarizes data on analytical and experimental methods that are used in the course of the project to characterize the sample base, to measure sorption properties and to improve them. Besides the laboratory methods, including XRF analysis, BET surface measurement, laboratory sorption apparatuses and so on, the article briefly mentions also a pilot scale unit. Its installation is currently realized in order to verify the results obtained during the laboratory tests.