

ТЕЦ с нулеви емисии чрез синтез на зеолити от пепелта получена от изгаряне на въглища и прилагането им за улавяне на въглероден диоксид

Деница Згурева, Силвия Бойчева

Синтезирани са зеолити А и Х чрез двустадийна алкална конверсия на летяща пепел от изгарянето на лигнитни въглища. Изследвана е адсорбционната способност на получените материали по отношение на въглероден диоксид и приложимостта им към технологиите за улавяне на въглеродни емисии. Установена е физична адсорбция на CO_2 от синтетичните зеолити чрез ИЧ спектроскопски анализ. Прилагането на такъв процес предполага затворен безотпаден цикъл за опазване на околната среда в ТЕЦ.

Ключови думи: адсорбция на CO_2 , синтетични зеолити, термогравиметрия

TPP with zero emissions through synthesis of zeolites by coal fly ash and their application for capturing of carbon dioxide

Denitza Zgureva, Silvia Boycheva

Zeolites by types A and X were synthesized through two-stage alkaline conversion by lignite coal fly ash. It was studied their adsorption capacity toward carbon dioxide and the possibility for their application in carbon capture technologies. It was investigated the physical adsorption of CO_2 by synthetic zeolites through Infrared spectroscopy. The integration of this process is a prerequisite for realization of closed wasteless cycle for environmental protection in thermal power plants.

Въведение

Енергетиката е сектор с първостепенна роля в държавната икономическа стабилност. В България най-голям дял, като първичен източник на енергия за производството на електрическа и топлинна енергия, имат органичните горива: въглища, природен газ и мазут. По данни за 2012 г. 50 % от производството на електроенергия и 97 % от производството на топлинна енергия в страната е реализирано в ТЕЦ, изгарящи органични горива. За получаването на тази енергия са оползотворени $1038 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ природен газ и $32,53 \cdot 10^6 \text{ t}$ въглища (от които $29,10 \cdot 10^6 \text{ t}$ са лигнитни въглища от находището „Марица-Изток“). В процеса на изгаряне на органичните горива се получават редица вторични продукти, които се явяват сериозен замърсител на околната среда. При изгарянето на разпрасени въглища се продуцират газови емисии на SO_x , NO_x , CO_2 и други, както и твърд остатък под формата на дънна пепел и летяща пепел (ЛП). При изгарянето на природен газ се получават основно NO_x и CO_2 емисии и то в значително по-висока концентрация спрямо при изгарянето на твърди горива. Европейските екологични изисквания ограничават тези замърсители като налагат пределно допустими норми за емисиите им в атмосферния въздух.

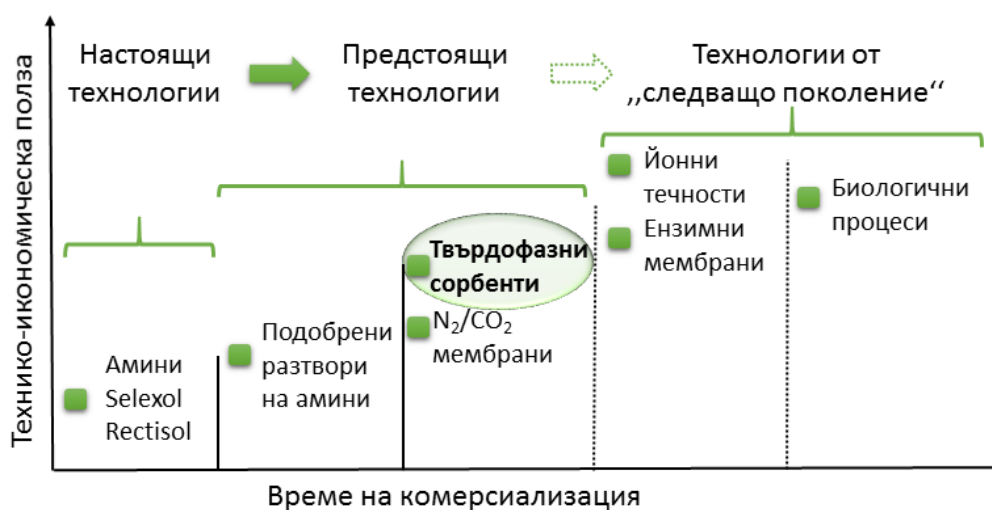
На Фигура 1 са показани схематично реализираните в България технологии за намаляването на вредни емисии в работещите ТЕЦ, съгласно действащата нормативна уредба.



