

Wykorzystanie popiołów lotnych i produktów ich transformacji do wychwytywania CO₂ ze spalin

(streszczenie)

Rafał Panek, Wojciech Franus

Politechnika Lubelska, Polska

Dytlenek węgla jest jednym z głównych gazów cieplarnianych powstający podczas produkcji energii w procesie spalania paliw kopalnych. Rozwój społeczno-gospodarczy związany z konsumpcją energii stanowi poważne zagrożenie dla środowiska poprzez rosnące zanieczyszczenie powietrza w zwiększone ilości CO₂, CH₄, freonów, halonów, N₂O, H₂O. W związku z tym rozważa się możliwość ograniczenia emisji CO₂ w stopniu pozwalającym na zapobieżenie dalszemu wzrostowi jego stężenia w powietrzu.

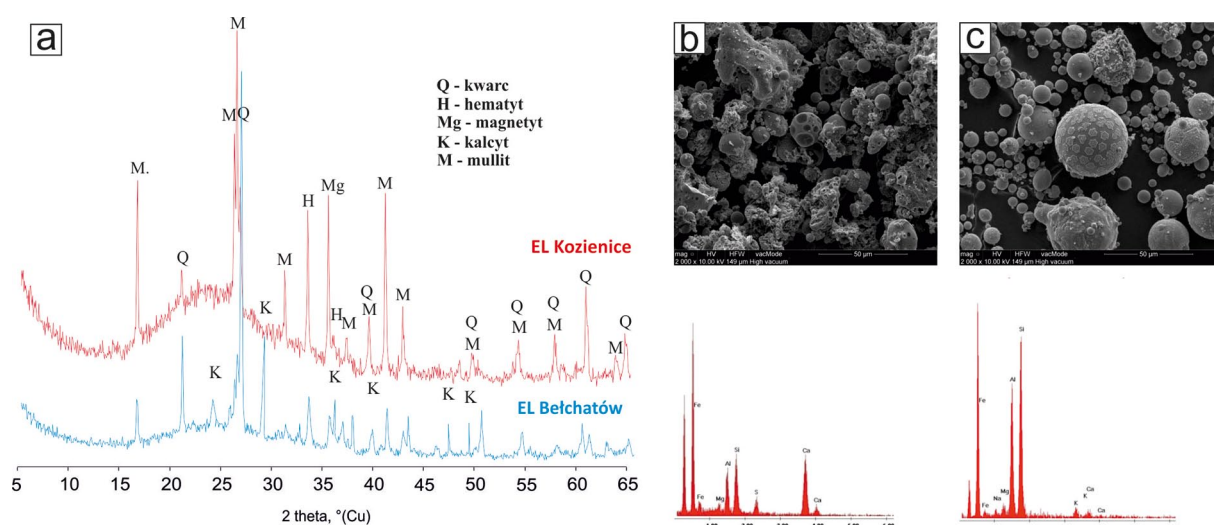
Obok zanieczyszczeń gazowych emitowanych podczas spalania węgla powstają też zanieczyszczenia stałe takie jak popiół lotny i żużel. Cięższa frakcja żużlowa opada na dno paleniska natomiast popiół lotny wychwytywany jest przez elektrofiltry. Rocznie produkcja popiołów lotnych na świecie waha się w granicach 500 mln ton (Ahmaruzzaman 2010), a w Polsce 4,6 mln ton (dane GUS z 2012 r.). Tak duże ilości wymagają utylizacji gdyż zagrażają środowisku (Rosik-Dulewska 2012). Jednym ze sposobów zagospodarowania popiołów lotnych jest przekształcanie ich w sorbenty syntetyczne jakimi są zeolity (Wdowin i inni 2014). Najczęściej do otrzymywania syntetycznych zeolitów wykorzystywane są popioły lotne z kotłów wyposażonych w paleniska pyłowe (pulverized coal plants — PCP) z powodu stosunkowo wysokiej zawartości w nich SiO₂ i Al₂O₃ w postaci amorficznego szkliwa glinokrzemianowego (Querol i inni 1997) oraz niewielkiej ilości CaO (popioły niskowapniowe).

Zeolity są to uwodnione glinokrzemiany szkieletowe o strukturze krystalicznej, w której występują liczne kanały i komory. Ich wielkość oraz struktura zeolitu pozwala na związanie wolnego CO₂. Charakterystyczna budowa przestrzenna nadaje zeolitom szereg ważnych właściwości: sorpcyjno-jonowymiennych, molekularno sitowych i katalitycznych.

W pracy wykorzystano dwa typy popiołów, popioły pochodzące ze spalania węgla brunatnego z Elektrowni Bełchatów i popioły lotne pochodzące ze spalania węgla kamiennego z Elektrowni Koźienice. Poniżej na rysunku nr 1a przedstawiono rentgenowską analizę fazową (XRD) wykonaną metodą proszkową stosując dyfraktometr rentgenowski Panalytical X'pert PRO MPD. Natomiast rysunek nr 1b,c ukazuje morfologię i skład chemiczny w mikroobszarze ziaren głównych składników mineralnych badanych materiałów oznaczonych za pomocą mikroskopu skaningowego (SEM) FEI Quanta 250 FEG.

