

PŮVODNÍ A METODICKÉ PRÁCE

SYSTÉM PRO MĚŘENÍ ADSORPCE CO₂ NA POPÍLCÍCH

BARBORA MIKLOVÁ, MAREK STAF, ONDŘEJ HLAVÁČEK a VERONIKA KYSELOVÁ

Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, Fakulta technologie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
Barbora.miklova@vscht.cz

Došlo 23.8.19, přijato 20.12.19.

Klíčová slova: adsorpce, popílek, chemická modifikace, oxid uhličitý, kapacita

Úvod

Vzhledem ke zvyšujícímu se tlaku na vývoj sorbentů pro záchyt CO₂ je nezbytné mít k dispozici též zařízení umožňující operativně měřit sorpční vlastnosti, a to ideálně na více vzorcích současně. Příklad použití takové aparatury při hodnocení adsorbentů syntetizovaných z popílků je popsán v tomto příspěvku.

Popílků jsou vedlejším produktem energetických procesů, které se v dnešní době využívají především k terénním rekultivacím a sanacím. Z celkové produkce se ovšem v dalších průmyslových odvětvích recykluje jen cca 20 % elektrárenských popílků.

Nicméně anorganické sloučeniny, z nichž jsou popílků převážně tvořeny, poskytují možnost syntetizovat relativně širokou škálu porézních materiálů se strukturou zeolitů a případně též mesoporézní siliku^{1–4}.

Syntézu zeolitů z elektrárenských popílků lze realizovat několika metodami. Nejčastěji odborné publikace uvádějí dva postupy přípravy, a to tzv. hydrotermální a tavíci metodu. Prvním krokem výroby je zpravidla reakce suroviny se silnou alkálií jako NaOH nebo KOH. Hydrotermální metoda spočívá v přípravě suspenze zásady s popílkem v určitém poměru a míchání této směsi v rozmezí od 3 do 48 hodin při teplotě mezi 60–200 °C. Poté se ze směsi odfiltruje matečný roztok a filtrační koláč je promýván destilovanou vodou do poklesu pH na úroveň 10–11. Syntéza je završena vysušením produktu při teplotách výrazně nepřevyšujících 100 °C. V závislosti na podmínkách a složení surového popílku se publikované obsahy zeolitů v produktu pohybují zhruba od 20 do 65 % (cit.^{5,6}).

Druhý postup (tavíci) spočívá v přípravě taveniny popílku s hydroxidem ve variabilním poměru za vysokých teplot (450–650 °C) působících na směs v časovém rozme-

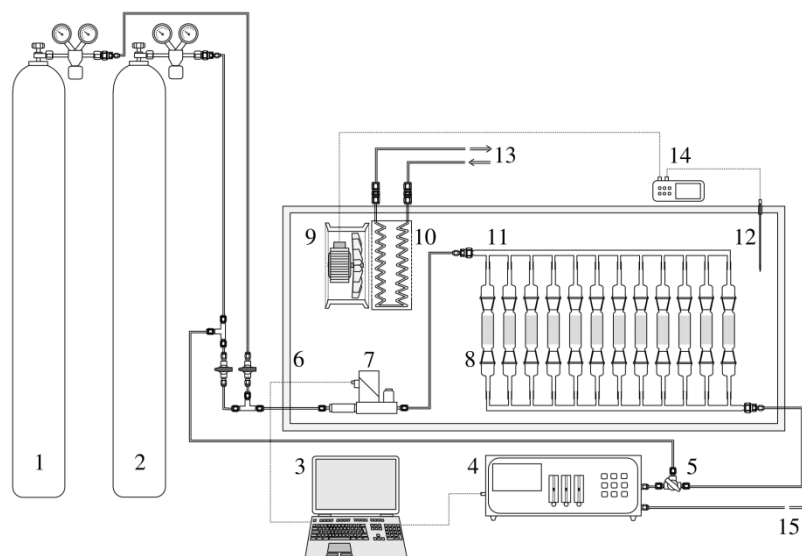
zí 1–4 h. Poté je suspenze vzniklé taveniny a destilované vody míchána v řádu hodin za laboratorní teploty, kdy dochází k tvorbě sekundárních fází. Následuje zahřívání suspenze bez míchání, přičemž dostupné prameny uvádějí velmi široký interval teplot (80–180 °C) i časů (2–24 h). Proces pokračuje posloupností stejných kroků jako v případě první metody, tedy filtrací, promytím destilovanou vodou a sušením do konstantní hmotnosti. Výsledné složení produktů z obou metod je možné ovlivňovat několika parametry: teplotou a časem krystalizace a tavení, poměrem mezi alkalickým činidlem a popílkem a volbou vstupní suroviny^{7,8}.

