

DRUHOTNÉ VYUŽITÍ OPOTŘEBOVANÝCH SORBENTŮ PŘIPRAVOVANÝCH Z POPÍLKŮ

Marek Staf^a, Barbora Miklová^a, Zuzana Strolená^{a, b}, Lukáš Anděl^{a, b}

^{a)} Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

^{b)} Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., tř. Budovatelů 2830, 434 01 Most,
e-mail: marek.staf@vscht.cz

V letech 2017-20 probíhal výzkum využití úletových popílků a ložových popelů z elektráren pro přípravu adsorbentů na zachyt oxidu uhličitého ze spalin. V rámci výzkumu byly adsorbenty připravovány alkalickým tavícím a hydrotermálním postupem. Získané produkty byly podrobovány cyklickým zkouškám adsorpce a desorpce simulujícím průmyslové nasazení. Jedním z dílčích úkolů bylo vyhodnotit, jak je možné opotřebované adsorbenty následně zužitkovat. V rámci zde prezentované studie byly materiály po skončení adsorpčních testů podrobeny procedurám, majícím za cíl ověřit jejich využití v roli substrátu pro rekultivaci vytěžených povrchových dolů. Základní posuzovanou vlastností byla schopnost těchto materiálů zadržovat vlhkost a tím přispívat k bilanci vody v rekultivované krajině. K tomuto účelu byl navržen test hydratace s následným pomalým sušením vzorku v termogravimetrickém analyzátoru. S ohledem na suroviny, z nichž byly adsorbenty připravovány, byla pozornost věnována i riziku nežádoucího vyluhování toxických látek. Posledním testovaným parametrem je průběh desorpce CO₂ z porů použitého adsorbentu. Odpovídá na otázku, zda je adsorbent použitelný pro rekultivaci ve stavu po poslední adsorpci (tj. nasycený CO₂), nebo zda vyžaduje jako poslední krok zařadit termickou desorpci. Na základě výsledků zkoušek s hydratací lze usoudit, že by tyto materiály bylo možné aplikovat v rámci rekultivací uzavřených hnědouhelných lomů, a to sofistikovaněji než jen jako stabilizát. U testovaných vzorků byla metodou TGA potvrzena vysoká retenze vody a její pomalé uvolňování, které by v případě uvedeného využití materiálů mohlo zlepšit hospodaření s vlhkostí a její distribuci dřevinám použitých při biotechnické rekultivační fázi. Další, ale dosud neproověřenou, možností je též využít porézní strukturu materiálů jako vhodného substrátu pro kolonizaci nitrifikačními bakteriemi. Tyto bakterie by následně zlepšily samočisticí schopnost vodní nádrže vytvořené v případě hydrologického způsobu rekultivace.

Klíčová slova: adsorbent, úletový popílek, oxid uhličitý, rekultivace

Došlo 21. 05. 2020, přijato 16. 6. 2020

1. Úvod

V rámci aktuálního výzkumu probíhajícího na mezinárodní bázi se přednostně řeší využití elektrárenských popílků (a méně též ložových popelů) k sorpci oxidu uhličitého ze spalin. Ve své surové podobě uspokojivě sorbují pouze ty popílků, které obsahují dostatečně vysoké koncentrace volného CaO, resp. MgO. V takovém případě probíhá vysokoteplotní heterogenní reakce CO₂ s oxidy kovů alkalických zemin. Reakce je vratná, čehož se využívá při termické regeneraci sorbentu. Jak bylo v minulosti publikováno, MgO je při vysokoteplotním procesu i zdrojem problémů se strukturální stabilitou materiálu [1, 2].

Většina popílků zajištěných pro účely projektu v ČR, Německu, Polsku a Řecku nemá složení, které by výše zmíněnému principu vyhovovalo. Z průběžně doplňované vzorkové základny, čítající aktuálně 37 vzorků, jich ale plně dvě třetiny svým složením a strukturou umožnily chemicky modifikovat popílek na adsorbent obsahující zeolitové fáze [3]. Popílků alterovaných hydrotermálním procesem jsou pak schopné adsorpce CO₂ za ambientní teploty. Cyklické měření adsorpčních kapacit probíhalo v laboratorní průtočné aparatuře s použitím plynných směsí simulujících odprášené spaliny [4]. V případě, že by v budoucnu nastala implementace za-

chycování CO₂ na uvedených materiálech v průmyslovém měřítku, je nutné zodpovědět otázku, jak lze využít adsorbent poté, co skončí svou pracovní životnost.

1.1. Obecné možnosti využití zeolitů

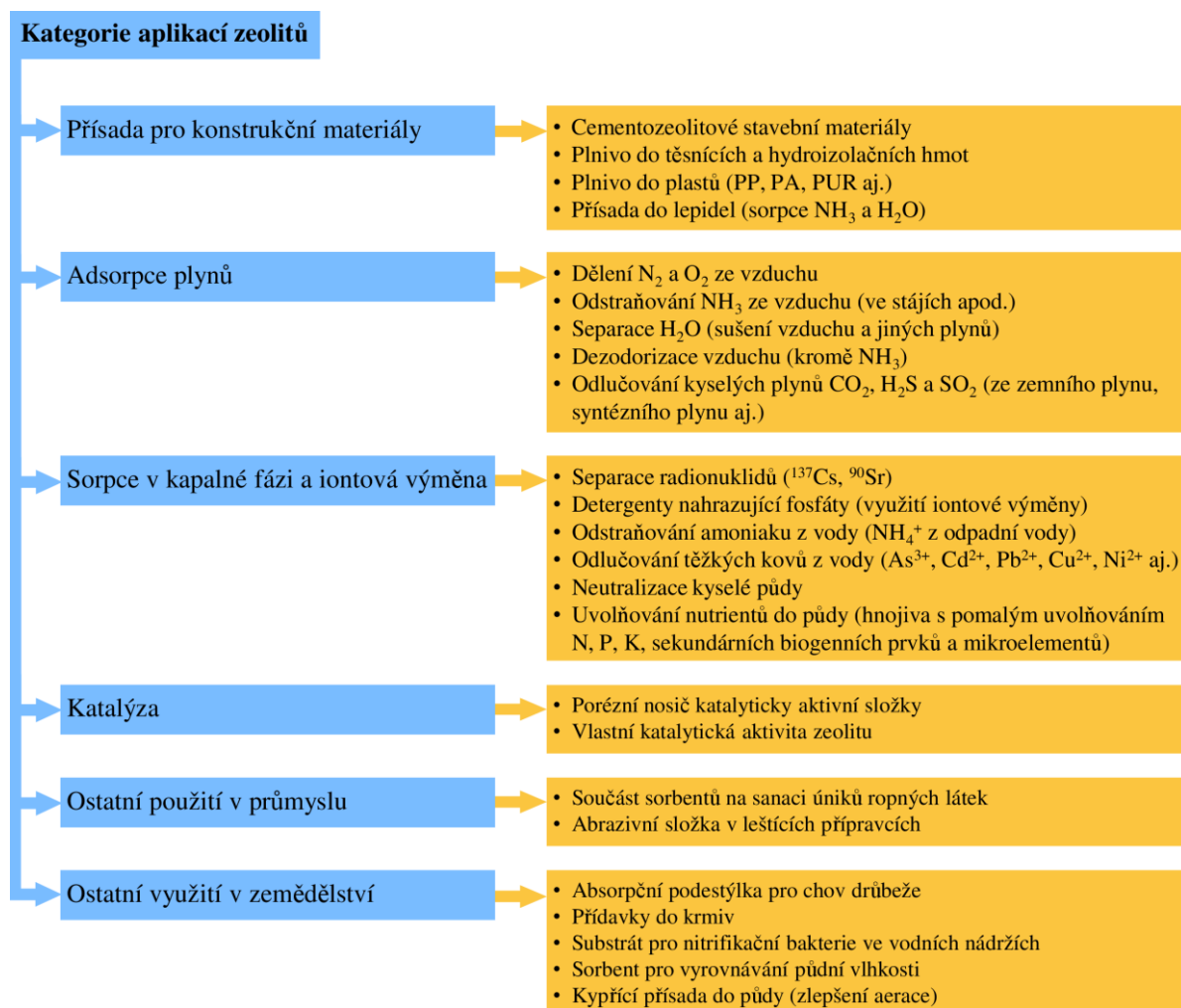
Při hledání vhodné aplikace pro opotřebovaný sorbent se vychází z široké skupiny produktů a procesů, v nichž jsou zeolity obecně implementovány. Základní přehled o rozšířených aplikacích je ukázán na obr. 1.