Фигура 1. Технологии за ограничаване на вредни емисии в ТЕЦ у нас

Въглеродните технологии – състояние и перспективи

Въглеродният диоксид се определя като основен парников газ, като 40 % от попадналия в атмосферата CO₂ е от горивните процеси, осъществявани в ТЕЦ. В световен мащаб се разработват редица технологии за неговото улавяне и депониране, които се систематизират в следните основни групи: изгаряне на горивата в среда на чист кислород, третиране на горивата преди осъществяване на горивен процес (интегриран с газификация паро-газов цикъл) и следгоривно улавяне на образувания CO₂ [1]. Последната технология е позната под името „post-combustion capturing“ (PCC) и е най-изгодна в технико-икономическо отношение за прилагане към съществуващи горивни инсталации. Основана се на химичната или физичната абсорбция на CO₂ от реагенти. При хемисорбционните технологии се използват водни разтвори на амини, а като физични абсорбенти са познати две фирмени разработки със следните търговски марки: Selexol и Rectisol [2]. Улавянето на CO₂ чрез PCC има два основни недостатъка: консумираната електроенергия за осъществяване на процеса е около 30% от произведената в дадена ТЕЦ, амините са силно токсични вещества. Това нагала разработването на по-ефективни и екологосъвместими технологии за улавянето на CO₂. На Фигура 2 е представена съпоставка на вече съществуващите технологии за PCC и на такива в етап на разработка. Използването на подобрени разтвори на амини повишава ефективността на процеса, но не решава проблема, свързан с тяхната токсичност.



Фигура 2. Сорбенти при post-combustion capturing технологията за улавяне на CO₂

Разработват се и мембрани за сепариране на CO₂ от останалите газообразни компоненти. Това са вече налични технологии, които обаче не са приложими в мащабни условия, такива като в една ТЕЦ. Проблем в технологиите с мембранна сепарация от една страна е ефективността на мембрания материал, а от друга – транспортирането на газовия поток през мембраната, което изисква значителна енергия. Използването на твърдофазни сорбенти би подобрило значително технико-икономическите показатели на процеса по улавяне на CO₂. За да е подходящо като твърдофазен сорбент, дадено вещество трябва да има развита специфична повърхност и дефинирана микро- и мезопорьозна структура. Такива твърди вещества са зеолитите, които могат да бъдат, както натурални, така и синтетични. Синтетичните зеолити от тип А и X се характеризират с голяма специфична повърхност: до 900 m²/g и пори с размери от 5,0 Å до 7,5 Å [3], които позволяват физичното адсорбиране на молекулите на CO₂ с диаметър 3,2 Å.

Зеолитите са приложими към сепарацията на газове потоци в технологични схеми на адсорбция/десорбция, управляеми чрез налягането на газовите потоци (PSA). Адсорбцията на CO₂ от зеолити в PSA инсталации е широко прилаган метод за сепарация на CO₂ при процесите за производство на H₂ от биогаз и за концентриране на CH₄.