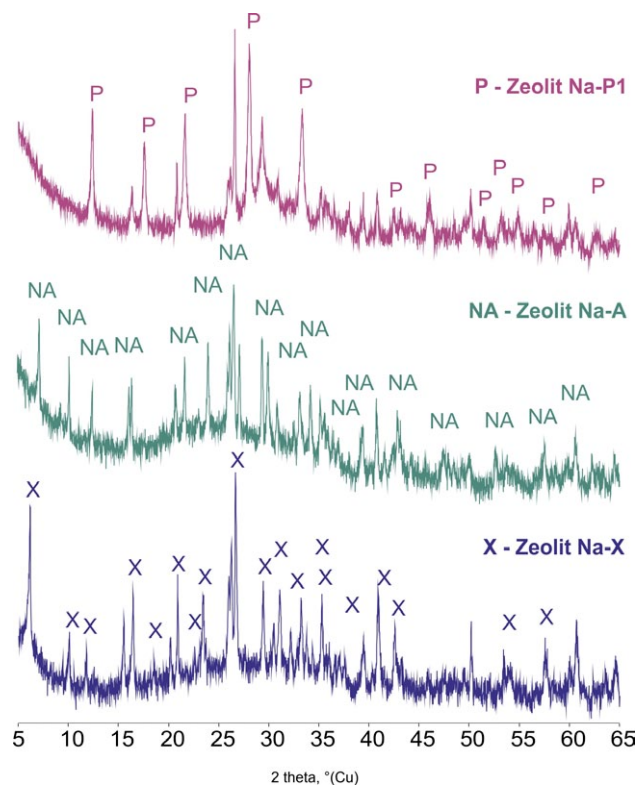
W wyniku hydrotermalnej reakcji popiołu lotnego z wodnym roztworem wodorotlenku sodu przy określonym stężeniu, czasie i temperaturze otrzymano trzy typy zeolitów syntetycznych: Na-X, Na-A, Na-Pl. Konwersję prowadzono według schematu poniżej:





Rys. 1. *a* — dyfraktogramy składu fazowego badanych popiołów lotnych; fotografie SEM oraz analiza EDS badanych popiołów: *b* — popiół lotny EL Bełchatów, *c* — popiół lotny EL Kozienice

Obecność fazy zeolitowej w produkcie poreakcyjnym wyznaczono na podstawie badania XRD (rys. 2). Charakterystykę teksturalną powierzchni zeolitów przeprowadzono przy pomocy izoterm adsorpcji i desorpcji par azotu w temperaturze ciekłego azotu (77,3 K) na aparacie ASAP 2020 firmy Micromeritics. Następnie na tym samym aparacie przeprowadzono eksperyment sorpcji ditlenku węgla w temperaturze 0°C i 25°C. Na podstawie izoterm adsorpcji ditlenku węgla wyznaczono powierzchnie właściwą SCO_2 0°C oraz SCO_2 25°C. Najważniejsze parametry teksturalne przedstawiono w tabeli 1.



Rys. 1. Rentgenowska analiza fazowa zeolitów: Na-X, Na-A, Na-P1

W pracy przedstawiono wyniki badań teksturalnych dla zeolitów otrzymanych z popiołu lotnego ze spalania węgla kamiennego z El Kozienice. Próby przeprowadzone z popiołu lotnym z El Bełchatów nie dały pozytywnych efektów. Związane jest to z mniejszą zawartością związków glinu

Tab. 1. Parametry teksturalne zeolitów wyznaczone z izoterm adsorpcji azotu i ditlenku węgla

Parametr/Próbka	Na-P1	Na-A	Na-X
S _{BET} (m ² · g ⁻¹)	98,49	17,08	218,75
S _{CO₂} 0°C (m ² · g ⁻¹)	100,60	104,51	279,06
S _{CO₂} 25°C (m ² · g ⁻¹)	119,55	114,90	300,07
S _{mik.t} (m ² · g ⁻¹)	17,69	21,53	220,34
S _{mez.t} (m ² · g ⁻¹)	88,38	1,42	61,52
V _{mik.t} (cm ³ · g ⁻¹)	0,0061	0,0075	0,0775
V _{mez.t} (cm ³ · g ⁻¹)	0,2957	0,0373	0,1467
V _{tot} (cm ³ · g ⁻¹)	0,3018	0,0449	0,2242
D _{mez} (Å)	133,8	105,78	95,35
D _{śred} (Å)	113,8	78,3	31,82

i krzemu, a w tym amorficznego szkliwa glinokrzemowego, które stanowi podstawowy składnik do otrzymywania zeolitów. Syntetyczne zeolity jak np Na-X charakteryzowały się rozwiniętą powierzchnią i wielkością porów dostępnych zarówno dla N₂ jak i CO₂. Inaczej wygląda sytuacja z zeolitem Na-A gdzie wielkość porów jest zbyt mała aby pochłoniąć N₂ ale jest odpowiednia dla cząsteczki CO₂ o czym świadczy między innymi większa powierzchnia właściwa mierzona CO₂. Jak wykazały wstępne badania otrzymane zeolity nadają się jako potencjalne sorbenty ditlenku węgla.

Badania sfinansowano w ramach projektu IPBU.01.01.00–06–570/11–00.

Literatura

- AHMARUZZAMAN M. (2010): *A Review on the Utilization of Fly Ash*. „Progress in Energy and Combustion Science”, nr 36 (3), s. 327–363.
- QUEROL X., PLANA F., ALASTUEY A., LOPEZSOLER A. (1997): *Synthesis of Na-Zeolites from Fly Ash*. „Fuel”, nr 76 (8), s. 793–799.
- ROSIK-DULEWSKA C. (2012): *Podstawy gospodarki odpadami*. Środowisko, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN.
- WDOWIN M., FRANUS M., PANEK R., BADURA L., FRANUS W. (2014): *The Conversion Technology of Fly Ash into Zeolites*. „Clean Technologies and Environmental Policy”, nr 16 (6), s. 1217–1223.