Jestliže se zohlední velké objemy použitých zeolitů, které by vznikaly v případě širšího nasazení metody zachytu CO₂, je nutné provést selekci výše uvedeného výčtu možných použití. Mimo jiné je třeba brát v potaz jejich chemické složení, strukturu (specifický povrch, texturu, podíl zeolitické fáze) a v neposlední řadě i granulometrii, které se např. od přírodních zeolitů více či méně liší [5]. Sorbenty generované z popílků jsou sice formovány do pelet, ovšem mechanická pevnost těchto pelet je nízká. Po skončení životnosti v rámci technologie CCS/U se při dalším využití nepočítá s celistvými peletami, ale se samovolným rozpadnutím materiálu na částice odpovídající stavu před peletizací (tj. frakce < 0,5 mm).

Nejdříve je účelné definovat, které kategorie konečného využití nejsou pro opotřebované adsorbenty z po-

pílků vhodné. Na prvním místě lze vyloučit další nasazení v roli adsorbentů. Lze odůvodněně předpokládat, že opotřebovaný materiál, který již nevykazuje vhodné vlastnosti pro adsorpci CO_2 , nebude vhodný ani pro jiné plynné adsorbáty. Stejně lze předpokládat, že vlastnosti opotřebovaného materiálu již nebudou odpovídat parametrům vyžadovaným pro výrobu průmyslových katalyzátorů. S ohledem na nevhodnou granulometrii a na legislativní omezení není pravděpodobné prosazení těchto

materiálů ve většině níže citovaných zemědělských aplikací (viz obr. 1). Nasazení v roli sorbentů pro řešení havarijních úniků ropných látek, nebo užití v roli abrazivní složky brusných past teoreticky možné je, ovšem roční produkce těchto výrobků je podstatně menší, než budou objemy diskutovaných adsorbentů [6]. Totéž lze konstatovat i pro většinu konstrukčních materiálů pro stavebnictví s výjimkou cementozeolitových stavebních materiálů. Vyhodnocení této varianty je plánováno jako jeden ze směrů navazujícího výzkumu.



Obr. 1 Rozdělení nejdůležitějších způsobů využití přírodních a syntetických zeolitů [6-13]

Fig. 1 Distribution of the most important uses of natural and synthetic zeolites [6-13]

2. Rekultivace krajiny jako potenciální využití použitých sorbentů

2.1. Parametry důležité pro užití při rekultivacích

Anorganické materiály určené pro rekultivace krajiny by měly hrát roli funkční vrstvy a nikoli pouhého inertu. V rámci této studie byly uvažovány následující čtyři úlohy, které by materiál měl v ideálním případě zajišťovat:

- absorpce půdní vlhkosti a její postupné uvolňování (retence vody),

- neutralizace vody a půdy (zvyšování pH v acidifikované půdě a vodě),
- uvolňování nutrientů, sekundárních biogenních prvků a mikroelementů (zejm. v případě obohacení zeolitu o příslušné ionty).
- podpora růstu nitrifikačních bakterií, tj. přítomnost porézní struktury tvořící prostředí pro jejich život.

V souvislosti s globální klimatickou změnou je důležité udržení vody v krajině. Schopnost materiálů absorbovat vodu a postupně ji uvolňovat nabývá v této souvislosti na významu. Využití schopnosti zadržovat molekuly

H₂O v porézní struktuře k vyrovnávání půdní vlhkosti je klíčovým parametrem pro aplikaci nejen použitých adsorbentů [14]. Při experimentech se ukázalo, že adsorbenty, připravované alkalickým hydrotermálním postupem nebo kombinací alkalického tavení s hydrotermálním zpracováním meziprojektu, vykazují i po opakovaných adsorpčních a desorpčních CO₂ zásadité pH. Tuto vlastnost lze s výhodou využít v lokalitách, které byly v důsledku průmyslové činnosti zasaženy acidifikací.

V praxi se využívá zpravidla přírodních zeolitů jako substrátu, jehož porézní struktura je ve vodním prostředí bohatě kolonizována nitrifikačními bakteriemi [15]. Například bakterie rodu *Nitrosocystis* a *Nitrosomonas* transformují NH₃ resp. NH₄⁺ na NO₂⁻, který je následně oxidován bakteriemi, např. rodu *Nitrobacter*, na NO₃⁻ využitelné rostlinami [16]. Ochuzování vody o amoniak je rovněž pozitivní pro vyšší organismy. Schopnost použitého adsorbentu z popílku stát se substrátem pro mikrobiální kultury nebyla v rámci této studie dosud testována. Vzhledem k podobnosti chemického složení a porézní struktury s přírodními zeolity se tato vlastnost předpokládá. Existující odlišnosti mezi oběma skupinami materiálů však vyžadují ověření tohoto předpokladu.

Kromě výčtu příznivých vlastností je ovšem nutné zmínit i jisté riziko, které je s aplikací použitých adsorbentů vyrobených z popílků spojené. Za rizikový faktor lze považovat těžké, či lépe řečeno, toxické kovy. V rámci projektu byla provedena prvková analýza metodou rentgenové fluorescenční spektrometrie (XRF) celkem u 37 různých popílků odebraných z elektráren. Po přepočítání zjištěných hmotnostních zlomků na příslušné oxidy lze shrnout, že u 24 vzorků byly obsahy oxidů V, Mn a Ba větší než 0,05 %. Necelá třetina vzorků vykazovala obsah SrO > 0,05 % hm., méně než desetina vzorků obsahovala > 8 % hm. Zn a jeden vzorek vykazoval stejný obsah As₂O₃. Alkalickým zpracováním popílků na adsorbenty dojde jen k částečnému odstranění uvedených komponent z materiálu. Před konečným rozhodnutím o materiálovém využití použitých adsorbentů je třeba vyloučit možnost vyluhování nebezpečných komponent ze struktury.

Se zřetelem na výše uvedené vlastnosti se jako nejvhodnější možnost jeví aplikace použitých adsorbentů při rekultivaci vytěžených povrchových lomů na hnědé uhlí a taktéž rekultivaci výsypek. V podstatě jsou možné dva různé přístupy k tomuto využití, a sice:

- součást stabilizátu,
- součást půdního pokryvu.

První z možností bývá pro podobné materiály pocházející z energetiky v podstatě primární volbou. Nereflektuje ale unikátní vlastnosti, které popílků hydrotermálním procesem zpracování na sorbenty získaly. Jestliže se naopak tyto materiály vhodně smísí se zeminou, mohou zlepšit podmínky pro růst vegetace. Porézní strukturu a chemické vlastnosti opotřebovaných sorbentů lze potenciálně zužitkovat i v případě provádění hydrologické rekultivace. Uvedené možnosti jsou podrobněji diskutovány níže.