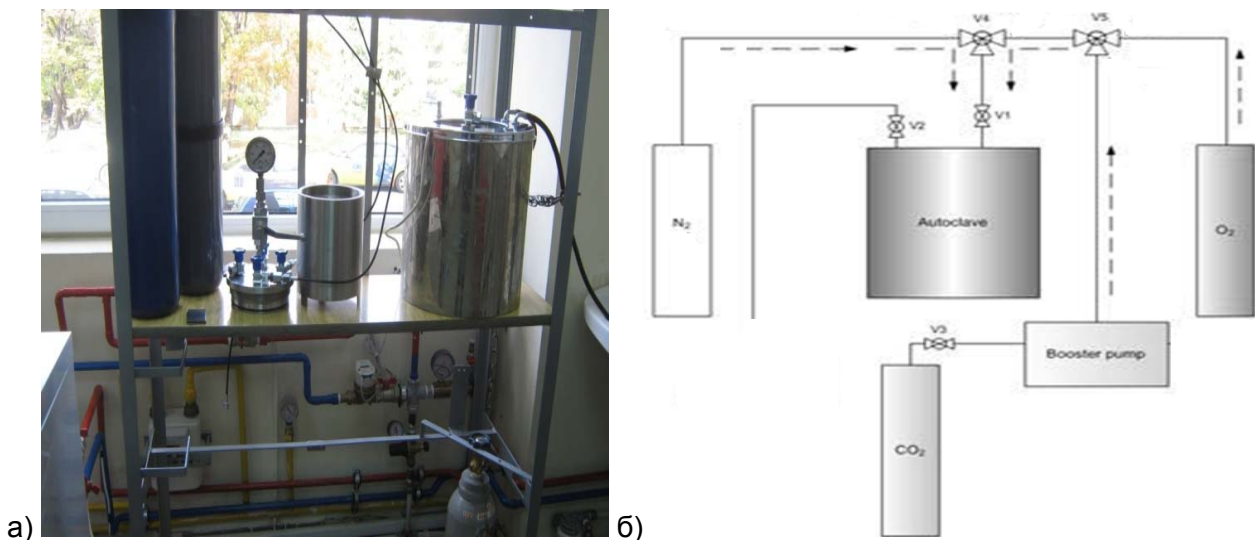
Подходящи суровини за синтез на зеолити са алумосиликатни материали, в това число и ЛП от изгарянето на въглища [4]. В предишни изследвания подложихме ЛП, добита от електрофилтрите на ТЕЦ „Марица-Изток 2“, на лабораторни синтези за получаване на зеолитни материали [5]. Изследвано е влиянието на параметрите на синтез върху процеса на зеолитизация на пепелта, като е постигнато контролирано получаване на зеолитни фази тип А и X.

Целта на настоящото изследване е да се определи адсорбционната способност на вече синтезираните зеолити по отношение на CO₂ емисии, което ще е предпоставка за осъществяване на горивен процес с нулеви емисии в дадена ТЕЦ. Прилагането на такъв процес- затворен цикъл за опазване на околната среда в ТЕЦ, би подобрило значително технико-икономическите показатели на централата.

Експеримент - материали и методи

От ЛП, добита от електрофитрите на ТЕЦ „Марица-Изток 2“, са получени синтетични зеолити от тип А и X. Зеолитизацията на пепелта е проведена чрез двустъпален синтез-алкално стапяне и последваща хидротермална активация. Смеси от ЛП и натриева онова (NaOH) в съотношения от 1,6 до 2,4 са третирани термично при 550 °С в корундови тигли, което цели превръщане на алумосиликатните компоненти на пепелта в разтворими натриеви силикат и алуминат. След алкалното стапяне, получената твърдофазна смес се разтваря в дестилирана вода при продължително магнитно разбъркване, след което се зарежда в автоклав и се подлага на хидротермален синтез при 90 °С за 2 до 4 h. След синтеза, зеолитът се отделя чрез филтруване, промива се с дестилирана вода и се изсушава при 120 °С. Видът на получените зеолитни фази е идентифициран чрез проведен рентгеноструктурен анализ с дифрактометър тип Bruker D2 с $\text{CuK}\alpha$ -радиация и Ni филтър.

