

VYUŽITÍ DRUHOTNÝCH SUROVIN PRO SORPCI HCL

K.Bradáčová, P.Machač, P.Balíček, P.Pekárek

Tento článek se věnuje adsorpci chlorovodíku na pevných materiálech v redukčním a v oxidačním prostředí. Redukční prostředí představuje plyn ze zplynění biomasy a oxidační prostředí reprezentuje spaliny, které vznikly spálením plastového odpadu. Vybrané sorbenty byly na bázi popela – popílek z teplárny spalující dřevní štěpku a popílek ze spalovny komunálního odpadu – v obou případech můžeme materiály označit jako druhotnou surovinu.

Klíčová slova: druhotná surovina, adsorpce, chlorovodík

ÚVOD

Nároky na používané sorbenty se stále zvyšují a jedním z hlavních kritérií je cena sorbentu, která ovlivňuje ekonomiku celého procesu. Mezi nejlevnější sorbenty v oblasti sorbce chlorovodíku patří přírodní vápenaté materiály (dolomit), jehož cena se pohybuje v desítkách eur za tunu. Při hledání dalších možností jsme se zaměřili na využití tzv. druhotných surovin, kde je předpokládat, že by výsledná cena mohla být ještě nižší. Druhotná surovina je definovaná normou ČSN 83 8001 jako surovina nebo materiál získaný z odpadu, který je způsobilý k dalšímu hospodářskému nebo jinému využití, který přitom zůstává odpadem až do dalšího zpracování.

Naše skupina se zabývá adsorpcí chlorovodíku v redukčním a oxidačním prostředí. V případě adsorpce v redukčním prostředí se jedná o čištění plynu, který vznikl zplyněním biomasy. Složení tohoto plynu je následující – CO (18,9 % obj.), CO₂ (16,5 % obj.), H₂ (16,2 % obj.), H₂O (13 % obj.), CH₄ (4,66 % obj.), C₂H₄ (1,49 % obj.), H₂S (200 ppm), HCl (150 ppm) a zbytek N₂. Vyčištěný plyn by měl mít koncentrace chlorovodíku a sulfanu nižší jak 1ppm, protože bude využíván jako palivo do vysokoteplotního palivového článku a vyšší koncentrace těchto nežádoucích složek by jej mohlo poškodit. Čistící proces by měl probíhat za vysoké teploty, aby se zabránilo tepelným ztrátám při chlazení plynu na teplotu čištění a opětovném ohřívání vyčištěného plynu na pracovní teplotu palivového článku.

Adsorpce chlorovodíku v oxidačním prostředí se zabývá čištěním spalin ze spalování plastového odpadu, které obsahují nadlimitní koncentraci chlorovodíku. Pro naše měření jsme prozatím použili spaliny ze spalování sirnatého uhlí o následujícím složení - CO₂ (13 % obj.), O₂ (7 % obj.), H₂O (13 % obj.), SO₂ (3000 ppm), HCl (150 ppm) a zbytek N₂. Výstupní koncentrace chlorovodíku byla zvolena 5 ppm. Pro čištění plynu v oxidační prostředí je na rozdíl od redukčního prostředí lepší nižší teplota adsorpce, protože čistící zařízení je umístěné za tepelným výměníkem, kde se teplota spalin pohybuje kolem 200°C.

POUŽITÉ SORBENTY

Pro naše měření byl použit komerčně vyráběný sorbent SC 1T (směs ZnO a CuO na alumině). Tento sorbent jsme použili z důvodu porovnání sorpční kapacity s ostatními sorbenty, které byly vyrobené z různých druhů popílků. Sorbent Phoenix (popel ze spalování dřeva z lokálního topeniště) byl vyvinut na VŠCHT Praha a jeho výsledky daly podnět k dalšímu výzkumu v této oblasti. Pro přípravu dalších sorbentů jsme použili popílek z brněnské teplárny Bystrc a z liberecké spalovny komunálního odpadu Termizo.

Teplárna Bystrc se skládá ze 4 plynových kotlů o celkovém výkonu 18,6 MWt a 2 kotlů na biomasu o výkonu 1,1 MWt a 1,5 MWt. Kotle na biomasu spalují zbytky dřeva z lesní těžby a piliny ze zpracování dřeva (dodávají Lesy města Brna, a.s.). Z popílku jsme připravili dva druhy sorbentu. První vznikl smícháním popílku s grafitem (obsah grafitu 5 %) a poté byl tabletován na tabletky o rozměru 5 x 5 mm. Druhý sorbent byl připraven hydrotermální reakcí popílku a vody v hmotnostním poměru 1:1. Reakce probíhala za teploty 95 °C po dobu 20 hodin. Poté byly krychličky promyty destilovanou vodou, sušeny v sušárně a nakonec kalcinovány v muflové peci jednu hodinu při teplotě 800°C.