2.2. Lokality potenciálně vhodné pro aplikaci použitých adsorbentů

Obě zmíněné varianty jsou uvažovány především pro rekultivace lomů Sokolovské pánve a Mostecké pánve. Některé z dále uvedených lomů mají dlouhodobější perspektivu provozu, jiné budou postupně uzavírány v nejbližších letech. Bez ohledu na časový výhled těžby poskytují dostatečný prostor pro využití opotřebovaných sorbentů především tyto lokality:

- Lom Bílina,
- Doly Nástup Tušimice,
- Lom ČSA,
- Lom Vršany,
- Lom Jan Šverma (těžba ukončena, probíhá ale ukládání skrývky lomu Vršany),
- Lom Jiří,
- Lom Družba.

V následujících odstavcích jsou podrobněji diskutovány parametry vybraných lokalit, potenciálně vhodných pro budoucí rekultivaci s využitím použitých adsorbentů. V souvislosti s výběrem lokalit pro zde popisovaný účel byl zohledněn mimo jiné i časový rámec, kdy se předpokládá, že by použité adsorbenty mohly být k dispozici ve větším množství. Proto jsou dále zmiňovány pouze tři lokality, kde je dostatečně dlouhá časová rezerva pro potenciální aplikaci zeolitů v rámci rekultivací, a to lomy Bílina, Liboš a ČSA. Ostatní lomy nejsou v rámci této studie podrobněji diskutovány, přestože z čistě technického hlediska by zeolity byly použitelné i v jejich případě.

Na prvním místě se pozornost soustředila na lom Bílina. Tento lom zabírá plochu cca 18 km² a dosahuje hloubky přes 200 m, což z něj činí nejhlubší lom Mostecké pánve. Lom je nyní ve stavu aktivní těžby. Je využívána uhelná sloj o mocnosti 25 – 35 m, přičemž úroveň těžby se blíží 10⁷ t.rok⁻¹. Uvedená hodnota vytěženého uhlí vyžaduje odklizení cca 53.10⁶ m³.rok⁻¹ nadložních hornin. Toto nadloží má mocnost až 200 m a je tvořeno sedimentárními horninami [17].

Těžba probíhá ve směru východ-západ, a v současné době je realizována již jen na jediné lokalitě. Nadložní horniny jsou ukládány pouze na vnitřní výsypku lomu. Na západní straně je těžba omezena administrativně vytyčenou linií – hranicí dobývacího prostoru. Aktuální situace s vyznačenými omezeními těžby je patrná z letecké fotografie na obr. 2.

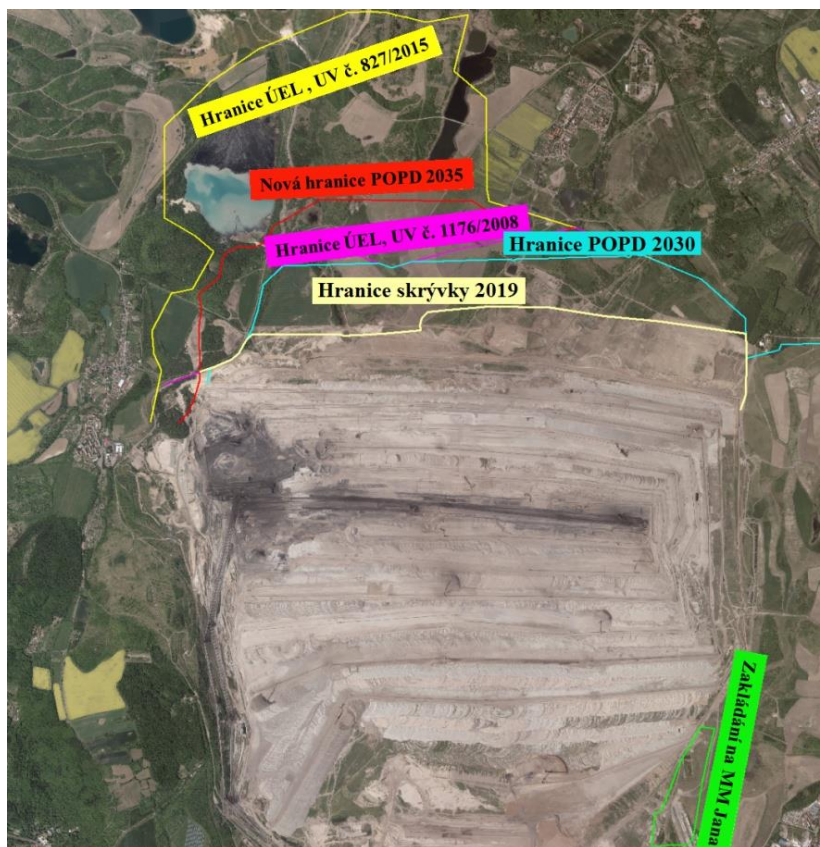
Za předpokladu, že výše uvedená roční úroveň těžby bude zachována, došlo by k dosažení původních územních limitů zhruba v roce 2035. Pokud by nedošlo k jejich posunutí, byla by v té době aktivní činnost lomu ukončena. V důsledku korekce limitu (viz obr. 2) má lom potenciál další těžby až do období 2050 – 2055 [18]. V závislosti na termínu ukončení těžby se také dá uvažovat aplikace použitých zeolitů při následné rekultivaci.

Druhou lokalitou uvažovanou pro aplikaci použitých adsorbentů jsou Doly Nástup Tušimice. Následující odstavce se věnují konkrétním lomům do dané lokality spadajícím.

Lom Libouš patří rovněž k nejrozsáhlejším lomům Mostecké pánve. Podobně jako v případě lomu Bílina má jeho uhelná sloj mocnost 25 – 35 m. Nadloží tvořené jílovitými sedimenty má však ve srovnání s Bílinou mocnost jen do 120 m. S ohledem na výši těžitelných zásob se při úrovni těžby ve výši $13,5 \cdot 10^6 \text{ t.rok}^{-1}$ předpokládá ukončení činnosti lomu Libouš mezi roky 2035 – 2040. Odstraňování nadložních hornin dosahuje cca $26,5 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{rok}^{-1}$. Jejich ukládání probíhá výhradně na vnitřních výsypkách lomu. Těžba probíhá ve směru jih – sever [19]. Na západní straně je lom vymezen již vytěženým lomem Merkur a na opačné straně je platná administrativní hranice dobývacího prostoru. Z dalších dosud nejmenovaných lokalit spadajících pod Doly Nástup Tušimice lze jmenovat Prunéřov, Březno a Severní svahy, na

nichž již těžba neprobíhá. Z uvedených informací vyplývá, že popsaná lokalita bude k dispozici pro aplikaci použitých adsorbentů v kratším časovém horizontu, než v případě lomu Bílina.

Třetí lokalitou, jíž je v rámci studie věnována zvýšená pozornost, je Lom ČSA. Tento lom má ze všech dosud diskutovaných nejkratší perspektivu těžby. Většina jeho vytěžitelných zásob uhlí se nachází za hranicí územních limitů daných nařízením vlády. K uzavření lomu by mělo dojít v roce 2024. Ze zhruba 1500 ha plochy, která podstoupí rekultivaci je 700 ha vyčleněno pro vytvoření umělého jezera. Jeho napouštění je plánováno na období 10 – 15 let od ukončení těžby [20]. Kromě toho, že použité adsorbenty jsou uvažovány pro rekultivaci terénu, lze v případě jejich aplikace ve vodní ploše využít jejich porézní strukturu jako substrát pro výše zmíněné bakteriální kultury.



Obr. 2 Současná situace a plán rozšíření těžby lomu Bílina (MM - montážní místo, POPD - plán otvírky, přípravy, dobývání, ÚEL - územně ekologické limity, UV - usnesení vlády) [21]

Fig. 2 Current situation and expansion plan for Bílina quarry (MM - assembly site, POPD - plan of opening, preparation, mining, ÚEL - territorial ecological limits, UV - government resolution) [21]

2.3. Rekultivační postupy

Do současnosti byla vypracována řada rekultivačních postupů odpovídajících různým místním podmínkám a zamýšlenému cílovému využívání území. Jiné metody vyžaduje rekultivace zemědělská, jiné lesnická, hydrologická či rekreační. V případě lesnického způsobu

rekultivace hraje roli, zda je záměrem získat les produkční nebo účelový. Podobně je více variant k dispozici i u ostatních zmíněných způsobů rekultivace [22]. Ve zde prezentované studii byl pro sanace povrchových dolů (resp. lomů) uvažován postup zahrnující následující čtyři standardní navazující etapy:

- etapa přípravná,

- etapa důlně-technická
- etapa biotechnická, resp. ekotechnická,
- etapa postrekultivační [23].

