

Využití popílků a modifikovaných přírodních zeolitů za cílem snížení emisí Hg ve spalinách

Pavel Kůs¹, Jaroslav Kotowski¹, Martin Skala¹, David Koloušek², Karel Cíahotný², Veronika Kyselová², Pavel Kobulej³, Roman Šnop⁴, Světlana Kozlová⁵

¹Centrum výzkumu Řež, Husinec Řež, pavel.kus@cvrez.cz

²VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

³Zeocem a.s.

⁴ČEZ energetické produkty s.r.o

⁵ÚJV Řež a.s.

Souhrn

Cílem představovaného projektu je vývoj sorbentů určených ke snižování emisí rtuti především z velkých tepelných zdrojů, kterých se týká novela dokumentu BREF* upravující jejich emisní limity. Projekt je zaměřen na zefektivnění odstranění rtuti ze spalin pomocí sorpce na pevný sorpční materiál. V rámci projektu byly syntetizovány zeolitické materiály či modifikovány přírodně se vyskytující zeolity. Syntetické materiály byly připraveny z elektrárenských popílků jak ze složišť, tak přímo z elektráren. Připravené vzorky sorbentů byly dále testovány (sorpční kapacita vůči rtuti, chemické složení, materiálová charakterizace, morfologie). Na základě výsledků testů byly rozebírán vliv složení na účinnost sorpce rtuti a následně upravován proces syntézy. V rámci tohoto příspěvku jsou prezentovány výsledky syntéz, poznatky a data ze sorpčních a materiálových testů za první rok běhu projektu.

The objective of the presented project is the development of sorbents designed to reduce mercury emission, especially from large combustion plants (LCP), which are covered by the amendment to the BREF * document governing LCP's emission limits. The project is aimed at enhancing the removal of mercury from flue-gases through sorption on a solid sorption material. Within the project, zeolitic materials or the modification of naturally occurring zeolites have been synthesized. Synthetic materials were prepared from various types of fly ash (fly ash disposal sites and fly ash directly from the power plants). Prepared samples of sorbents were further tested (mercury sorption capacity, chemical composition, material characterization, morphology). Based on the results of the tests, the effect of the composition on the mercury sorption efficiency was analysed and the synthesis process was subsequently modified. This paper presents the results of the synthesis, knowledge and data from the sorption and material tests for the first year of the project.

**Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants. control)*

Poděkování: Tento příspěvek vznikl na základě podpory projektu TAČR – TH03030335.

Klíčová slova:

Úvod

Cílem představovaného projektu je vývoj sorbentů určených ke snižování emisí rtuti především z velkých tepelných zdrojů, kterých se týká novela dokumentu BREF upravující jejich emisní limity. Projekt je zaměřen na zefektivnění odstranění rtuti ze spalin pomocí sorpce na pevný sorpční materiál. Sorpčním materiálem zkoumaným v projektu je anorganický sorbent na bázi zeolitu. V rámci projektu jsou syntetizovány zeolitické materiály či modifikovány přírodně se vyskytující zeolity. Tyto anorganické sorbenty by mohly být aplikovány jako alternativa k sorpci rtuti na aktivní uhlí, která je již vyzkoušená v provozním měřítku. Vzhled k vyšší tepelné stabilitě nabízí anorganické sorbenty oproti aktivnímu uhlí širší spektrum použití s ohledem na teplotu a podmínky v místě aplikace. Cílem projektu je posoudit

uplatnitelnost sorpce na anorganický sorbent jako alternativu k aktivnímu uhlí a vyvinout vzorek takového sorbentu, který bude jak po technologické, tak ekonomické stránce konkurence schopný.

Cestou k nalezení takového sorbentu je využití elektrárenského popílku jako výchozího materiálu pro syntézu anorganických sorbentů. Elektrárenský popílek je hojně dostupný přímo na elektrárnách či na složištích popílku, a proto je vhodnou a levnou výchozí surovinou. Pro zajištění komplexního řešení problematiky vývoje vhodného sorbentu a přenosu technologie do průmyslové praxe spolu v rámci tohoto projektu spolupracují, jak subjekty z oblasti výzkumu a vývoje: Centrum výzkumu Řež a Vysoká škola chemicko-technologická, inženýringu: Ústav jaderného výzkumu a, tak průmysloví partneři ČEZ Energetické produkty, Zeocem a Av Eko-color. Díky této spolupráci projekt pokrývá celý vývojový cyklus nového produktu od výběru vhodné suroviny (mapování vlastností elektrárenských popílků), přes syntézu a ověření funkčnosti, po poloprovozní výrobu sorbentu, jeho vyhodnocení důsledků jeho aplikace v technologii velkých spalovacích zdrojů.

