

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

Rafał Panek^a, Wojciech Franus^a

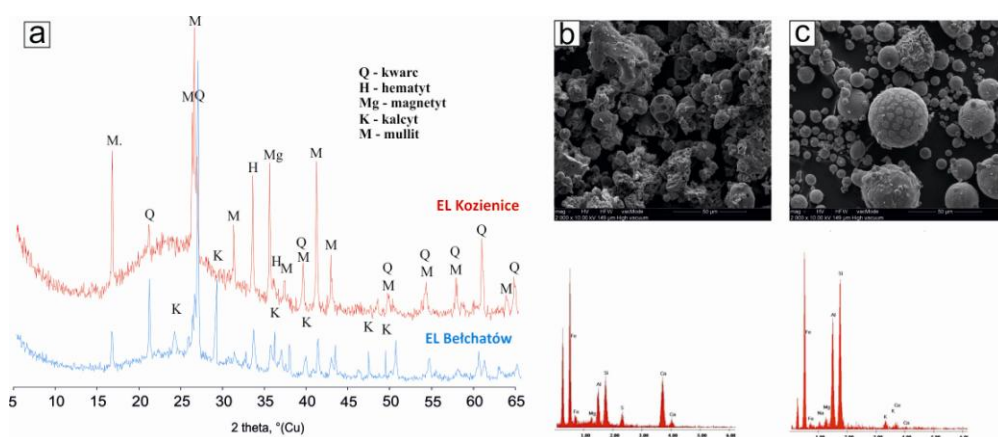
^aPolitechnika Lubelska, Wydział Budownictwa i architektury, ul. Nadbystrzycka 40, 20-618 Lublin

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 M.), a w Polsce 4,6 mln ton (GUS 2012). 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 in., 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 in., 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.

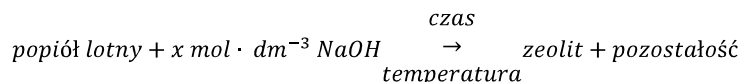
W pracy wykorzystano dwa typy popiołów, popioły pochodzące ze spalania węgla brunatnego z Elektrowni Bełchatów i popioły lotne pochodzące ze spalania węgla kamiennego z Elektrowni Kozienice. Poniżej na rysunku nr 1a przedstawiono rentgenowską analizę fazową (XRD) wykonaną metodą proszkową stosując dyfraktometr rentgenowski Panalytical X'pert PRO MPD.



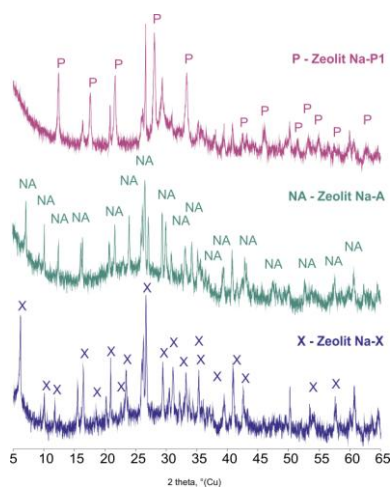
Rysunek 1. a)dyfraktogramy składu fazowego badanych popiołów lotnych, b) i c) fotografie SEM oraz analiza EDS badanych popiołów: b - popiół lotny EL Bełchatów, c -popiół lotny EL Kozienice

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-P1. Konwersję prowadzono według schematu poniżej:



Obecność fazy zeolitowej w produkcie poreakcyjnym wyznaczono na podstawie badania XRD (Rysunek 2). Charakterystykę teksturalną powierzchni zeolitów przeprowadzono przy pomocy izotermy 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 izotermy adsorpcji ditlenku węgla wyznaczono powierzchnie właściwą S_{CO_2} 0°C oraz S_{CO_2} 25°C. Najważniejsze parametry teksturalne przedstawiono w tabeli nr 1.



Rysunek 2. Rentgenowska analiza fazowa zeolitów: Na-X, Na-A, Na-P1

Parametr / Próbką	Na-P1	Na-A	Na-X
$S_{\text{BET}}[\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$	98,49	17,08	218,75
$S_{\text{CO}_2 0^\circ\text{C}}[\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$	100,60	104,51	279,06
$S_{\text{CO}_2 25^\circ\text{C}}[\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$	119,55	114,90	300,07
$S_{\text{mik.t}}[\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$	17,69	21,53	220,34
$S_{\text{mez.t}}[\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$	88,38	1,42	61,52
$V_{\text{mik.t}}[\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$	0,0061	0,0075	0,0775
$V_{\text{mez.t}}[\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$	0,2957	0,0373	0,1467
$V_{\text{tot}}[\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$	0,3018	0,0449	0,2242
$D_{\text{mez}}[\text{Å}]$	133,8	105,78	95,35
$D_{\text{śred}}[\text{Å}]$	113,8	78,3	31,82

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

W pracy przedstawiono wyniki badań teksturalnych dla zeolitów otrzymanych z popiołu lotnego ze spalania węgla kamiennego z El Kożenice. Próby przeprowadzone z popiołem lotnym z EL Bełchatów nie dały pozytywnych efektów. Związane jest to z mniejszą zawartością związków glinu 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 N_2 jak i CO_2 . Inaczej wygląda sytuacja z zeolitem Na-A gdzie wielkość porów jest zbyt mała aby pochłonąć N_2 ale jest odpowiednia dla cząsteczki CO_2 o czym świadczy między innymi większa powierzchnia właściwa mierzona CO_2 . 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.

- Ahmaruzzaman M. A, (2010), Review on the utilization of fly ash, *Prog. Energy Combust. Sci*; **36**(3),327–63.
- Rosik-Dulewska Czesława (2012), Podstawy gospodarki odpadami, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2012, 378.
- Wdowin M., Franus M., Panek R., Bandura L., Franus Wojciech; (2014), The conversion technology of fly ash into zeolites, *Clean Technologies and Environmental Policy*, **16**,1217-1223.
- Querol X., Plana F., Alastuey A., Lopez-Soler A., (1997b), Synthesis of Na-zeolites from fly ash, *Fuel*, **76**, 793-799.