Etapa přípravná je koncipována již v době otvírky a přípravy těžby v dané lokalitě. Počáteční fáze zahrnují mimo jiné geologický, hydrogeologický a pedologický průzkum nadloží. Poté jsou v době provozu lomu vytvářeny podrobné studie, jak bude po skončení těžby postupováno.

Etapa důlně-technická probíhá v období aktivní činnosti lomu, tedy v době skrývání nadložní horniny, vlastní těžby a zakládání výsypek. V rámci této etapy se tvoří podmínky pro budoucí rekultivační práce. Jednou z klíčových činností je odvoz a deponování ornice a kvalitnější zeminy. Realizace této etapy musí zajistit dlouhodobě stabilní rozložení materiálu deponovaného na výsypkách (bezpečný úhel svahu, vhodné kombinace vrstev atd.) [23].

Třetí navazující etapa je biotechnická, která je zahájena po skončení důlní činnosti. V její počáteční fázi probíhá navážení vhodné zeminy a provádějí se úpravy zajišťující trvalou stabilitu nově vytvořeného terénu. Kromě toho jsou melioračními postupy upravovány podmínky pro správnou distribuci, vsakování, retenci a naopak odvádění vody. Právě v této fázi se uvažuje o aplikaci použitých adsorbentů. Následuje pak biotechnická úprava reliéfu spočívající ve výsadbě odpovídajících rostlin atd. Alternativou k uvedenému postupu je hydrologická rekultivace, která spočívá ve vytváření umělých vodních ploch [23]. Navržený způsob aplikace použitých adsorbentů bude v případě realizace zařazen do počáteční fáze biotechnické etapy rekultivace.

Postrekultivační etapa již nezahrnuje žádné významné technologické operace. Jedná se o poslední etapu, při níž jsou upravené plochy postupně předávány do běžného režimu užívání. Např. při zalesnění se předpokládá, že aplikace použitých adsorbentů zlepší růst dřevin a napomůže k rychlejšímu zotavení krajiny.

3. Experimentální část

Dále popsané testy měly za cíl ověřit následující tři parametry, považované za důležité z pohledu uvažované aplikace použitých adsorbentů:

- termogravimetrická zkouška sušení (ověření retenční schopnosti pro vodu),
- test vyluhovatelnosti (ověření bezpečnosti pro podzemní a povrchové vody)
- měření desorpce CO₂ (ověření možnosti užít materiál v nasyceném stavu).

3.1. Porovnání retenční schopnosti pro kapalnou vodu

Experiment spočíval v hydratování a následném sušení adsorbentu a popílků, z něhož byl připraven, a to za stejných podmínek. Vzorky adsorbentů, které byly k tomuto měření vybrány, pocházely vždy z laboratorních měření adsorpčních kapacit prováděných na průtočné

aparatuře s pevným ložem. Aby byl zajištěn transport molekul vody do porézní struktury vzorku, probíhala hydratace dvoustupňově. Navážka 2 g vzorku byla umístěna do skleněné zkumavky a zalita 10 ml destilované vody. Suspenze ve zkumavce byla poté přivedena k varu na vodní lázni, který byl ukončen po pěti minutách. Následovala instalace zkumavky do ultrazvukové lázně, v níž vzorek setrval za laboratorní teploty po dobu 30 minut. Hydratovaný vzorek byl vakuově zfiltrován a filtrační koláč byl velmi citlivě zbaven nadbytečné vlhkosti roztřením na filtračním papíře a jeho umístěním do sušárny na dobu 15 minut při teplotě 30 °C.

Průběh dehydratace byl sledován termogravimetricky s použitím přístroje TGA-2000 (výrobce Navas Instruments, USA). Měření probíhalo s navážkou 1,5 g v atmosféře vzduchu s lineárním růstem teploty 2 °C.min⁻¹. Po dosažení 300 °C pokračovalo měření za izotermních podmínek do zaznamenání konstantní hmotnosti. Vyhodnocení spočívalo v porovnání průběhu TG křivky adsorbentu s výchozím popílkem. Korektní vyhodnocení experimentu vyžaduje dodržení dvou zásad. Hydratace a příprava porovnávaných vzorků musí probíhat souběžně. Měření hmotnostní změny v závislosti na teplotě je silně závislé na rychlosti ohřevu a aerodynamických podmínkách v TG analyzátoru. Jako nejvhodnější se proto osvědčil výše zmíněný analyzátor měřící simultánně skupinu vzorků umístěných v karuselu.

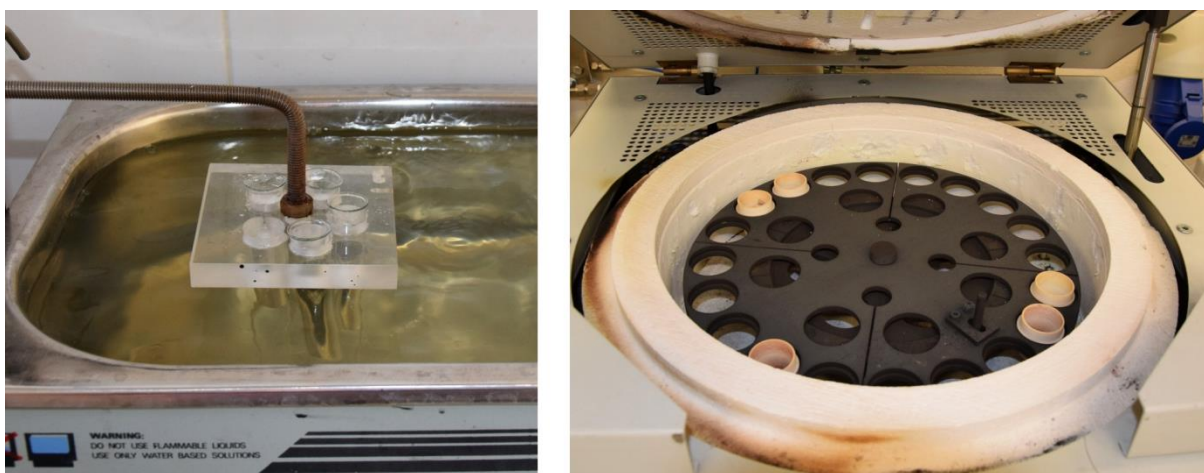
Paralelní zpracování vzorků a jejich termogravimetrickou analýzu dokládají fotografie na obr. 3. Kromě hydratace v ultrazvukové lázni a měření TGA, též ohřev vzorků, jejich filtrace a krátké předsušení byly realizovány vždy společně. K tomu byly používány pomůcky, které takto prováděnou práci umožňovaly.

3.2. Vyluhovatelnost

Výluhová zkouška byla provedena v souladu s normou ČSN EN 12457-4 [24]. V souladu s předepsaným postupem probíhalo vyluhování sledovaných analytů destilovanou vodou po dobu 24 h. U výluhů byly následně stanoveny následující parametry:

- rozpuštěné látky,
- vybrané anionty,
- vybrané kationty,
- pH.