Spolu s vývojem metod přípravy se zkoumají i možné směry praktického použití takto připravených sorbentů. Publikované studie se často zaměřují na odstraňování těžkých kovů ze znečištěných odpadních vod. Například Feng⁸ i jiní syntetizovali zeolit 4A, který byl následně použit pro odstranění stroncia a cesia z kontaminovaných vod s účinností separace až 100 %. Popsaný princip separace spočíval v iontové výměně Na⁺ za kationty těžkých kovů^{8–10}. Další aplikace popílků, které byly chemicky převedeny na zeolity, může být v nahrazení komerčně vyráběných molekulových sit při odlučování nežádoucích složek (CO₂, SO₂ nebo NH₃) z plynných směsí^{7,11}. Srinivasan a Grutzeck se ve své studii zaměřovali výlučně na sorpci SO₂ pomocí zeolitů generovaných z popílků. Při testech dosahovali hodnot 6–7 mg SO₂ zachyceného na gram sorbentu¹². V současné době je však s ohledem na klimatické změny více než na SO₂ kladen důraz na skleníkové plyny. Při separaci CO₂ z odpadních plynů pomocí popílků konvertovaných na zeolity dochází k fyzikální adsorpci, přičemž sorpční kapacita klesá u permanentních plynů v pořadí CO₂ > N₂ > CH₄ > H₂. Selektivita takto připravených zeolitů vůči CO₂ se snižuje v přítomnosti dalších plynů s teplotou nad 30 °C. I přes tato zjištění vykazují sorbenty z popílků slibné výsledky pro separaci CO₂ a je uvažováno i jejich použití v PSA systémech (Pressure Swing Adsorption). Z dalších výzkumů rovněž vyplývá, že pro čištění odpadních plynů jsou nejzajímavější zeolity 4A, X a Na-chabazit. U prvních dvou jmenovaných se v literatuře zmiňuje, že při chemické modifikaci popílků vznikají ve zvýšené míře, pokud surovina obsahuje vysoký hmotnostní zlomek Si (cit.^{7,13–15}).

Experimentální část

Používané přístroje a zařízení

Základním parametrem, determinujícím použitelnost materiálu jako sorbentu pro CO₂, je hodnota adsorpční kapacity za definované teploty a tlaku adsorptivu. K jejímu stanovování byla zkonstruována laboratorní aparatura, jejíž schéma je na obr. 1. Zařízení umožňuje měřit paralel-



Obr. 1. **Schéma laboratorní 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/regulátor, 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

ne až 12 vzorků za stejných podmínek při atmosférickém tlaku. Baterie adsorbérů je umístěna v boxu vybaveném rekuperačním ohřevem/chlazením prostřednictvím cirkulující teplosměnné kapaliny temperované termostatem Julabo F 34 (výrobce JULABO GmbH, SRN). Rozsah experimentálních teplot je 10–40 °C. Průtok pracovního plynu je regulován a zaznamenáván termickým hmotnostním průtokoměrem Bronkhorst EL-FLOW Prestige (výrobce Bronkhorst High-Tech B.V., Nizozemsko). Plyn vstupuje přes distributor toku na hlavu adsorbérů a po průchodu vzorky sorbentů je přes společný kolektor odváděn z klimatizovaného boxu do IR analyzátoru Horiba PG-250 (výrobce HORIBA, Ltd., Japonsko). Kalibrace se provádí přepnutím trojcestného kohoutu (viz obr. 1) a zavedením plynné směsi z tlakové láhve bypassem přímo do analyzátoru. Rozvod plynu je realizován kapilárami z nerezové oceli 316L (výrobce Swagelok, USA) o vnitřním průměru 4,0 mm. Adsorbéry o objemu 15 ml a distributor plynu jsou zhotoveny ze skla. Propojení ocelových kapilár, distributoru plynu a adsorbérů jsou flexibilní, přičemž materiálem je PTFE (polytetrafluorethylen).