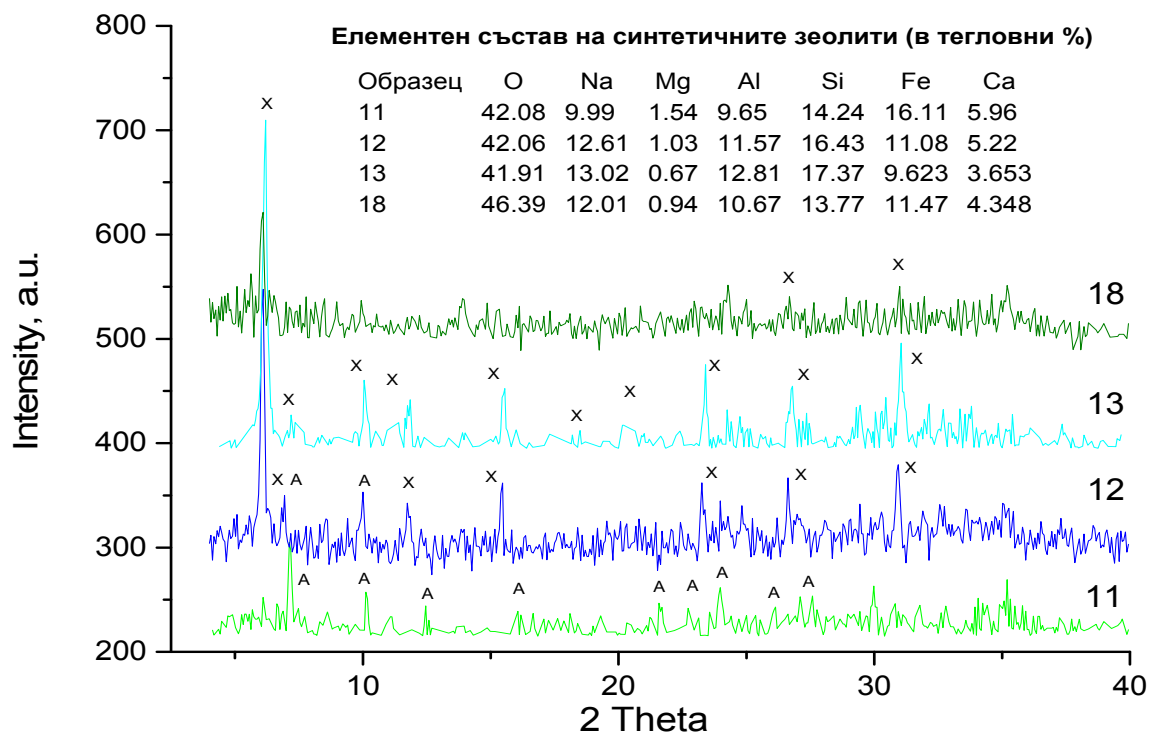
Синтезираните от въглищна пепел зеолити са изследвани по отношение на адсорбционната им способност към CO_2 с оглед изясняване на приложимостта им като адсорбенти за технологиите за улавяне на въглеродни емисии. Експериментите са проведени в затворен автоклав при стационарни условия, като тестваните образци са експонирани в среда на чист CO_2 без въвеждане на инертни газове. Преди провеждане на адсорбционните тестове, прахообразните синтетични зеолити се изсушават при 105 °С за 1 час с цел елиминиране на атмосферната влага и освобождаване на порите в зеолитната структура от водни молекули. Опитната постановка на лабораторните изпитания е представена на Фигура 3. Условиата на експериментите за всички образци са еднакви: налягане от 0,1 МРа, времетраене - 2 h. След извеждане от автоклава, материалите се съхраняват в ексикатор до подлагането им на анализ за установяване наличието на адсорбиран CO_2 . Анализите са проведени с инфрачервен (ИЧ) спектрометър тип Bruker Tensor 37. Преди поставянето им в ИЧ спектрометъра за анализ пробите се таблетират с KBr.



Фигура 3. Снимка (а) и схематична диаграма (б) на адсорбционната опитна установка.

Резултати и дискусии

Рентгеновите дифрактограми на изследваните образци са представени на Фигура 4. Рентгеноструктурният анализ дава информация за вида на получените кристални фази чрез съпоставяне на характеристичните им рефлексии с тези на референтни фази от рентгенографски бази данни по позицията на дифракционния ъгъл (θ).