Celková koncentrace rozpuštěných látek je jedním z důležitých měřítek jakosti vod. U připravených výluhů byl tento parametr stanoven gravimetricky ve shodě s normou ČSN 757346 [25]. Anionty byly stanoveny dle nomy ČSN EN ISO 10304-1 [26]. Byl použit iontový chromatograf Dionex ICS-1100 s kolonou a předkolonou AS9 (Thermo Fisher Scientific, USA). Dále byly stanoveny koncentrace 12 toxikologicky významných kationtů. Při provádění analýz se postupovalo dle platných norem, a to ČSN EN ISO 5961 pro Cd, ČSN EN 1233 pro Cr a TNV 75 7408 pro Ba. K danému účelu sloužil atomový absorpční spektrometr VARIAN AA 240 (výrobce Varian Inc., USA) s grafitovou kyvetou [27-29].



Obr. 3 Souběžné zpracování vzorků: vlevo – hydratace v ultrazvukové lázni, vpravo – karuselový TG analyzátor
Fig. 3 Simultaneous processing of samples: left - hydration in an ultrasonic bath, right - carousel TG analyzer

Koncentrace Cu a Zn byly stanoveny rovněž s použitím atomové absorpční spektrometrie, ovšem s použitím přístroje VARIAN SpectrAA 220 (výrobce Varian Inc., USA) s plamenovou technikou. Postupováno bylo dle normy ČSN ISO 8288 [30]. Stejný typ přístroje VARIAN SpectrAA 220 byl nasazen pro stanovení As, Se a Sb, ale v souladu s příslušnými normami ČSN P ISO/TS 17379-2, a ČSN ISO 17378-2 byla aplikována technika s generováním hydridů [31, 32]. Stanovení Hg bylo provedeno dle ČSN 75 7440 s použitím atomového absorpčního spektrometru AMA 254 (výrobce Altec s.r.o., ČR) [33].

pH vodných výluhů bylo měřeno dle ČSN ISO 10523 pomocí přístroje ATI Orion perHecT LogR Meter Model 370 (výrobce Analytical Technology, Inc., USA) s kombinovanou elektrodou typu pH 2+P Orion Star Series (výrobce Thermo Fisher Scientific, USA) [34].

3.3. Desorpce oxidu uhličitého

Měření průběhu desorpce oxidu uhličitého mělo určit, zda je možné použít k rekultivacím materiál obsahující adsorbovaný oxid uhličitý. Aby se nasycený sorbent dal takto využít, nesmělo by za atmosférického tlaku ani za letních teplot docházet k uvolňování CO_2 . V opačném případě by musel materiál před použitím k rekultivaci podstoupit v rámci svého posledního pracovního cyklu desorpci.

Desorpce CO_2 byla měřena gravimetricky za použití automatického analyzátoru DVS Advantage (výrobce Surface Measurement Systems, Velká Británie). Sekvence jednotlivých kroků experimentu byla následující:

- navážení 18 – 20 mg vzorku a uzavření systému,
- přípravná fáze – sušení při 150 °C po dobu 500 minut v atmosféře N_2 ,
- adsorpce čistého CO_2 za atmosférického tlaku při teplotě 30 °C do rovnováhy,
- desorpce za atmosférického tlaku N_2 při 40 °C do konstantní hmotnosti.

Stejně jako v případě zkoušky retence vody a analýzy vodných výluhů i v tomto případě byly testům podrobeny vzorky, které předtím prodělaly opakované experimenty s adsorpcí a desorpcí CO_2 v laboratorní průtočné aparatuře.

3.4. Testované vzorky

Výsledky zde prezentované studie jsou demonstrovány především na dvojici popílků a z nich připravených adsorbentů. Výše popsaným testům byla ovšem podrobena skupina celkem 12 vzorků adsorbentů. Dva vybrané popílky pocházející z ČR nesou označení „CZ“, které je v případě vzorků modifikovaných na adsorbenty doplněné písmenem „M“. Srovnávací vzorky adsorbentů z polských popílků získaných od institutu GIG Katowice nesou označení „GIG“.

Vstupní surovinou pro přípravu prvního adsorbentu byl úletový popílek z granulárního kotle elektrárny Chvaletice. Druhý ze vzorků pocházel z bloku č. 6 (tzv. Nový zdroj) elektrárny Ledvice, vybaveného rovněž granulárním kotlem. V obou případech vznikly popílky ze spalování hnědého uhlí energetického ze severočeské pánve. Srovnávací polské popílky byly generovány rovněž granulárními kotli elektráren Turów a Bełchatów spalujícími též hnědé uhlí energetické.

Pokud jde o složení popílků, základní složkou všech 12 vzorků byl SiO_2 , jehož hmotnostní zlomek se pohyboval v rozmezí 0,44 – 0,52. Dalšími významnými složkami, stanovenými rentgenovou diffraktometrií (přístroj X'Pert PRO, výrobce PANanalytical, Nizozemsko) byly: Na, Ca-živec (0,25 – 0,33), akermanit (0,30 – 0,71) a Na, K-živec (0,14 – 0,32). U některých vzorků byly zaznamenány ještě zvýšené obsahy albitu a mullitu.

Postup přípravy adsorbentů spočíval ve vytvoření suspenze popílku v roztoku hydroxidu sodného. Navážka popílku byla vždy smíchána za laboratorní teploty s roztokem NaOH o koncentraci 2,5 mol.dm⁻³. Hmotnostní poměr popílku a roztoku NaOH činil 1 : 10. Suspenze byla míchána při teplotě 60 °C po dobu 12 hodin a poté

byla směs ponechána v klidu za teploty 40 °C dalších 24 hodin. Po následném naředění suspenze destilovanou vodou byl produkt vakuově zfiltrován a filtrační koláč byl opakovaně promýván destilovanou vodou do pH < 8. Posledním krokem přípravy adsorbentu bylo jeho vysušení při 105 °C.

Aplikací popsaného postupu byly získány adsorbenty obsahující zeolitové a zeolitům podobné fáze. Dle metody XRD byl nejvíce zastoupenou složkou sodalit o hmotnostním zlomku v rozmezí 0,20 – 0,27, následovaný faujasitem (0,06 – 0,08).

Vzorky adsorbentů, u nichž byla v rámci této studie posuzována využitelnost pro sanace, byly uschovány po prodělání deseti cyklů adsorpce CO₂ z modelové směsi (14 % mol. CO₂ v N₂) za atmosférického tlaku. Adsorpce byly realizovány do rovnováhy při 30 °C, zatímco desorpce za atmosférického tlaku vzduchu při 150 °C po dobu 12 h. Při těchto testech dosahovaly vzorky kapacity v rozmezí 2,7 - 6,1 % vůči navážce.

3.5. Výsledky testů hydratace a sušení

Výsledky měření uvolňování vody z nasyceného materiálu byly zpracovány do dvou grafů a sumarizační tabulky. Dále popsané navýšení retence vody bylo zjištěno u všech adsorbentů připravených hydrotermálním způsobem z popílků. Rozdíly mezi jednotlivými adsorbenty byly úměrné rozdílům v celkovém objemu pórů, který byl při jejich přípravě dosažen.

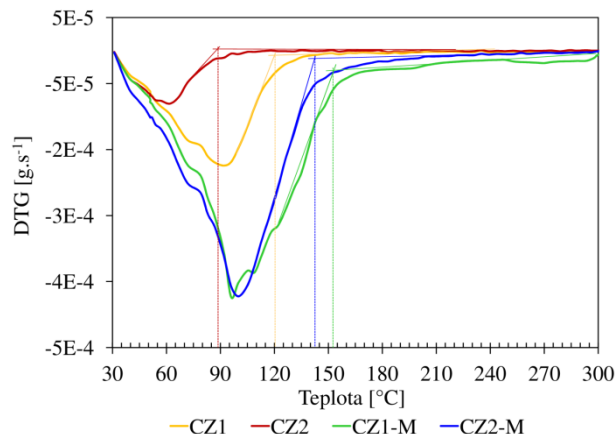
Graf na obr. 4 ukazuje prostřednictvím diferenčních termogravimetrických křivek (DTG), jak se posunul teplotní interval uvolňování vody u adsorbentu oproti výchozímu popílků. Křivky DTG oproti nederivovaným křivkám hmotnostní změny (TG) ostřeji vykreslují začátky a konce dějů. Hmotnostní změny ukazují, že počátek sušení nastává prakticky bezprostředně po zahájení ohřevu. U surových popílků bez vnitřní porézní struktury byla hlavní fáze sušení dokončena do 120 a 89 °C. Naproti tomu použité adsorbenty z nich pocházející měly konec hlavní fáze sušení posunutý na 154 a 143 °C. Zmíněné hodnoty byly určeny graficky pomocí průsečíků asymptot, jak je na obr. 4 vyznačeno.