Kromě kapacit je pro posouzení průmyslové využitelnosti materiálu nezbytné stanovit jeho další fyzikálně-chemické charakteristiky. Stanovení BET povrchu a texturní analýzy byly zajištěny pomocí automatického analyzátoru Coulter SA 3100 (výrobce Beckman Coulter, Inc., USA), pracujícího na principu adsorpce a desorpce par dusíku při teplotě jeho varu za normálního tlaku. Semikvantitativní stanovení prvkového složení vzorků bylo realizováno na rentgenovém fluorescenčním spektrometru (XRF) ARL 9400 XP+ (výrobce Thermo Fisher Scientific, USA). Údaje poskytnuté touto metodou byly doplněny o mineralogický rozbor, provedený s použitím rentgenové

difraktometrie (XRD) na přístroji X'Pert PRO (výrobce PANanalytical, Nizozemsko).

Pracovní postup

Použití metody stanovení adsorpční kapacity za dynamických podmínek je demonstrováno na čtyřech vzorcích elektrárenských popílků. První dva, označené Z35-S a Z36-S, jsou neupravené úletové popílků ze spalování práškového hnědého uhlí energetického ve dvou různých elektrárenských blocích výkonu 200 MW a zachycené elektrostatickým odlučovačem. Druhé dva vzorky (Z35-M, Z36-M) reprezentují tytéž popílků, avšak podrobené chemické modifikaci. Modifikační proces byl založen na metodě publikované Ojhou a spol.¹⁶ a optimalizované na základě vlastního výzkumu. Proces zahrnoval tyto chronologicky navazující kroky: mísení suroviny s jemně rozetřeným NaOH, tavení směsi v muflové peci, mísení vychladlé taveniny s vodou, míchání suspenze za studena po dobu 24 h, zrání suspenze 6 h v klidu při 95 °C, opakované ředění a dekantace, vakuová filtrace s promýváním do pH 7 až 8 a konečné sušení při 105 °C. V rámci optimalizace přípravy byly testovány čtyři různé poměry navážek suroviny a NaOH (1:0,5, 1:1, 1:1,5 a 1:2) v kombinaci se čtyřmi různými teplotami tavení (350, 450, 550 a 650 °C). Na základě analýzy získaných produktů byly selektovány dva nejlepší a tyto byly pro sorpční testy připraveny ve větším množství.

Z každého surového i modifikovaného materiálu o hmotnosti nejméně 2 kg byly kvartací separovány vždy tři vzorky mající hmotnost 10 g. Vzorky byly poté umístěny do 12 zábrusových adsorbérů a mimo aparaturu podrobeny desorpci při 150 °C po dobu 12 h v prostředí vzdu-

chu. Dalšími kroky byla instalace adsorbérů do aparatury, zkouška plynotěsnosti systému a proplach dusíkem čistoty 4.0. Sorpční kapacity byly následně měřeny s použitím plynné směsi s molárním zlomkem 14 % CO₂ v dusíku simulující zcela odsířené suché spaliny. Měření probíhalo za atmosférického tlaku a s konstantním průtokem plynu na vstupu do aparatury 120 dm³ h⁻¹. Celkem byly kapacity stanovovány při čtyřech teplotách, a to 10, 20, 30 a 40 °C, reflektujících výše uvedený pracovní rozsah termostátovaného boxu. V průběhu měření probíhal kontinuální záznam koncentrací CO₂ na výstupu z aparatury s frekvencí odečtu 5 s.

Poté, co byla na všech adsorbérech dosažena rovnováha, zobrazil IR spektrometr koncentraci CO₂ shodnou se vstupem do aparatury. Adsorbéry byly poté hermeticky uzavřeny a zváženy na analytických vahách. Hodnota kapacity každého vzorku je dána hmotnostní diferencí. Před měřením kapacity při další ze zvolených teplot byly vzorky opět podrobeny výše zmíněné desorpci (150 °C na vzduchu po dobu 12 h).