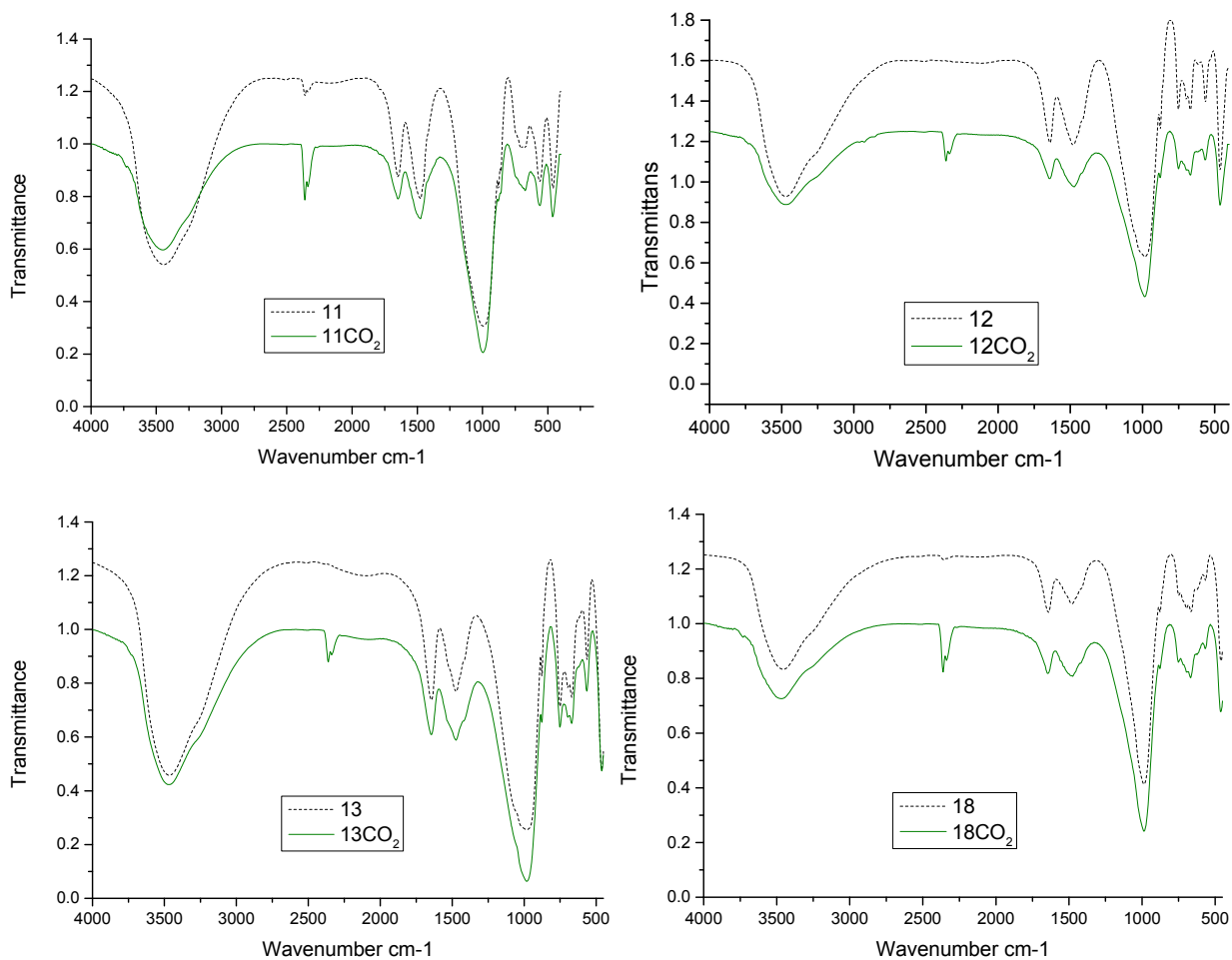


Фигура 4. Рентгеноструктурни дифрактограми на зеолити синтезирани от ЛП

Дифрактограмите показват зеолитизация на ЛП при всички изследвани образци. Установява се чиста фаза на зеолит А при образец 11, наличие на две зеолитни фази А и Х при образец 12, като Х фазата е доминантна, показател за което е по-силният интензитет на характеристикните рефлексии. При образец 13 се идентифицира еднофазна структура на зеолит Х. Дифрактограмата на образец 18 показва смесена зеолитна структура с доминантна фаза Х.

Зеолитите от въглищна пепел са изследвани по отношение на техния адсорбционен капацитет към CO_2 , като за установяване на наличието на адсорбиран CO_2 в структурата на материала е проведен ИЧ анализ. ИЧ вибрационната спектроскопия дава информация за характеристикните трептения на междуатомните връзки в дадена молекула или на определени атомни групи при облъчване с дължини на вълната от ИЧ спектралната област. Получават се спектри, показващи изменението на интензитета на ИЧ лъчението във функция от дължината на вълната (или честотата), като регистрираните абсорбционни зони са резултат от колебанията (вибрационните преходи) на атомите в структурните единици. ИЧ спектроскопията е с висока степен на селективност, тъй като вибрационният спектър на всяка молекула е уникален. За разчитане на експерименталните спектри са използвани литературни данни за характеристикните трептения в зеолитните структури и трептенията на газовите CO_2 молекули.

Експерименталните ИЧ спектри на синтезираните от летяща пепел зеолити, измерени преди и след експозицията им на CO_2 са представени на Фиг. 5.