Graf na obr. 5 ukazuje nederivované křivky TG dvou vybraných popílků a z nich připravených sorbentů. Z křivek je patrný průběh sušení v reálném čase. Sušení bylo ukončeno ve chvíli, kdy žádný ze vzorků v karuselu již nevykazoval hmotnostní změny.

Tab. 1 Shrnutí hydratační zkoušky s následným vyhodnocením pomocí TGA (vybrané vzorky)

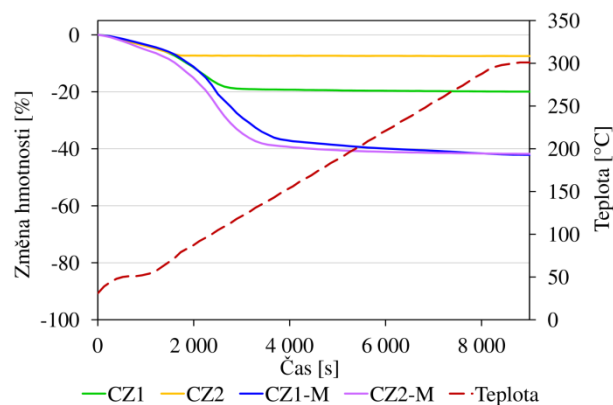
Tab. 1 Summary of hydration test followed by TGA evaluation (selected samples)

Vzorek	Teplotní rozsah hlavní hmotnostní změny		Relativní hmotnostní změna $\Delta m_{rel.}$			Rozdíl $\Delta m_{rel.}$ vůči surovině
	[°C]		[%]			$\Delta m_{sorbent} - \Delta m_{popilek}$
	začátek	konec	do 105 °C	105 – 300 °C	celkem	[%]
CZ1	31	120	-17,4	-2,6	-20,0	/
CZ2	31	89	-7,4	-0,1	-7,5	/
CZ1-M	31	154	-21,0	-21,2	-42,2	-22,2
CZ2-M	31	143	-25,6	-16,2	-41,8	-34,3



Obr. 4 Záznam DTG křivek s vyznačením stanovení teploty průsečíkem asymptot

Fig. 4 The recording of DTG curves with indication of temperature determination by asymptotes intersection



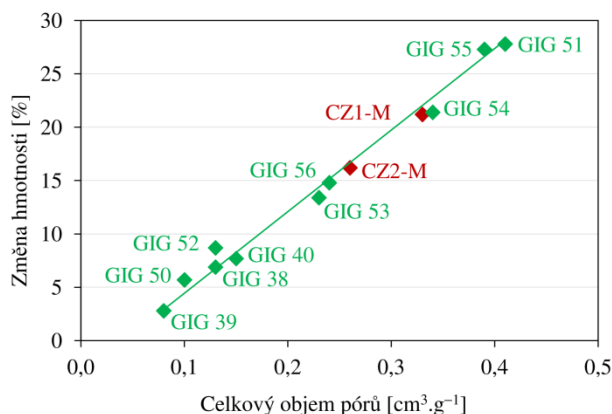
Obr. 5 Záznam TG křivek porovnávajících relativní změnu hmotnosti vybraných vzorků vůči navážce

Fig. 5 The recording of TG curves comparing the relative weight change of the selected samples

Do teploty 105 °C došlo u všech surových popílků k uvolnění většiny vody. Z obr. 5 je patrné, že například vzorek CZ2 byl vysušen téměř zcela. Naproti tomu v adsorbentech velký podíl vlhkosti vždy setrval, jak na příkladech dokumentují číselné údaje z tab. 1. Celková hmotnostní změna do 300 °C zároveň reprezentuje hmotnostní zlomek vody ve vzorku před zahájením měření.

Stejný postup experimentu se sycením vodou a následným sušením v TG analyzátoru byl opakován v rámci širší skupiny vzorků adsorbentů získaných hydrotermálním postupem z popílků.

Výsledky popsanych testů byly následně porovnány s hodnotami specifického povrchu, celkového objemu pórů a distribuce velikosti pórů stanovenými přístrojem Coulter SA 3100 (výrobce Beckman Coulter, Inc.) měřícím na principu adsorpce par dusíku za nízkých teplot. U celé vzorkové základny nebyl zjištěn jednoznačný vztah mezi BET povrchem a hmotností vody zadržované v jejich struktuře při popsáném způsobu sušení v karuselovém TG analyzátoru. Podstatně lepší korelace byla pozorována mezi hmotností zadržované vody a celkovým objemem pórů. Zcela jistě hraje významnou roli též textura, resp. distribuce velikosti pórů. V tomto případě však není její vliv signifikantní, neboť v rámci celé skupiny testovaných použitých adsorbentů byla tato distribuce podobná. U prakticky všech testovaných vzorků byla pozorována téměř lineární závislost mezi celkovým objemem pórů a hmotností vody setrvávající v materiálu při ohřevu v rozmezí 105 – 300 °C. Tato závislost je dobře patrná z grafu na obr. 6. Získané výsledky naznačují, že vzorky s větším zastoupením pórů o průměru 20 – 80 nm mají velmi mírně zvýšenou schopnost poutat vodu. Výsledky však nejsou průkazné.



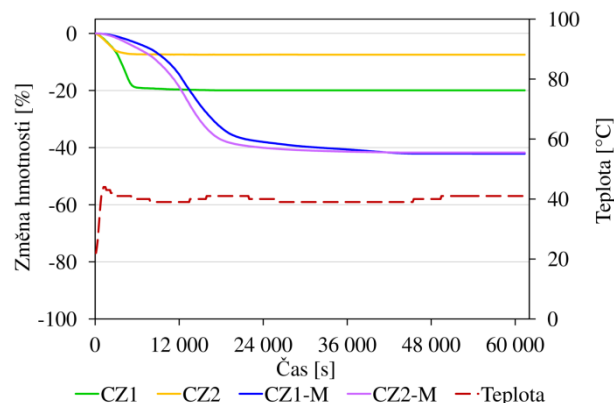
Obr. 6 Závislost uvolněné hmotnosti H₂O a celkového objemu pórů u použitých adsorbentů (teplotní interval TGA 105 – 300 °C)

Fig. 6 Dependence of the released mass of H₂O and the total pore volume of used adsorbents (TGA temperature range 105 – 300 °C)

Z popsanych měření lze usoudit, že použité adsorbenty připravené z popílků by v případě aplikace na půdní rekultivace byly schopné zadržovat podstatně více vlhkosti než surové popílků.

V přírodě samozřejmě nemohou za normálních okolností vzrůst teploty na úroveň, která byla použita při srovnávacích měřeních TGA. Z důvodu ověření bylo přistoupeno k dlouhodobému testu za izotermních podmínek. Vzorky byly připraveny identickým způsobem, jak je popsán výše. Graf na obr. 7 ukazuje průběh nederivované křivky TG v případě, kdy byly vzorky sušeny za

izotermních podmínek při 40 °C. Je patrné, že použité adsorbenty oproti výchozím popílkům podstatně delší dobu zadržují vodu. Tato voda však není imobilizována v porézní struktuře natolik, že by teplota 40 °C nebyla dostatečná k jejímu úplnému uvolnění.



