

Streszczenie

Antropogeniczna emisja rtęci od lat stanowi znaczące zagrożenie dla środowiska. Pomimo, iż problem ten jest coraz bardziej zauważany, a dzięki nowym regulacjom prawnym podejmowane są kolejne kroki mające na celu zmniejszenie emisji, wciąż poszukiwane są nowe rozwiązania mające na celu efektywne jej ograniczanie. Przemysł energetyczny bazujący na procesach spalania paliw kopalnych, głównie węgla, jest jednym z największych emitatorów rtęci. Równocześnie dostarcza on materiałów w postaci ubocznych produktów spalania – popiołów lotnych. Ich specyficzne właściwości, takie jak drobne uziarnienie czy podwyższona zawartość metali ciężkich, powodują, że ich składowanie jest uciążliwe i stanowi problem środowiskowy. Dlatego też wciąż poszukiwane są nowe kierunki ich zagospodarowania. Ze względu na pewne podobieństwo składu chemicznego do skał naturalnych (tufów i tufitów), z których w przyrodzie formują się złoża zeolitów, zaproponowano wykorzystanie popiołów lotnych w produkcji zeolitów syntetycznych. Możliwość przeprowadzenia takiego procesu czy to metodą jednostopniowej syntezy hydrotermalnej czy też dwustopniowej procedury z wykorzystaniem fuzji termicznej i właściwej syntezy hydrotermalnej w alkalicznym środowisku jest wciąż stosunkowo nowym kierunkiem zagospodarowania tego typu odpadów.

W niniejszej pracy, do syntezy zeolitów wybrano dwa rodzaje popiołów lotnych. Pierwszy był produktem energetycznego spalania węgla kamiennego, natomiast drugi brunatnego. W oparciu o amerykańską normę ASTM C 618-89, która jest jedną z najczęściej wykorzystywanych w literaturze anglosaskiej, stwierdzono, że badane popioły lotne przynależą odpowiednio do klasy F i C. Obydwa rodzaje popiołów zostały wykorzystane jako główne substraty w syntezie zeolitów X (FAU) oraz A (LTA).

Manipulując szeregiem zmiennych procesu syntezy opracowano nową procedurę konwersji popiołów lotnych klasy C i F w zeolity typu X i A oraz ich aktywowane formy. Zaproponowana w tej pracy metodyka syntez w skali laboratoryjnej umożliwiła w części przypadków konwersję tych odpadów w materiały zeolitowe X i A o charakterze monomineralnym oraz wysokim stopniu krystaliczności. Istotne było uzyskanie wysokiego stopnia konwersji popiołów lotnych w fazy zeolitowe. Stosunek jakości uzyskanych materiałów zeolitowych do czasu fuzji, a następnie właściwej syntezy hydrotermalnej był relatywnie wysoki, co stanowiło ważny aspekt poznawczy prowadzonych prac. Opracowanie nowych procedur syntezy tworzy perspektywę redukcji ilości materiałów odpadowych, ale też opracowania wydajnych i ekonomicznych technologii do produkcji zeolitów. Oryginalność

zastosowanej metody polega na równoczesnej syntezie i aktywacji materiałów zeolitowych. Pozwoliło to na wyeliminowanie dodatkowego etapu modyfikacji, co może mieć kluczowe znaczenie w kontekście ewentualnej komercjalizacji proponowanego rozwiązania.

W ramach prowadzonych prac poza opracowaniem procedur otrzymywania aktywowanych materiałów zeolitowych zaprojektowano i zbudowano prototypową instalację pomiarową do badań efektywności usuwania Hg^0 przez sorbenty stałe ze strumienia gazu obojętnego (argon).

Wykorzystując prototypową instalację SBPR-1 (System Badawczy Par Rtęci) przeprowadzono szereg testów sorbentów otrzymanych w ramach niniejszej pracy. Przebadano zarówno substraty (popioły lotne) jak i produkty z nich otrzymane (wyjściowe i modyfikowane związkami srebra i żelaza). Materiał referencyjny służący w pracy do celów porównawczych stanowił komercyjny węgiel aktywny WAD Hg 4S, dedykowany do procesów usuwania rtęci elementarnej z gazów. Wszystkie otrzymane z popiołu próbki aktywowane srebrem wykazały obiecujące właściwości względem usuwania Hg^0 ze strumienia gazu nośnego. Wśród otrzymanych materiałów, w trakcie eksperymentu usuwania Hg^0 , najwyższy wynik rzeczywistej masy usuniętej rtęci wykazały próbki zeolitu X uzyskanego z popiołu lotnego klasy F modyfikowane srebrem. Surowe zeolity X i A uzyskane z obydwu popiołów lotnych, a także próbki aktywowane żelazem nie wykazały zdolności sorpcyjnych względem Hg^0 – obserwowano niemal natychmiastowe przebicie złoża.