Termizo a.s. se zabývá spalováním komunálního odpadu v libereckém kraji. Kapacita této spalovny je 96 000 tun odpadu ročně a to odpovídá polovině vyprodukovaného odpadu v libereckém kraji. Z liberecké spalovny jsme získaly dva druhy popílku. První vzorek (Termizo I.) je popílek odebíraný za elektroodlučovači a druhý vzorek (Termizo II.) je popílek zbavený rozpustných solí a extrahovatelných těžkých kovů.

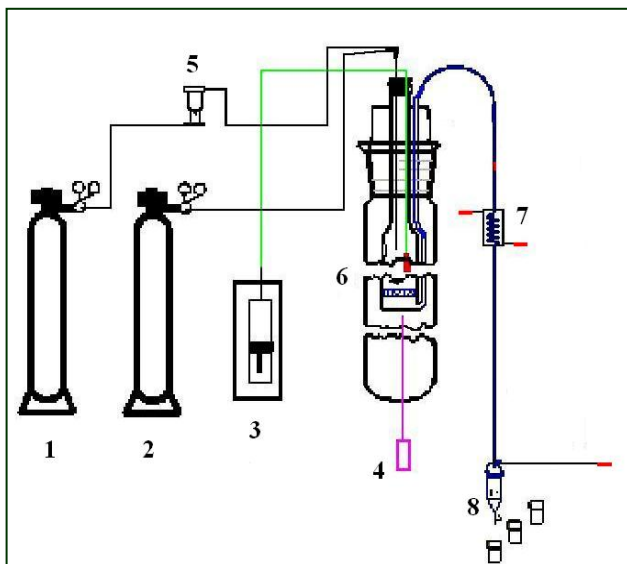
U všech čtyř vzorků popílku byla provedena rentgenová fluorescence, která je znázorněna v následující tabulce. Je znatelné, že složení velice aktivního sorbentu Phoenix s ostatními je rozdílné. Sorbent Phoenix obsahuje převážně CaO a K₂O. Tyto složky jsou zastoupeny méně u ostatních sorbentů a to hlavně v případě K₂O, který se u sorbentů z Brna i Liberce pohybuje v jednotkách procent. Na druhou stranu obsah SiO₂ je v případě sorbentu Phoenix velice nízký a u ostatních sorbentů je minimálně desetkrát vyšší a u sorbentu Bystrc se jedná o jeho majoritní složku. Různorodost složení popílku z Brna oproti sorbentu Phoenix je překvapující, protože toto složení by si mělo být velmi podobné. Tato rozdílnost může být způsobena prostředím, kde spalovaná biomasa rostla a také různými nečistotami, které se dostaly do spalovaných pilin při zpracování dřeva.

Tab. 1 Rentgenová fluorescence pro jednotlivé popílky

	Phoenix	Bystrc	Termizo I.	Termizo II.
SiO ₂	1,3	45,79	13,18	19,14
CaO	48,28	20,28	21,69	26,13
Al ₂ O ₃	0,98	10,19	7,69	12,29
K ₂ O	37,19	6,98	7,48	1,66
Fe ₂ O ₃	0,73	5,12	3,29	5,08
MgO	3,64	2,52	2,52	1,92
P ₂ O ₅	0,67	2,10	1,02	1,23
MnO	5,25	2,07	0,26	0,3
SO ₃	0,64	1,87	13,54	25,37
Na ₂ O	0,16	1,46	11,11	1,33
TiO ₂	0,19	0,84	1,42	1,86
Cl	-	0,26	10,07	0,39
ZnO	0,21	0,11	5,1	1,55

APARATURA

Měření probíhala na laboratorní aparatuře, která je znázorněna na obrázku 1. Základem aparatury je křemenný reaktor uložený v peci s regulovatelným třípásmovým topným systémem. Na lože reaktoru je umístěna vrstva testovaného sorbentu. Přes sorbent prochází plynná směs, která vznikne smícháním směsi plynů z tlakové láhve (1) a vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové, který se po vstupu do reaktoru vypaří a tím vznikne plynná směs reprezentující spaliny po spálení plastového odpadu. Plynná směs, prošlá přes adsorbent, vychází hlavou reaktoru a pokračuje do chladiče (7), kde je ochlazena na teplotu, při které dochází ke kondenzaci kyselin (přibližně 40°C). Teplota kondenzace je udržována pomocí termostatu zapojeného k chladiči. Pro zlepšení odvodu kondenzátu do odběrového zařízení pro kapalinovou chromatografii se aplikuje proplach destilovanou vodou, která se vstříkuje v místě mezi reaktorem a chladičem.