Obr. 7 Záznam TG křivek porovnávajících relativní změnu hmotnosti vybraných vzorků při dlouhodobém izotermním testu

Fig. 7 Recording of TG curves comparing the relative weight change of selected samples in a long-term isothermal test

Celková hmotnost vody, která se uvolnila při tomto měření, odpovídala hodnotě zjištěné při postupném ohřevu v TG analyzátoru do 300 °C. Kompletního vysušení adsorbentů bylo ale při izotermním měření dosaženo až po téměř třinácti hodinách. Tato zjištění potvrzují předpoklad, že aplikací daného materiálu při rekultivaci by bylo možné zlepšit retenci vody v půdě a tím zlepšit i stav a rychlost růstu vegetace.

3.6. Výsledky výluhových zkoušek

Koncentrace složek ve vodných výluzích, jejichž stanovení bylo popsáno v kapitole 3.2, jsou pro všech 12 vzorků použitých adsorbentů shrnuty v tab. 2. Pro přehlednost jsou uvedeny jen aritmetické průměry, minimální a maximální hodnoty v rámci vzorkové základny.

Koncentrace některých kationtů (Cd, Hg, Ni, Pb a Zn) byly u všech vzorků natolik nízké, že nedosahovaly ani příslušných mezí stanovitelnosti. Naopak z toxikologicky významných kationtů je třeba uvést As, který byl v téměř stejných koncentracích detekován průřezově ve všech získaných výluzích. Z tab. 2 je ale patrné, že jeho koncentrace nebyly vysoké. Jako problematičtější se jeví Cr, jehož koncentrace se pohybovaly od meze detekce použité metody až po 0,4 mg.l⁻¹.

Z aniontů byly nejvyšší průměrné koncentrace zjištěny u síranů. Naměřené hodnoty se nicméně pohybovaly ve velmi širokém rozsahu. Druhý největší rozptyl koncentrací vykazovaly chloridy, které zároveň v průměru dosahovaly i druhých nejvyšších hodnot. Souhrnně lze o výluzích konstatovat, že riziko uvolňování toxických kovů a polokovů do životního prostředí při diskutovaném způsobu využití opotřebovaných adsorbentů je nízké a volbou vhodného materiálu jej lze prakticky eliminovat.

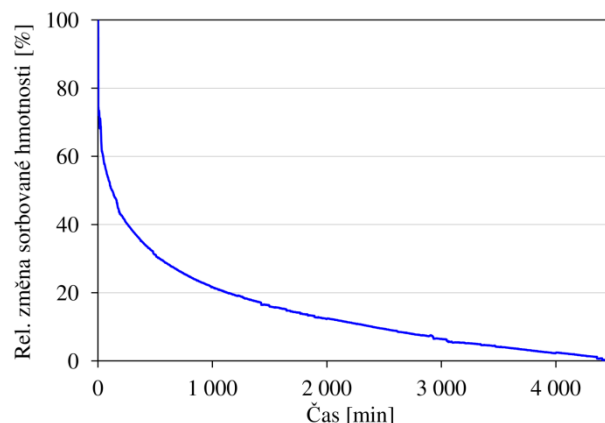
Tab. 2 Koncentrace anorganických komponent ve vodných výluzích z 12 vzorků adsorbentů

Tab. 2 Concentration of inorganic components in aqueous leachates from 12 samples of adsorbents

Složka	Koncentrace [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]		
	Průměr	Min.	Max.
As	0,04	0,04	0,05
Ba	0,01	< 0,006	0,01
Cd	< 0,0004	< 0,0004	< 0,0004
Cr	0,28	< 0,04	0,41
Cu	0,10	< 0,04	0,13
Hg	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
Ni	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Pb	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Sb	0,01	< 0,003	0,01
Se	0,01	0,00	0,01
Zn	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Mo	0,03	< 0,007	0,05
Rozp. látky	1 668	1 100	3 060
F ⁻	2,79	1,03	5,19
Cl ⁻	72,13	7,47	228,00
NO ₂ ⁻	1,30	0,00	3,29
NO ₃ ⁻	5,60	4,41	6,58
PO ₄ ³⁻	15,97	5,28	26,70
SO ₄ ²⁻	153,12	18,00	388,00

3.7. Výsledky měření desorpce

Již při provádění cyklických adsorpčních testů bylo zřejmé, že všechny adsorbenty připravené z popílků podléhají desorpci CO₂ na vzduchu již za mírně zvýšených teplot. Nepředpokládalo se tedy, že by bylo vhodné použít opotřebované sorbenty k rekultivacím v adsorbovaném stavu. Průběh desorpce bylo nicméně nutné zmapovat přesněji. Vzorky s nasorbovaným CO₂ byly podrobeny desorpci při konstantní teplotě 40 °C, jak je popsáno v kap. 3.3. Použitý analyzátor DVS Advantage zaznamenával okamžitou hmotnost vzorku kontinuálně s frekvencí 1 min. Průběh desorpce u vzorku CZ1-M je znázorněn na obr. 8. Hmotnostní změna je v grafu vztažena na hmotnost oxidu uhličitého adsorbovaného na povrchu vzorku a vyjádřena v procentech. Pro přehlednost je desorpce graficky zpracována pouze pro jeden vzorek, ale je třeba zmínit, že všechny vzorky sorbentů se chovaly téměř shodně. Adsorbenty začaly uvolňovat CO₂ ihned po zahájení měření, přičemž třetina hmotnosti adsorptivu se uvolnila v řádu několika desítek sekund. Ve všech případech došlo ke kompletní desorpci zachyceného CO₂ do 80 hodin. Díky uvedenému průběhu desorpce lze jednoznačně konstatovat následující. Pokud by byly opotřebované adsorbenty aplikovány pro rekultivace v nasyceném stavu, v řádu dní by v letních měsících došlo prakticky k úplnému uvolnění zachyceného CO₂ do atmosféry.



Obr. 8 Průběh uvolňování adsorbovaného CO₂ za izotermních podmínek a průtoku inertu (N₂)

Fig. 8 Course of adsorbed CO₂ release under isothermal conditions and inert gas flow (N₂)

4. Závěr

V rámci příspěvku byly kombinovány informace o perspektivách těžby hnědého uhlí v povrchových lomích, informace o způsobech rekultivací, možnostech použití zeolitů a výsledky laboratorních testů adsorbentů připravených hydrotermálním způsobem z popílků. Výstupy z vyhodnocení všech těchto údajů je možné shrnout následovně. Opotřebované adsorbenty pocházející z technologie separace oxidu uhličitého ze spalin by bylo možné následně využít k terénním rekultivacím vytěžených povrchových lomů na hnědé uhlí. Výhodou navrženého postupu by bylo zlepšení hospodaření s vlhkostí v takto upraveném půdním pokryvu.

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. Staf, M.; Miklová, B.; Kyselová, V. The impact of variable carbonation and decarbonation conditions on the CO₂ sorption capacity of CaO-based sorbents. *Chemical Papers* 2019, 73 (12), 3031–3042.
2. Miklová, B.; Staf, M.; Kyselová, V. Influence of ash composition on high temperature CO₂ sorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2019, 7 (2), 103017.
3. Staf, M.; Miklová, B. Mezinárodní výzkum aplikace popílků pro sorpci CO₂. *Paliva* 2018, 10 (4), 113–121.
4. Miklová, B.; Staf, M. Záchyt CO₂ hydrotermálně alterovanými popílků. *Paliva* 2019, 11 (3), 71–77.
5. Franus, W.; Wdowin, M.; Franus, M. Synthesis and characterization of zeolites prepared from industrial fly ash. *Environmental Monitoring and Assessment* 2014, 186, 5721–5729.