Projekt přispívá k snížení dopadu lidské činnosti na životní prostředí a cílí na udržení české energetické suverenity a ekonomické konkurence schopnosti v evropském kontextu.

Experimentální část

Syntéza zeolitů

Vzorky zeolitu byly připraveny třemi různými způsoby (syntéza za zvýšeného tlaku, syntéza při atmosférickém tlaku a metoda kombinující obě metody). První metoda je výroba za zvýšeného tlaku, kde byl autokláv použit jako reakční nádoba. Směs popílku a roztoku NaOH byla připravena v autoklávu a následně byla vystavena zvýšené teplotě.

Druhá metoda využívá syntézu v otevřeném systému, kdy byla jako reakční nádoba použita plastová dóza. Při této metodě bylo provedeno více kroků oproti syntéze první. Připravená reakční směs byla vystavena (v některých případech opakovaně) zvýšené teplotě v sušárně a následně schlazena na teplotu místnosti. V prvním kroku byla reakční směs smíchána v plastové nádobě. Období zvýšené a pokojové teploty se střídalo s různou dobou trvání (v závislosti na parametrech syntézy – v rozpětí až týdenních časových úseků).

Třetí metodou syntézy zeolitu je kombinace předchozích dvou metod. Reakční směs byla připravena v plastové dóze. Směs byla následně ponechána zrát při pokojové teplotě v závislosti na nastavení parametrů syntézy (dle dostupné literatury může již v průběhu studené fáze docházet ke tvorbě zeolitových jader). Po uzrání byla reakční směs uzavřena do autoklávu a vystavena zvýšené teplotě a tlaku po dobu 24 hodin. Poté byl získán výsledný produkt.



Obr. 1 Vlevo: tlakové nádoby – autoklávy, vpravo: plastová dóza.

Reakční podmínky – sledování vlivu reakčních podmínek

Pro syntézu zeolitů tlakovou metodou (metodou za zvýšeného tlaku) bylo použito autoklávu o objemu 100 ml, tlak v autoklávu byl cca 0,3 MPa. Plastové dózy o objemu 360 ml a 2500 ml byly použity pro syntézu zeolitů v otevřeném systému.

Horká fáze: Reakční nádoba je umístěna do pece, kde byla nastavena teplota 130 ° C nebo 95 ° C. Reakční doba se liší podle zvolených parametrů reakce; autokláv – 3-120 hodin; otevřený systém v rozmezí 1–32 hodin (každou sudou hodinu).

Studená fáze: Reakční nádoba se ponechá při pokojové teplotě (cca 23 ° C).

Po syntézu byly vzorky zeolitu promyty zředěnou kyselinou chlorovodíkovou (0,36% hmotnostních) a destilovanou vodou.

Tab. 1 Reakční podmínky

Metoda	Studená fáze			Horká fáze		
	Tlak	Teplota	Reakční čas	Tlak	Teplota	Reakční čas
-	kPa	°C	h	kPa	°C	h
Tlaková	-	-	.	300	130	6-120
Otevřená	101	23	24-672	101	95	6-24
Otevřená	101	23	24-672	101	130	2-32
Kombinovaná	101	23	216-672	300	130	8-11

Sorpční testy

Pro prvotní přiblížení byla určena sorpční kapacita vzorků vůči rtuti pomocí vsádkových experimentů v plynné statické atmosféře podle následujícího postupu:

Vzorek sorbentu je ve formě prášku navážen do váženek. Pokud je zrnitost vzorku příliš hrubá (určeno vizuálně) je vzorek rozmělněn v třecí misce na jemnější zrnitost (určeno vizuálně).