Reprodukovatelnost byla ověřena jednak současným měřením trojic vzorků každého materiálu a jednak opakováním série měření s nově syntetizovanými vzorky.

Výsledky a diskuse

Chemické a fázové složení popílků, které byly použity jako výchozí surovina pro syntézu adsorbentů, je shrnuto v tab. I, která uvádí nejvýznamnější složky tvořící krystalickou strukturu materiálů doplněné o obsahy majoritních prvků.

Údaje uvedené v tab. I se dají interpretovat následujícím způsobem. Před chemickou modifikací nebyla u vzorků detegována přítomnost zeolitových a zeolitům podobných fází. Hlavní komponentou, jež byla identifikována ve vzorku Z35-S, byl albit, ale ve vzorku Z36-S byl naopak dominantní oxid křemičitý. Tomuto zjištění odpovídá

i vyšší poměr Si vůči Al. S absencí zeolitů v surovinách souvisejí i změřené velmi malé specifické povrchy (1,7, resp. 1,3 m² g⁻¹).

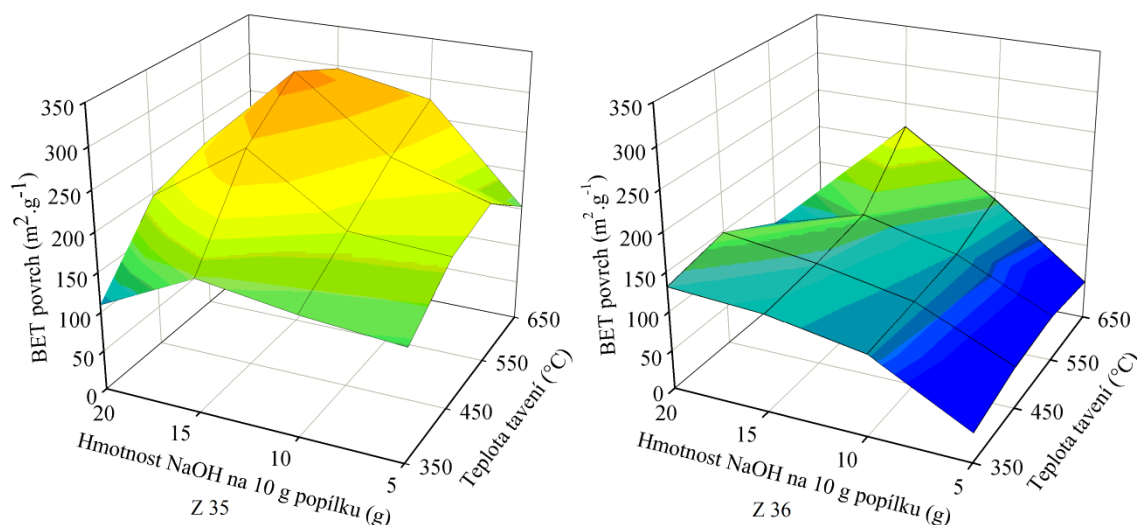
Jako základní kritérium úspěšnosti modifikačního procesu byla brána maximální hodnota specifického povrchu, determinovaná složením popílku a podmínkami modifikace. Závislost této veličiny na směšovací poměru s NaOH a na teplotě tavení je patrná z grafů na obr. 2.

Z grafů vyplývá, že největší specifický povrch 328 m² g⁻¹ byl dosažen u vzorku Z35, taveného s NaOH při 550 °C a poměru navážek 1:1,5. U popílku Z36 se nepodařilo takto vysoké hodnoty dosáhnout, nicméně maximální povrch 219 m² g⁻¹, dosažený při směšovacím poměru 1:1,5 při teplotě tavení 650 °C byl shledán uspokojivým pro sorpční testy. Hodnoty celkového objemu pórů v podstatě kopírovaly změny BET povrchu. Vzorky, které měly za daných modifikačních podmínek největší specifický povrch, vykazovaly i největší objem pórů. Z hlediska distribuce velikostí pórů lze konstatovat, že citované modifikační podmínky vedly k produktům s největším procentuálním zastoupením pórů o ekvivalentním průměru <6 nm. Po takto provedené modifikaci byl ve vzorku Z35-M zjištěn obsah foidu (tektosilikátu) typu sodalit 34 %. Ve vzorku Z36-M byl identifikován sodalit (13 %) a zeolit typu faujasit s obsahem 6 %.