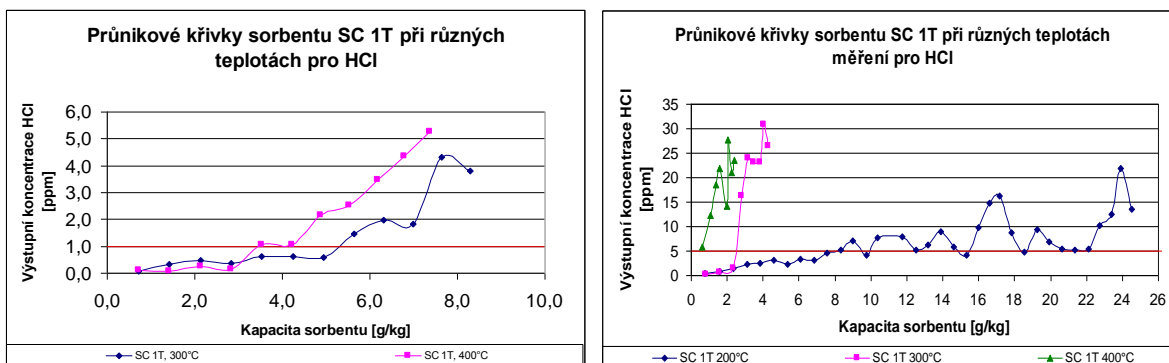


- 1 - směs plynů
 a) Plyn za zplynění biomasy
 b) Spaliny ze spalování plastového odpadu
- 2 - dusík
- 3 - lineární pumpa
- 4 - termočlánek
- 5 - rotametr
- 6 - reaktor
- 7 - chladič napojený na termostat
- 8 - odběr vzorků pro LC

Obr. 1 Schéma testovací aparatury

VÝSLEDKY

Sorpční kapacita testovaných sorbentů je znázorněna na následujících grafech pomocí průnikových křivek. Sorbent SC 1T vykazoval rostoucí sorpční kapacitu s klesající teplotou jak v redukčním tak v oxidačním prostředí a nejlepších výsledků dosahoval při teplotě 300°C (red.) respektive 200°C (ox.).



Obr. 2 Průnikové křivky sorbentu SC 1T v redukčním (graf vlevo) a oxidačním (graf vpravo) prostředí

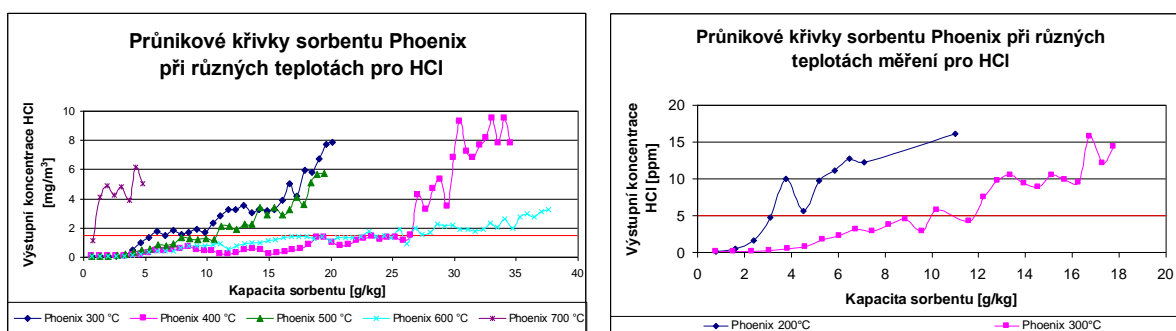
Obsah ZnO v tomto sorbentu znemožnil měření při vyšších teplotách, protože při teplotě nad 450°C dochází k redukci ZnO na elementární zinek, který následně ucpává laboratorní aparaturu. Z těchto důvodů je tento sorbent vhodný převážně pro sorpci HCl v oxidačním prostředí, protože splňuje podmínku v požadované teplotě a jeho sorpční kapacita je vysoká.

Výsledky grafického znázornění jsou shrnuty v tabulce číslo 2., ze které je patrné, že při teplotě 200°C v oxidačním prostředí je sorpční kapacita nejvyšší vzhledem k určeným podmínkám pro dané využití vyčištěných spalin respektive plynů.