Pro eliminaci dalších sorbujících se složek (např. H₂O a CO₂) jsou připravovány dva typy atmosfér: testovací (obsahující rtuť) a „blank“ (bez rtuti). Testovací atmosféra je připravena tak, že je na dno exsikátoru nalita rtuť v dostatečném přebytku, aby i po jejím částečném odpaření v uzavřeném exsikátoru pořád zůstala její část v kapalně formě, což zajistí konstantní koncentraci rtuti v testovací atmosféře po celou dobu experimentu. Po nalití rtuti je do exsikátoru vložena perforovaná přepážka, na kterou jsou umístěny otevřené váženky s vzorky sorbentů. Poté je exsikátor uzavřen a vložen do temperovaného boxu s konstantní teplotou 25°C. Složení testovací atmosféry tak odpovídá složení vzduchu v laboratoři v době uzavření exsikátoru obohacenému o páry rtuti s tenzí určenou teplotou v temperovaném boxu (25°C). Příprava „blank“ atmosféry je analogická prvnímu postupu, avšak s tím rozdílem, že do exsikátoru není vložena rtuť. Složení „blank“ atmosféry tak odpovídá složení vzduchu v laboratoři v době uzavření exsikátoru.

Tab. 2 Parametry atmosféry v laboratoři a během experimentu

Parametr	Jednotka	Laboratoř	Testovací atmosféra	Blank atmosféra
teplota	°C	22,9	25,0	25,0
tlak	Pa	101 325	101 325	101 325
Hg	ppm	0	18	0
CO ₂	ppm	403*	403	403
H ₂ O	ppm	5 855**	5 855	5 855
N ₂	% hm.	76,225	76,224	76,225
O ₂	% hm.	23,149	23,148	23,149

*403,3 ppm světový průměr z roku 2016 dle WMO

** dle relativní vlhkosti vzduchu 34,2 % při 22,9 °C

Aparatura pro statický sorpční experiment se skládá z exsikátoru vloženého do temperovaného boxu a otevřených váženek, v kterých jsou v exsikátoru umístěny jednotlivé vzorky.

Do váženek (20 ml) o známé hmotnosti je naváženo známé množství (cca 1 g) vzorku. Váženky se vzorky (5 kusů) jsou umístěny do exsikátorů (jedna sada vzorků do exsikátoru s testovací atmosférou a druhá kontrolní sada do exsikátoru s „blank“ atmosférou. Oba exsikátory jsou poté umístěny do temperovaného boxu s nastavenou experimentální teplotou (25 °C). Během experimentu jsou oba exsikátory vyjímány a je zjišťován přírůstek hmotnosti jednotlivých vzorků. Interval vážení je pravidelných týdenních intervalech. Měření je ukončeno při dosažení saturace všech vzorků, tj. při dosažení konstantní hmotnosti jednotlivých vzorků.

Po ukončení experimentu jsou zjištěny celkové přírůstky hmotnosti jednotlivých vzorků a vzorky sorbentů jsou v uzavřených váženkách přepraveny na analýzu XRF za účelem stanovení množství nasorbované rtuti. Pro XRF analýzu bylo použito spektrometru ARL 9400 XP.

Určení měrné sorpční kapacity z analýzy XRF (X-ray fluorescence – rentgenová fluorescence):

$$A^{Hg} = w_1^{Hg} - w_0^{Hg}$$

w_0^{Hg} – počáteční hmotnostní zlomek rtuti ve vzorku v testovací atmosféře

w_1^{Hg} – konečný hmotnostní zlomek rtuti ve vzorku v testovací atmosféře



Obr. 2 Umístění vzorků do exsikátoru (vlevo), exsikátory umístěné v temperovaném boxu (vpravo)