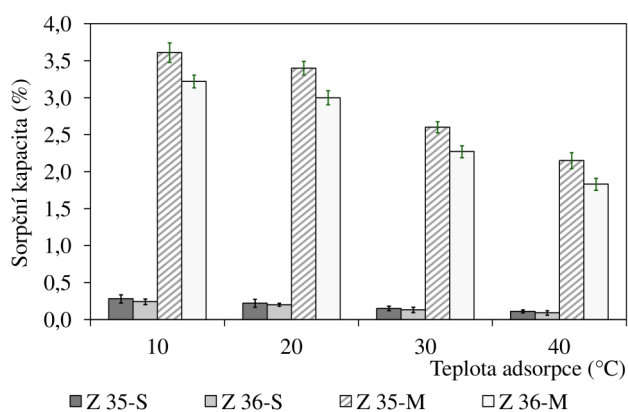
S použitím výše popsaného postupu a laboratorní aparatury byly stanoveny adsorpční kapacity vzorků, jejichž průměrné hodnoty vypočtené ze všech měření jsou zakresleny ve sloupcovém grafu na obr. 3. V grafu jsou zaznamenány rovněž chybové úsečky zobrazující směrodatnou odchylku šesti měření každé hodnoty kapacity. Hodnoty směrodatných odchylek kapacit zjištěných při všech dílčích měřeních se pohybovaly v rozmezí 0,02–0,13, z čehož vyplývá interval hodnot rozptylu 2,7–34,0 %. Vyšší hodnota v uvedeném intervalu je dána skutečností, že materiály před chemickou modifikací vykazovaly prakticky zanedbatelné sorpční kapacity.

Tabulka I
Složení surových popílků použitých pro přípravu adsorbentů

Dominantní fáze	Obsah [%]	
	Z35-S	Z36-S
SiO ₂ (křemen)	31,0	52,0
CaCO ₃ (vápenec)	6,0	2,0
CaSO ₄ (anhydrit)	6,0	3,0
(Ca, Na) ₂ (Al, Mg, Fe ²⁺)[(Al, Si)SiO ₇] (akermanit)	6,0	3,0
Na, Ca-živec (plagioklas)	41,0	29,0
Na, K-živec	0,0	7,0
K-živec	5,0	0,0
Hlavní prvky		
Al	5,4	3,8
Ca	6,1	4,2
Fe	1,6	0,8
Na	3,9	3,1
Si	30,9	36,5



Obr. 2. Specifické povrchy popílků modifikovaných za různých podmínek

Obr. 3. Adsorpční kapacity (hmotnost CO₂ vztažená na navážku vzorku)

Adsorpční kapacity nemodifikovaných vzorků dosahovaly při 10 °C u materiálu Z35-S nejvýše 0,28 g CO₂/100 g adsorbentu a u materiálu Z36-S jen 0,24 g/100 g. Popsaným modifikačním postupem se docílilo podstatného navýšení kapacity, která při 10 °C činila 3,6 g/100 g u vzorku Z35-M, resp. 3,2 g/100 g u vzorku Z36-M. V technické praxi více využitelné kapacity při 20 °C dosahovaly u stejných vzorků 3,4 a 3,0 g/100 g.

Závěr

Provedenými experimenty se podařilo ověřit, že chemickou modifikací vhodných elektrárenských popílků produkovaných v ČR lze připravit adsorbenty, poskytující při atmosférickém tlaku a teplotě 20 °C adsorpční kapacitu

pro záchyt CO₂ ze spalin až 3,40 g/100 g. Zároveň bylo ověřeno, že laboratorní aparatura pracující se systémem paralelně zapojených skleněných adsorbérů je vhodná k operativnímu stanovování této veličiny. Z provedených měření vyplývá, že větší obsah SiO₂ vůči Al₂O₃ v použitém surovém popílku vyžaduje navýšení teploty při tavicí fázi chemické modifikace. Možnosti dalšího zlepšování sorpčních vlastností produktů chemické modifikace popílků budou předmětem navazujícího výzkumu.