Wytypowane próbki poddano następnie testom usuwania gazowych form rtęci na prototypowej instalacji wytwarzającej środowisko spalin. W tym przypadku wszystkie próbki poddane testom wykazały przynajmniej częściową zdolność do usuwania gazowych form rtęci ze strumienia gazu nośnego. Najwyższy wynik rzeczywistej masy efektywnie usuniętych gazowych form rtęci zaobserwowano dla próbki zeolitu X uzyskanego z popiołu lotnego klasy C aktywowanego srebrem.

W ramach tej pracy zaproponowano następujące cele badawcze:

- 1) Analiza wykorzystania popiołów lotnych jako substratów w syntezie zmodyfikowanych sorbentów o strukturze zeolitu, efektywnych pod kątem usuwania rtęci ze spalin.
- 2) Opracowanie nowej receptury dwustopniowej syntezy zeolitów z popiołów lotnych oraz ich modyfikacji w celu zwiększenia zdolności sorpcyjnych względem Hg^0 .
- 3) Określenie efektywności wychwytywania Hg^0 z obojętnego strumienia gazu przez wytworzone sorbenty z wykorzystaniem zbudowanej do tego celu prototypowej instalacji.

- 4) Określenie efektywności wychwytywania gazowych form rtęci przez wybrane sorbenty na podstawie testów w środowisku gazów spalinowych.

W pracy postawiono następujące hipotezy badawcze:

- 1) Popioły lotne klasy F i C mogą być substratem w syntezie zeolitów X i A o odpowiednim poziomie czystości i krystaliczności, posiadającym wysoki potencjał aplikacyjny w przemyśle i ochronie środowiska jako substytut komercyjnie dostępnych odpowiedników.
- 2) Efektywność usuwania Hg^0 ze strumienia gazu nośnego przez otrzymane sorbenty zeolitowe zależy od:
 - a) klasy popiołu lotnego (F lub C) zastosowanego jako materiał wyjściowy,
 - b) struktury otrzymanego zeolitu (X lub A),
 - c) rodzaju i ilości odczynnika aktywującego strukturę zeolitową.
- 3) Zmodyfikowane sorbenty, osiągające wysoką efektywność usuwania rtęci elementarnej w neutralnym strumieniu gazu, posiadają niższą efektywność w środowisku spalin.

W wyniku przeprowadzonych prac dokonano szczegółowego przeglądu literatury przedmiotu, a w ramach eksperymentów laboratoryjnych wytworzono szereg modyfikowanych materiałów zeolitowych. Wykorzystując nowoczesne techniki analizy instrumentalnej dokonano charakterystyki materiałów wyjściowych a także uzyskanych sorbentów. W dalszej części pracy zbudowana została prototypowa aparatura SBPR-1, która służyła jako narzędzie do realizacji założonych celów i weryfikacji postawionych hipotez. Zwieńczeniem badań była analiza efektywności usuwania gazowych form rtęci przez uzyskane w ramach pracy, modyfikowane materiały zeolitowe z wykorzystaniem instalacji wytwarzającej środowisko spalin zbliżone do obserwowanego w energetyce.

Na podstawie analizy otrzymanych wyników badań postawiono następujące wnioski:

- 1) Opracowana metoda syntezy wraz z aktywacją pozwala uzyskać zeolity typu FAU (zeolit X) i LTA (zeolit A) o wysokim stopniu czystości i krystaliczności, wykorzystując popioły lotne klasy F i C jako główne substraty. Równoczesna synteza i aktywacja zeolitów pozwalają uniknąć dodatkowego etapu ich modyfikacji, wpływając na oszczędność czasu i mediów.
- 2) Brak znaczącego spadku zawartości sodu w zeolitach modyfikowanych azotanami srebra i żelaza sugeruje, że wbudowywanie sodu i substancji aktywujących w strukturę zeolitów nie jest procesem silnie konkurencyjnym.