Фиг. 5. Експериментални ИЧ спектри на синтезираните от летища пепел зеолити преди и след експозицията им на CO₂

Върху спектрите се наблюдават характеристичните области на трептене на зеолитните структурни групи, обобщени в таблица 1.

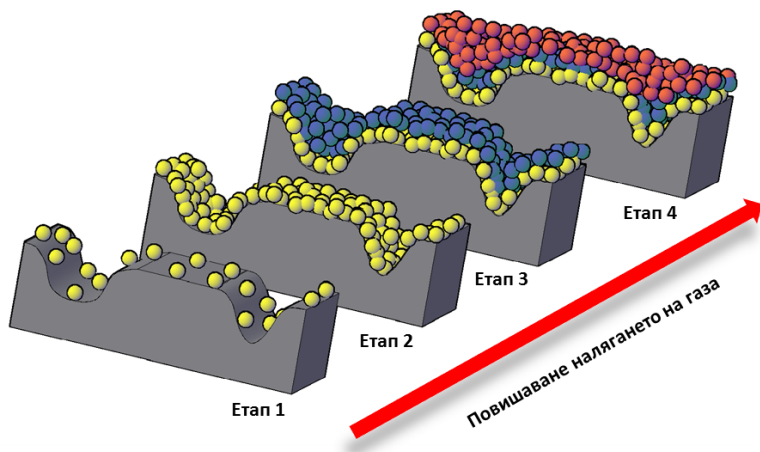
Таблица 1. Характеристични ИЧ колебания на зеолитните структури.

Но.	Вътрешни вибрации на тетраедъра	Дължина на вълната, cm ⁻¹	
1	Зеолитна вода, Н-О-Н	3467, 1643, 1473	
2	Асиметрични трептения	1048, 977	
3	Симетрични трептения	744, 666	
4	Si-O, Al-O връзки	460	
Вибрации на външни връзи			
5	Двойни пръстени (DR6)	560	
6	Асиметрични трептения	1070	

Характеристичните ИЧ вибрации на физически адсорбираните CO₂ молекули се проявяват върху спектъра като адсорбционна зона при честота 2350 cm⁻¹.

Експерименталните ИЧ спектри на всички тествани зеолити са показателни за наличието на физична адсорбция на CO_2 .

При увеличаване на налягането на CO_2 в автоклава се очаква увеличаване на адсорбционния капацитет, тъй като адсорбцията на газовите молекули върху порьозната зеолитна структура протича по схемата, представена на Фиг. 6.