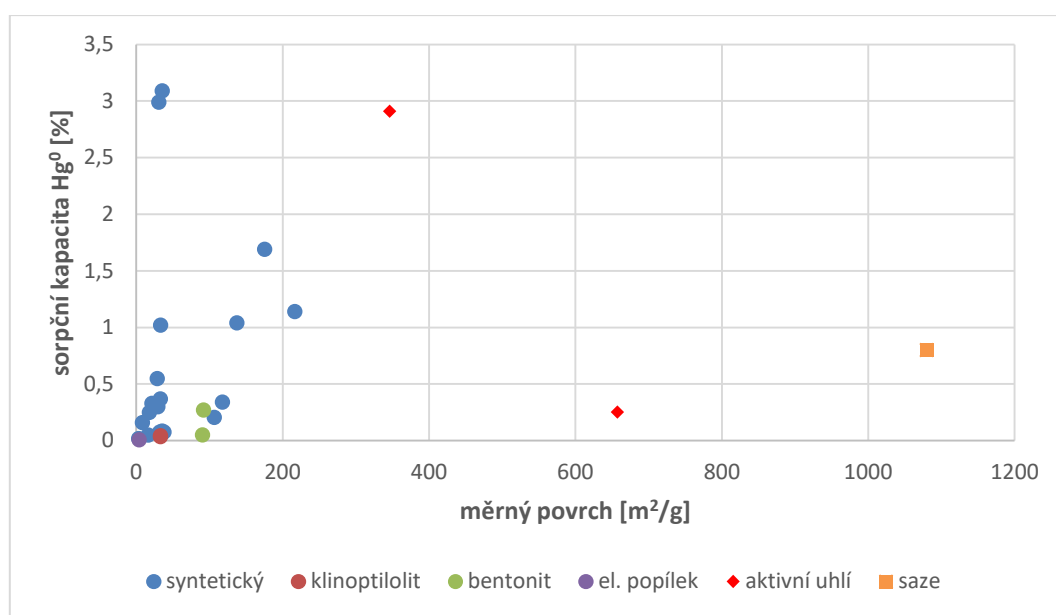
Chemická a materiálová charakterizace

Za účelem charakterizace vzorků byly sledovány: velikost měrného povrchu, distribuce velikostí pórů, obsah vody ve vzorku, prvkové složení, morfologie a podíl jednotlivých zeolitických fází vzorku. Měření BET-povrchu a distribuce velikostí pórů vzorků adsorbentů bylo provedeno na přístroji COULTER SA 3100. Odplynění vzorků bylo provedeno zahříváním na 150 °C za vysokého vakua po dobu 4 hodin. Distribuce velikostí pórů byla vypočtena podle rovnice Barret-Joyner-Haleenda s využitím Kelvinovy

rovnice. Pro stanovení vody ve vzorcích byla použita norma ČSN 44 1377 (105–110 °C). XRF analýzy byly provedeny na spektrometru ARL 9400 XP pro stanovení elementárního složení jednotlivých vzorků v původním stavu a po jejich expozici párami rtuti. Morfologie a složení vzorků byly analyzovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) a energiově disperzní spektroskopie (EDS) na zařízení LYRA3 od Tescanu za použití urychlovacího napětí 10 kV. Na vzorky před skenováním byla nanášena vodivá cca 15 nm tenká vrstva uhlíku v uhlíkové napařovačce Q150T E.

Výsledky

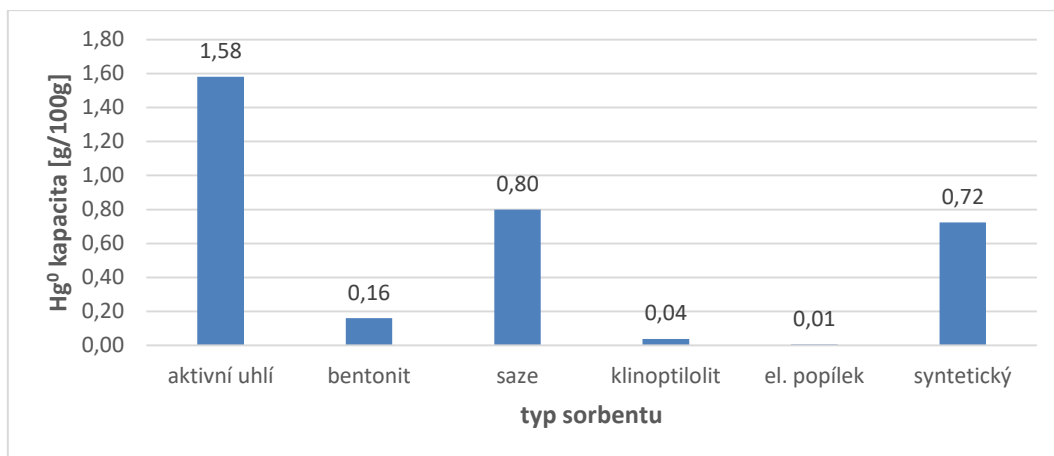
V dosavadní práci bylo plně charakterizováno a otestováno 27 vzorků sorpčních materiálů, které je možné rozdělit do následujících kategorií: syntetický sorbent, přírodní klinoptilolit, bentonit a elektrárenský popílek. Dále byly jako referenční materiál byly testovány aktivní uhlí a saze. Naměřená data ze sorpčních experimentů a z charakterizace materiálů jsou uvedena níže na Obr. 3 a v Tab. 3. Porovnání skupiny sorbentů v daných parametrech je uvedeno na grafech Obr. 4-Obr. 7.