6. Abrasives Market. Abrasives Market by Raw material (Natural & Synthetic), Product type (Coated, Bonded, and Super), End-use Industry (Automotive, Machinery, Aerospace, Metal fabrication, Electrical & electronics equipment, Others), and Region - Global Forecast to 2025. <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/abrasives-market-16531756.html> (accessed May 11, 2020).
7. Ahmadi, B.; Shekarchi, M. Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material. *Cement & Concrete Composites* 2010, 32, 134–141.
8. Djaeni, M.; Bartels, P.; Sanders, J.; van Straten, G.; van Boxtel, A., J., B. Process Integration for Food Drying with Air Dehumidified by Zeolites. *Drying Technology* 2007, 25 (1), 225–239.
9. Jensen, N., K.; Rufford, T., E.; Watson, G.; Zhang, D., K.; Chan, K., I.; May, E., F. Screening Zeolites for Gas Separation Applications Involving Methane, Nitrogen, and Carbon Dioxide. *Journal of Chemical & Engineering Data* 2012, 57 (1), 106–113.
10. Erdem, E.; Karapinar, N., A.; Donat, R. The Removal of Heavy Metal Cations by Natural Zeolites. *Journal of colloid and interface science* 2004, 280 (2), 309–314.
11. Weitkamp, J. Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics* 2000, 131 (1–2), 175–188.
12. Faghihian, H.; Moayed, M.; Firooz, A.; Iravani, M. Evaluation of a new magnetic zeolite composite for removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Comptes rendus chimie* 2014, 17 (2), 108–117.
13. Zeopol s.r.o. Aplikace pro zemědělství. <http://zeolity.cz/zeoone/index.php/zeolity/aplikace-pro-zemedelstvi> (accessed May 11, 2020).
14. Nakhli, S., A., A.; Delkash, M.; Bakhshayesh, B., E.; Kazemian, H. Application of Zeolites for Sustainable Agriculture: a Review on Water and Nutrient Retention. *Water Air and Soil Pollution* 2017, 228 (12), 464–498.
15. Almutairi, A.; Weatherley, L., R. Intensification of ammonia removal from waste water in biologically active zeolitic ion exchange columns. *Journal of Environmental Management* 2015, 160 (1), 128–138.
16. Montalvo, S.; Huiliñir, C.; Borja, R.; Sánchez, E.; Herrmann, C. Application of zeolites for biological treatment processes of solid wastes and wastewaters – A review. *Bioresource Technology* 2020, 301, 122808.
17. Hejhálek, J. Lom Bílina a jeho těžební technika. <https://www.stavebni-technika.cz/clanky/lom-bilina-a-jeho-tezebni-technika> (accessed May 03, 2020).
18. Vrba, T. Úprava územně ekologického limitu na dole Bílina. *Hornické listy* 2015, 4, 4–7.
19. R-PRINCIP Most, s.r.o. Souhrnný plán sanace a rekultivace území dotčeného těžbou Dolů Nástup Tušimice, aktualizace. Most 2013.
20. Fialová, R. V lomu ČSA u Mostu pokračuje útlum těžby, přeměnění se v jezero. <https://ekolist.cz/cz/zpravodajstvi/zpravy/v-lomu-csa-u-mostu-pokracuje-utlum-tezby-premeni-se-v-jezero> (accessed May 03, 2020).
21. Environmentální a ekologické služby s.r.o. Dokumentace záměru stavby v rozsahu přílohy č. 4 zákona č.100/2001 Sb. o posuzování vlivů na životní prostředí: Pokračování hornické činnosti – I. etapa Doly Bílina 2019 - 2035.
22. Štýs, S. Rekultivace území postižených těžbou nerostných surovin, 1st ed.; SNTL: Praha, 1981.
23. van 't Hoff, J.; van der Kolff, A., N. *Hydraulic Fill Manual*, 1 st ed.; CRC Press/Balkema Taylor & Francis Group: Croydon, 2012.
24. ČSN EN 12457-4: Charakterizace odpadů – Vyluhování – Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů – Část 4: Jednostupňová vsádková zkouška při poměru kapalné a pevné fáze 10 l/kg pro materiály se zrnitostí menší než 10 mm (bez zmenšené velikosti částic, nebo s ním).
25. ČSN 757346: Jakost vod – Stanovení rozpuštěných látek.
26. ČSN EN ISO 10304-1: Jakost vod - Stanovení rozpuštěných aniontů metodou kapalinové chromatografie iontů - Část 1: Stanovení bromidů, chloridů, fluoridů, dusičnanů, dusitanů, fosforečnanů a síranů.
27. ČSN EN ISO 5961: Jakost vod. Stanovení kadmia atomovou absorpční spektrometrií.
28. ČSN EN 1233: Jakost vod – Stanovení chromu – Metody atomové absorpční spektrometrie.
29. TNV 75 7408: Jakost vod – Stanovení barya metodami atomové absorpční spektrometrie.
30. ČSN ISO 8288: Jakost vod – Stanovení kobaltu, niklu, mědi, zinku, kadmia a olova – Metody plamenové atomové absorpční spektrometrie.
31. ČSN P ISO/TS 17379-2: Kvalita vod – Stanovení selenu – Část 2: Metoda atomové absorpční spektrometrie s generováním hydridů (HG-AAS).
32. ČSN ISO 17378-2: Kvalita vod – Stanovení arsenu a antimonu – Část 2: Metoda atomové absorpční spektrometrie s generováním hydridů (HG-AAS).
33. ČSN 75 7440: Jakost vod – Stanovení celkové rtuti termickým rozkladem, amalgamací a atomovou absorpční spektrometrií.
34. ČSN ISO 10523: Jakost vod. Stanovení pH.

Summary

Secondary utilization of the spent fly ashes-derived sorbents

Marek Staf, Barbora Miklová, Zuzana Strolená,
Lukáš Anděl

In the years 2017-20, the research on the use of fly ashes and bottom ashes from power plants for the preparation of adsorbents for carbon dioxide capture from flue gases was carried out at the involved institutes. As part of the research, adsorbents were prepared by alkali fusion and hydrothermal processes. The obtained products were

subjected to cyclic adsorption and desorption tests simulating their industrial use. One of the partial tasks was to evaluate how the worn adsorbents can be subsequently utilized.

In the study presented here, the materials collected after the adsorption testing were subjected to several procedures, which aim was to verify the applicability of these materials as substrates for the reclamation of excavated brown coal and lignite quarries. The basic property assessed was the ability to retain humidity and thus contribute to the water balance in the reclaimed landscape. A hydration test followed by slow drying of the sample in a thermogravimetric analyzer was proposed for this purpose.

With regard to the raw materials from which the adsorbents were prepared, attention was also paid to the risk of undesired leaching of toxic substances.

The last measured parameter was the course of CO₂ desorption from the pores of the used adsorbent. It answers the question of whether the adsorbent is usable for terrain reclamations in the state after the last adsorption (i.e. CO₂ saturated), or whether it requires thermal desorption as the final step.

Based on the results of hydration tests of the spent adsorbents, it can be concluded that they could be applied in the reclamation of closed lignite quarries, and these materials would allow a more sophisticated application than just as a stabilizer.

In the tested samples, the high retention of water and its slow release was confirmed by the TGA method, which (in the case of the mentioned use) could improve the management of soil humidity and its distribution to woody plants used in the biotechnical reclamation phase. Another, but as yet unproven, possibility is to use the porous structure of the materials as a suitable substrate for colonization by nitrifying bacteria. These bacteria would subsequently improve the self-cleaning ability of the water tank created in the case of the hydraulic reclamation method.

Due to the results of measurements of carbon dioxide desorption from saturated adsorbents, it is necessary to recommend that thermal desorption should be included in their preparation before the use in reclamation.

Tests of toxic elements leaching have not identified any potential risk from their mobilization into groundwater or surface water.