Tab. 2 Sorpční kapacita komerčně vyráběného sorbentu SC 1T

Prostředí	Vzorek	Navážka	T _{pokusů} [°C]	Kapacita HCl	
				do průniku [g/kg]	do konce [g/kg]
Red.	SC 1T	17,8 g, 2 cm	300	5,63	8,28
Red.	SC 1T	17,8 g, 2 cm	400	4,18	7,37
Ox.	SC 1T	15,43 g, 3 cm	200	9,74	24,50
Ox.	SC 1T	15,32 g, 3 cm	300	2,34	4,31
Ox.	SC 1T	15,35 g, 3 cm	400	0,62	2,41

Jako další byl testován sorbent Phoenix jehož sorpční kapacita byla mnohem vyšší než v případě komerčně vyrobeného sorbentu SC 1T. Tento sorbent vykazoval výborné výsledky jak v redukčním tak v oxidačním prostředí. V redukčním prostředí měl nejvyšší kapacitu při teplotě 400 a 600°C, přičemž 600°C je již přijatelná teplota pro využití u čištění plynu pro palivový článek. V oxidačním prostředí byly provedeny pouze dva experimenty z důvodu malého množství testovaného materiálu a mnohem lepší sorpční kapacitu měl Phoenix při vyšší teplotě měření při 300°C, protože při teplotě 200°C nejspíše docházelo k přednostní sorpci vody.



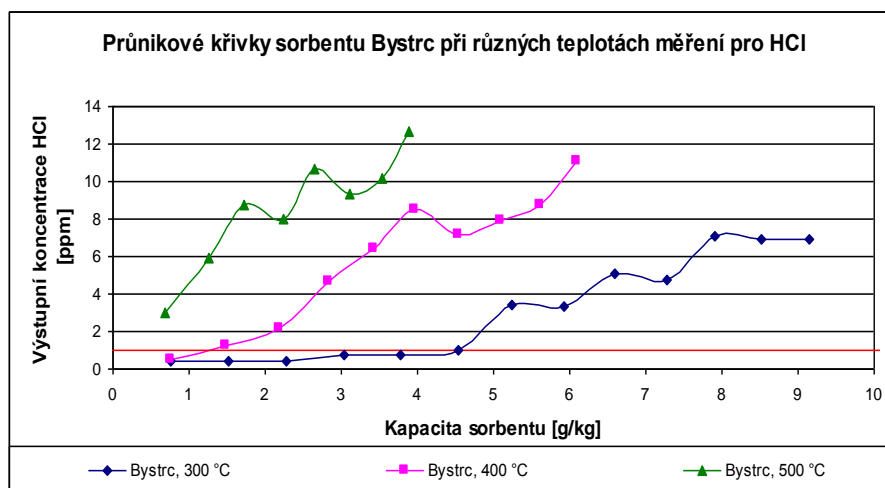
Obr. 3 Průnikové křivky sorbentu Phoenix v redukčním (graf vlevo) a oxidačním (graf vpravo) prostředí

Sorpční kapacita sorbentu Phoenix je opět shrnuta v následující tabulce (Tab.3.).

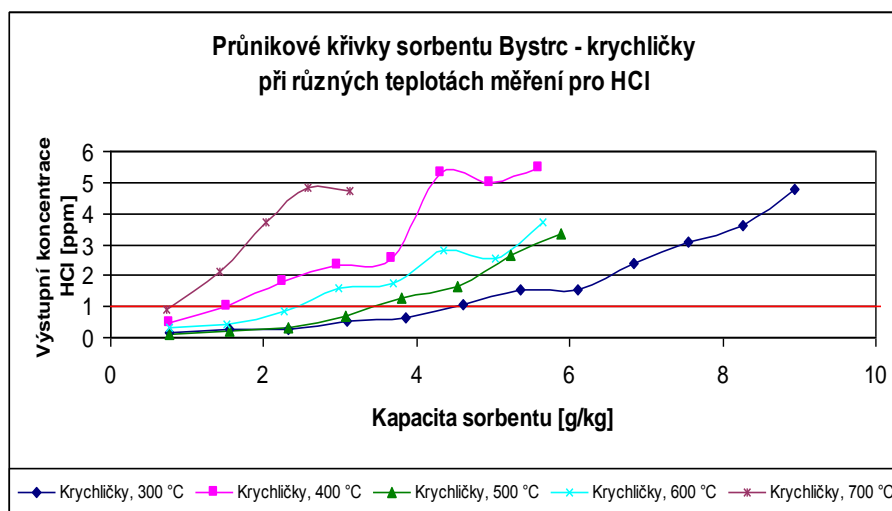
Tab. 3 Sorpční kapacita sorbentu Phoenix