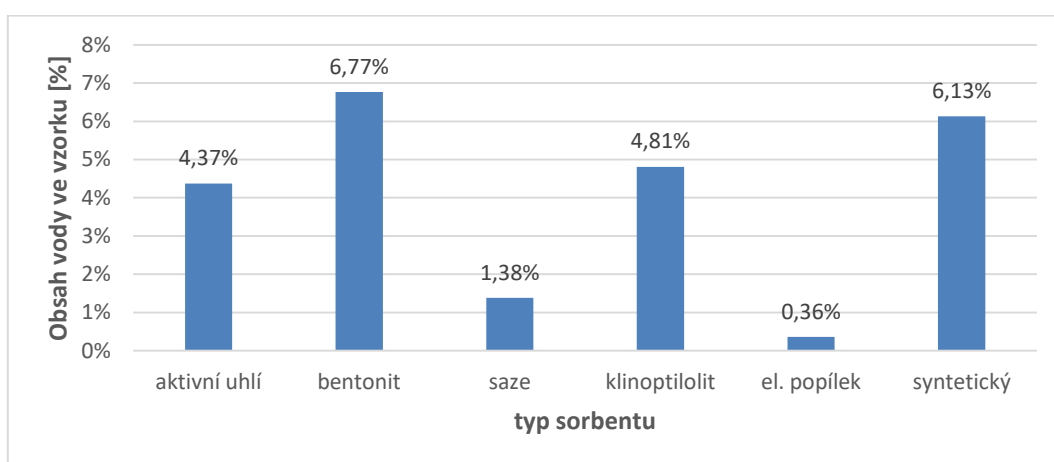
Obr. 3 Naměřená data pro sorbenty syntetizované v rámci projektu v porovnání s komerčními sorpčními materiály a elektrárenským popínkem

Tab. 3 Naměřená data pro jednotlivé skupiny sorbentů

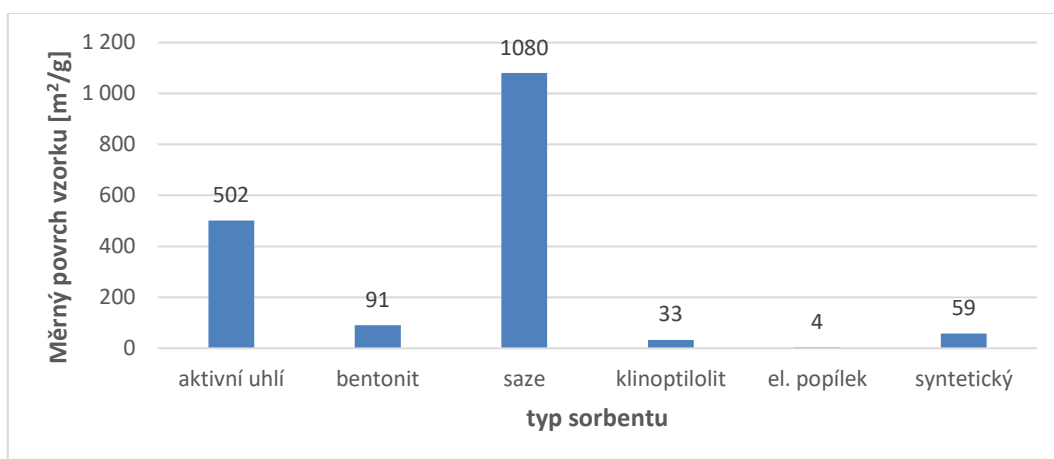
Typ	Kapacita Hg ⁰			Obsah vody ve vzorku			BET			Celkový objem pórů		
	průměr	min	max	průměr	min	max	průměr	min	max	průměr	min	max
-	g/100g			%			m ² /g			ml/g		
aktivní uhlí	1,58	0,252	2,91	4,4%	4,1%	4,6%	502	346	657	0,47	0,44	0,51
saze	0,80	0,80	0,80	1,4%	1,4%	1,4%	1080	1080	1080	2,48	2,48	2,48
bentonit	0,16	0,05	0,27	6,8%	4,9%	8,6%	91	90	92	0,13	0,12	0,14
klinoptilolit	0,04	0,035	0,043	4,8%	4,7%	4,9%	33	33	33	0,13	0,11	0,16
el. popílek	0,01	0,01	0,01	0,4%	0,4%	0,4%	4	4	4	0,02	0,02	0,02
syntetický	0,72	0,018	3,09	6,1%	1,7%	10,8%	59	3	217	0,11	0,01	0,26