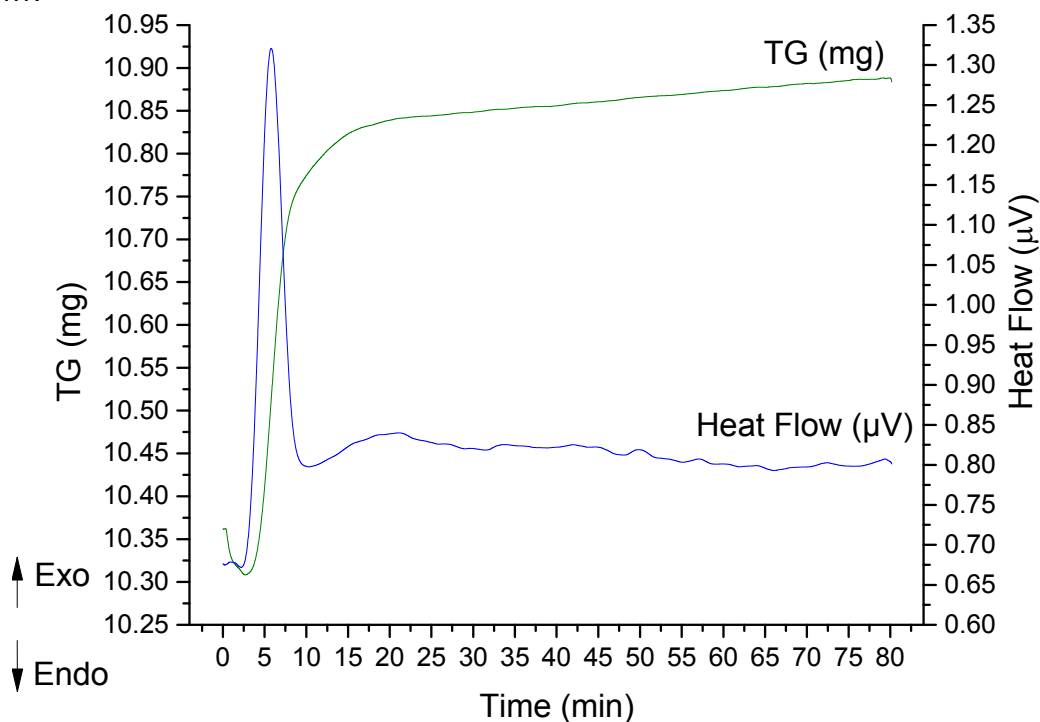


Фиг. 6. Етапи на адсорбция при увеличаване на налягането на адсорбата.

Етапите на адсорбция при увеличаване на налягането на CO_2 са следните:

- Етап 1 - начало на адсорбция;
- Етап 2 - формиране на монослой – еднослойна адсорбция;
- Етап 3 - многослойна адсорбция, запълване на по-малките пори;
- Етап 4 - пълно покриване на адсорбционната повърхност с молекули на адсорбата и запълване на порите на зеолита (капилярна кондензация).

За количествена оценка на адсорбционния капацитет на синтезирани от леляща пепел зеолити са проведени предварителни термогравиметрични изследвания на образец 12, които показват стойности на адсорбция от $60 \text{ mg CO}_2/\text{g}$ зеолит при температура $22 \text{ }^\circ\text{C}$ и дебит на газа 40 ml/min . На Фигура 7 е представена термограмата от проведения експеримент.



Фиг. 7. Термогравиметричен анализ на динамична адсорбция на CO_2 от зеолит от ЛП.

В интервала 2-15 минути, теглото на анализираната зеолитна проба рязко се повишава, респективно количеството CO₂ намалява, в следствие на процес на интензивна адсорбция. След 15 минута, процесът на адсорбция продължава да се развива, но с много по-ниска скорост, като след 80 минути процесът се е установил като равновесен.

Заклучение

Синтезираните от летящата пепел, получена от изгарянето на лигнитни въглища, зеолити А и Х показват потенциал за приложимост към технологиите за улавяне на въглероден диоксид. Наличието на физична адсорбция е доказано чрез спектрален ИЧ анализ. За цялостна оценка на адсорбционните им свойства изследванията ще продължат в следните направления:

- измерване на адсорбционни капацитети по отношение на CO₂ при еднослойна адсорбция, многослойна адсорбция и капилярна кондензация чрез построяване на експериментални адсорбционни изотерми;
- измерване на повърхностни характеристики - обща повърхностна площ, специфична повърхност, обем на порите при насищане на порьозната структура, разпределение на порите по размер;
- изчисляване на термодинамични показатели на адсорбционния процес - енергия на адсорбция;

Оползотворяването на летящата пепел, чрез конверсията ѝ в зеолити, в технологиите за улавяне на въглеродни емисии в ТЕЦ е екологосъвместима и безотпадна алтернатива за постигане на нулеви емисии при енергопроизводството.

Литература

- [1] Бойчева С., Системи и устройства за опазване на околната среда в топлоенергийни обекти, Издаделство на Технически Университет - София, София, ISBN: 978-954-438-895-9, 2011;
- [2] Zhao M., Minett A., Harris A., A review of techno-economic models for retrofitting of conventional pulverised-coal power plants for post-combustion capture (PCC) of CO₂, Energy Environ. Sci. 6, 25-40, 2013.
- [3] Querol X., Moreno N., Umana J.C., Alastuey A., Hernandez E., Lopez-Soler A., Plana F., Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview, International Journal of Coal Geology 50, 413-423, 2002;
- [4] Ahmaruzzaman M., A review on the utilization of fly ash, Progress and combustion science 36, 327-363, 2010;
- [5] Zgureva D., Boycheva S., Utilization of fly ash by-products from the coal combustion in environmental protection systems, Сборник с доклади от научна конференция на Хумболдтов Съюз - Сърбия: Resources of Danubian Region: the Possibility of Cooperation and Utilization, Belgrad, ISBN 978-86-916771-1-4, 2013.

Автори

маг. инж. Деница Маринова Згурева: ТУ-София, e-mail: dzgureva@gmail.com
доц. д-р. инж. Силвия Василева Бойчева: ТУ-София, e-mail: sboycheva@tu-sofia.bg