Prostředí	Vzorek	Navážka	T _{pokusů} [°C]	Kapacita HCl	
				do průniku [g/kg]	do konce [g/kg]
Red.	Phoenix	15,2 g, 3 cm	300	5,78	19,60
Red.	Phoenix	15,4 g, 3 cm	400	25,77	33,63
Red.	Phoenix	15 g, 3 cm	500	10,83	18,92
Red.	Phoenix	15,6 g, 3 cm	600	22,42	36,58
Ox.	Phoenix	15,2 g, 3 cm	200	3,12	7,72
Ox.	Phoenix	15,3 g, 3 cm	300	11,58	17,78

Sorbent Bystrc a Bystrc – krychličky byl prozatím proměřen pouze v redukčním prostředí. V obou případech je patrné, že sorpční kapacita v porovnání se sorbentem Phoenix je výrazně nižší, jak jsme očekávali vzhledem k výsledkům z rentgenové fluorescence. Sorbent Bystrc navíc vykazoval špatné mechanické vlastnosti.



Obr. 4 Průnikové křivky sorbentu Bystrc v redukčním prostředí



Obr. 5 Průnikové křivky sorbentu Bystrc - krychličky v redukčním prostředí

Nejvyšší sorpční kapacita sorbentů vyrobených z popílku z teplárny Bystrc byla shodně při 300°C a množství zachyceného chlorovodíku bylo velmi podobné. Sorbent Bystrc - krychličky byl proměřen v intervalu 300 až 700°C a při teplotě 500°C dosahovala jeho sorpční kapacita zajímavých hodnot. Výsledky grafického znázornění jsou popsány v následující tabulce (Tab.4.). Sorbent Bystrc – krychličky vykazoval ve vyšších teplotách měření vyšší sorpční kapacitu než sorbent Bystrc, který již při teplotě 500°C nedokázal splnit velmi striktní limit 1 ppm HCl na výstupu.

Tab. 4 Sorpční kapacita sorbentu Bystrc a Bystrc - krychličky

Prostředí	Vzorek	Navážka	T _{pokusů} [°C]	Kapacita pro HCl	
				do průniku [g/kg]	do konce [g/kg]
Red.	Bystrc	15 g, 3 cm	300	4,40	8,91
Red.	Bystrc	15 g, 3 cm	400	1,44	5,92
Red.	Bystrc	15 g, 3 cm	500	0,00	3,79
Red.	Krychličky	15 g, 3 cm	300	4,49	8,70
Red.	Krychličky	15 g, 3 cm	400	0,75	5,44
Red.	Krychličky	15 g, 3 cm	500	2,99	5,73
Red.	Krychličky	15 g, 3 cm	600	2,21	5,50
Red.	Krychličky	15 g, 3 cm	700	0,72	3,04

ZÁVĚR A CÍLE

Pozitivní výsledky při adsorpci chlorovodíku na popelu ze spalování dřeva (Phoenix) v redukčním i oxidačním prostředí byly podnětem k dalšímu výzkumu v této oblasti. Pro naše měření jsme získali vzorky z teplárny Bystrc Brno a spalovny komunálního odpadu Termizo a.s. Naším cílem bylo ověřit jestli lze využít pro zachyt chlorovodíku popílek z těchto velkých zdrojů. Prozatím byly provedeny experimenty pouze s popílkem z brněnské teplárny a to v redukčním prostředí. Nejlepší výsledky v redukčním prostředí vykazuje stále sorbent Phoenix, variace na tento sorbent z popílku z Brna nejsou tak účinné (nejlepší sorpční vlastnosti mají krychličky).

Naším cílem je otestovat také sorbenty z liberecké spalovny v redukčním prostředí a v oxidačním prostředí provést měření se všemi druhy sorbentů, které byly vyrobeny z popílku teplárny Bystrc a Termizo a.s.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Machač P., Koza V., Chalupa P., Piša J.: Vysokoteplotní sorpce H₂S, COS, HCl a HF z energetického plynu, Projekt GFC - Šestý rámcový program
- [2] Bin-lin G., Jin-sheng L., Sha X.: Reaction kinetice of sorbent for chloride removal with HCl in a high-temperature coal gas, 2005
- [3] Balíček P.: Měření sorpčních vlastností dřevěného popela, diplomová práce, 2010
- [4] Bradáčová K.: Vývoj materiálů pro vysokoteplotní sorpci H₂S, HCl a HF, diplomová práce, 2008