Práce vznikla z finanční podpory Interní grantové agentury VŠCHT Praha, číslo projektu A2_FT0P_2019_011.

LITERATURA

- Dindi A., Quang D. V., Vega L. F., Nashef E., Abu-Zahra M. R. M.: *J. CO₂ Util.* 29, 82 (2019).
- <http://www.cezep.cz/>, staženo 1. 7. 2019.
- <https://www.odpady-online.cz/produkce-popilku/>, staženo 1. 7. 2019.
- Zhang S., Ravi S., Lee Y. R., Ahn J. W., Ahn W. S.: *J. Ind. Eng. Chem.* 72, 241 (2019).
- Jha B., Singh D. N.: *Fly Ash Zeolites Innovations, Applications, and Directions*. Springer, Singapore 2016.
- Deng L., Xu Q., Wu H.: *Procedia Environ. Sci.* 31, 662 (2016).
- Querol X., Moreno N., Umana J. C., Alastuey A., Hernández E., López-Soler A., Plana F.: *Int. J. Coal Geol.* 50, 413 (2002).
- Feng W. a 10 spoluautorů: *J. Cleaner Prod.* 202, 390 (2018).
- Qiu Q., Jiang X., Lv G., Chen Z., Lu S., Ni M., Yan J., Deng X.: *Powder Technol.* 335, 156 (2018).

10. Oliviera J. A., Cunha F. A., Ruotolo L. A. M.: *J. Cleaner Prod.* 229, 956 (2019).
11. Younas M., Sohail M., Leong L. K., Bashir M. J. K., Sumathi S.: *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 13, 1839 (2016).
12. Srinivasan A., Grutzeck M. W.: *Environ. Sci. Technol.* 33, 1464 (1999).
13. Sangita K., Prasad B., Udayabhanu G.: *Asian J. Chem.* 28, 1435 (2016).
14. Zgureva D.: *Coal Combustion and Gasification Products* 8, 54 (2016).
15. Liu L., Singh R., Xiao P., Webley P. A., Zhai Y.: *Adsorption* 17, 795 (2011).
16. Ojha K., Pradhan N. C., Samanta A. N.: *Bull. Mater. Sci.* 27, 555 (2004).

B. Miklová, M. Staf, O. Hlaváček, and V. Kyselová
(*Department of Gaseous and Solid Fuels and Air Protection, Faculty of Environmental Technology, University of Chemistry and Technology, Prague*): **System for Measurement CO₂ Adsorption on the Fly Ashes**

Adsorption capacity at a defined temperature and pressure of the adsorptive is a key parameter determining

applicability of the material for carbon dioxide capture. A laboratory apparatus allowing measurement of up to 12 samples in parallel under the same conditions was designed for this purpose. The adsorbers are installed in a thermally insulated box equipped with recuperation heating/cooling allowing measurements in the temperature range of 10–40 °C. The gas flow is controlled and recorded using the thermal mass flowmeter/controller Bronkhorst EL-FLOW Prestige. Achieving the equilibrium CO₂ concentration between gaseous and solid phase is detected by the IR analyzer Horiba PG-250. Four materials were subjected to the sorption capacity measurements using the gas mixture of 14 molar % CO₂ in nitrogen: two fly ashes from coal-fired power plants and two adsorbents synthesized from the same fly ashes. The synthesis was based on melting with NaOH followed by a hydrothermal treatment of the intermediate. The optimal conditions of the synthesis were evaluated primarily on the basis of the specific surface of the products. The sample with higher percentage of albite (41 wt. %) melted at 550 °C with NaOH using weight ratio 1:1.5 exhibited the highest sorption capacity of 3.6 g/100 g at 10 °C.

Keywords: adsorption, fly ash, chemical modification, carbon dioxide, capacity