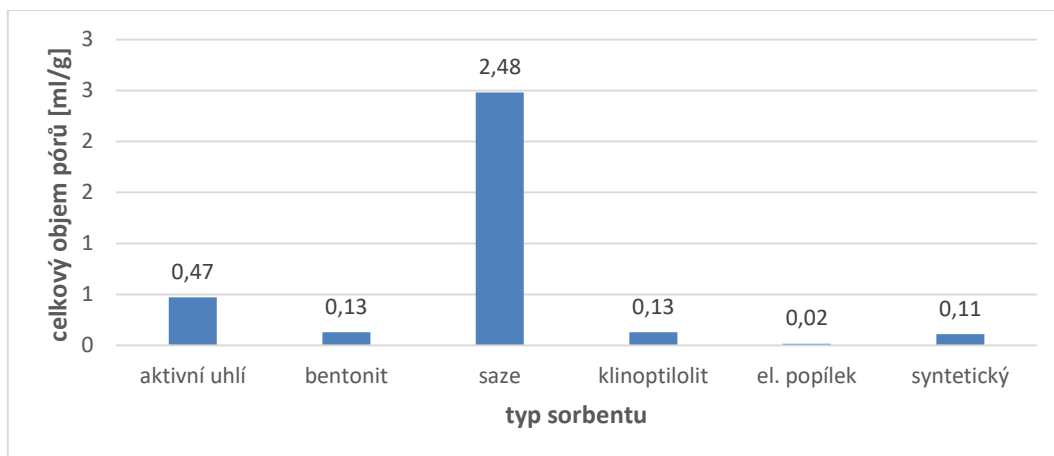
Obr. 4 Porovnání průměrné sorpční kapacity vůči Hg⁰ mezi skupinami testovaných materiálů (seskupeno dle typu materiálu)



Obr. 5 Porovnání průměrného obsahu vody ve vzorku mezi skupinami testovaných materiálů (seskupeno dle typu materiálu)



Obr. 6 Porovnání průměrné hodnoty měrného povrchu mezi skupinami testovaných materiálů (seskupeno dle typu materiálu)



Obr. 7 Porovnání průměrné hodnoty celkového objemu pórů mezi skupinami testovaných materiálů (seskupeno dle typu materiálu)

Závěr

Z dosavadního pozorování (Tab. 3) je možné učinit závěry, že termální alternací a následným promytím elektrárenského popílku lze násobně zlepšit jeho sorpční kapacitu pro elementární rtuť (až cca 30krát). Touto cestou je možné připravit anorganický sorpční materiál srovnatelný svou sorpční kapacitou s aktivním uhlím. Tato úprava elektrárenského popílku vede i ke zvýšení měrného povrchu a celkového objemu pórů (v porovnání s výchozím materiálem), avšak aktivní uhlí, popř. saze vykazují stále vyšší hodnoty měrného povrchu (cca 10krát) či celkového objemu pórů (cca 5krát). Protože sorpce probíhá na přístupném povrchu materiálu, dalo by se předpokládat, že tyto materiálové vlastnosti budou mít na účinnost sorpce vliv. Z rozdílu v těchto materiálových vlastnostech, avšak srovnatelné sorpční účinnosti (s aktivním uhlím), lze tedy usuzovat rozdílnost sorpčního mechanismu při sorpci na aktivní uhlí a syntetický anorganický sorbent. Bližší porozumění sorpčnímu mechanismu a vlivu syntézní cesty na účinnost sorpce budou sledovány v dalších etapách projektu.