- 3) Zdolności sorpcyjne badanych materiałów zależały zarówno od:
- klasy wyjściowego popiołu lotnego (F lub C);
 - syntezowanej struktury zeolitowej (FAU lub LTA);
 - rodzaju substancji aktywującej tj. AgNO_3 lub $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- 4) Sorbenty otrzymywane z popiołu lotnego klasy F posiadały wyższe zdolności sorpcyjne względem Hg^0 w porównaniu do ich analogów uzyskanych z popiołu lotnego klasy C. Wynika to z wyższej zawartości amorficznego szkliwa glinokrzemianowego w popiele lotnych klasy F. Szkliwo łatwiej ulega rozpuszczaniu w alkalicznym środowisku syntezy, efektywniej dostarczając krzemu i glinu – głównych pierwiastków budujących PBU (tetraedry TO_4) tworzące zeolity. Popiół lotny klasy C charakteryzuje się zdecydowanie bardziej zróżnicowanym składem chemicznym. Zastosowanie go jako głównego substratu powoduje obniżenie efektywności syntezy zeolitów (w porównaniu do efektywności syntezy zeolitów z wykorzystaniem popiołu lotnego klasy F).
- 5) Aktywacja azotanem żelaza nie nadała zeolitom zdolności sorpcyjnych względem Hg^0 w obojętnym strumieniu gazu, była jednak skuteczna w przypadku usuwania gazowych form rtęci w środowisku spalin. Prawdopodobnie wynika to ze znacznej różnicy temperatury prowadzenia procesów usuwania rtęci. Usuwanie Hg^0 na instalacji SBPR-1 było prowadzone w temperaturze $\sim 24^\circ\text{C}$, z kolei usuwanie gazowych form rtęci w środowisku spalin odbywało się w zakresie temperatur od 107 do 123°C . W niskich temperaturach dominują procesy sorpcji fizycznej, a w wysokich, sorpcji chemicznej – granica między tymi rodzajami sorpcji przebiega w okolicy 110°C .
- 6) Aktywacja azotanem srebra nadała zeolitom zdolność sorpcyjną zarówno względem Hg^0 w obojętnym strumieniu gazu jak i w przypadku usuwania gazowych form rtęci w środowisku spalin. Mechanizmem odpowiedzialnym za wiązanie rtęci jest prawdopodobnie amalgamacja.
- 7) Wartości Śr. $\text{RM Hg}^0 U_c$ [μg] (rzeczywista masa rtęci usuniętej w trakcie 1 cyklu pomiarowego) a także $M \text{Hg}^0 U_{1g 150\text{minut}}$ [$\mu\text{g/g}$] (masa rtęci usuniętej przez hipotetyczny 1g sorbentu w czasie 15 cykli pomiarowych) dla próbek modyfikowanych azotanem srebra były relatywnie stabilne i zbliżone. Pozwala to wnioskować, że modyfikacja zeolitów X i A nawet przy użyciu najmniejszej stosowanej dawki azotanu srebra (1% wag. AgNO_3 w stosunku do masy spieku po etapie fuzji termicznej w trakcie syntezy) pozwoliła na skuteczne wprowadzenie srebra do struktur zeolitowych i nadała im wysoką zdolność usuwania Hg^0 z obojętnego strumienia gazu.

- 8) Spośród badanych próbek zeolit X (typu FAU) uzyskany z popiołu lotnego klasy F, aktywowany pośrednią (FFA-X Ag7,5%) i największą (FFA-X Ag15%) dawką azotanu srebra, uzyskał najwyższą wartość rzeczywistej masy usuniętej rtęci elementarnej. Badanie przeprowadzono na instalacji SBPR-1.
- 9) Spośród badanych próbek zeolit X (typu FAU) uzyskany z popiołu lotnego klasy F, aktywowany największą dawką azotanu srebra (FFA-X Ag15%) uzyskał najwyższą efektywność usuwania gazowych form rtęci w środowisku spalin.
- 10) Spośród badanych próbek zeolit X (typu FAU) uzyskany z popiołu lotnego klasy C, aktywowany największą dawką azotanu srebra (CFA-X Ag15%) charakteryzował się najwyższą wartością rzeczywistej masy usuniętych gazowych form rtęci. Na podstawie przeprowadzonych badań można wnioskować, że otrzymane zeolity mogłyby w przyszłości znaleźć komercyjne zastosowania w technologiach oczyszczania spalin.

Na podstawie przeprowadzonych badań można wnioskować, że otrzymane zeolity mogłyby być rozważane pod kątem komercyjnego zastosowania w technologiach oczyszczania spalin.