

Сравнителни изследвания върху зеолитизацията на летяща пепел от ТЕЦ „AES Гълъбово” и ТЕЦ „Марица Изток 2”

Деница Згурева, Силвия Бойчева

Проведени са химични и кристалографски изследвания на летящата пепел от изгарянето на местни лигнитни въглища в ТЕЦ „AES Гълъбово”. Установено е съдържание на алумосиликатната съставляваща над 70 wt.%, като около 65 % от нея са в аморфно състояние. Идентифицираните кристални фази в състава на пепелта са quartz, magnetite, hematite, mullite и anorthite. Изследванана е зеолитизацията на летящата пепел чрез алкално стапяне и хидротермална активация с различна продължителност, като е получен над 70 %-ен добив на зеолит Na-X от алумосиликатната компонента. Изследвана е специфичната площ на синтезираните зеолити по стандартен BET метод. На база на получените резултати е направен сравнителен анализ върху зеолитизацията на летяща пепел от ТЕЦ „AES Гълъбово“ и ТЕЦ „Марица Изток 2“.

Ключови думи: летяща пепел, синтетични зеолити, адсорбция на газове емисии

Comparative studies on the zeolitization fly ash from different Bulgarian power plants TPP “AES Galabovo” and TPP “Maritza East 2”

Denitza Zgureva, Silvia Boycheva

Chemical and crystallographic studies on fly ash obtained by incineration of local lignite coal in TPP “AES Galabovo” were performed. The content of aluminosilicate material is over 70% as approximately 65 % of which is in amorphous stage. In the fly ash are identified quartz, magnetite, hematite, mullite, and anorthite in crystalline phase. It was investigated the zeolitization of fly ash through fusion-hydrothermal activation at different duration of synthesis. The obtained zeolitic yield is over 70% of Na-X type zeolite based on the aluminosilicate content. Specific surface area of synthetic zeolites was studied with the standard BET model. Based on the results, it was performed comparative analysis of zeolitization of fly ash from different Bulgarian power plants- TPP “AES Galabovo” and TPP “Maritza East 2”.

Key words: fly ash, synthetic zeolites, adsorption of gaseous emissions

Въведение

През последните години интензивно се разработват технологични решения за оползотворяване на пепелта от топлоелектрическите централи (ТЕЦ), изгарящи въглища, като част от световната стратегия за опазване на околната среда при производството на топлинна и електрическа енергия. Летящата пепел (ЛП), в съвременен аспект, не се разглежда като отпадъчен продукт, а като суровинен ресурс за екстракцията на ценни елементи, синтез на адсорбенти за почистване на димни газове и води, молекулни сита, йонообменници, каталитични носители, конструкционни пълнежи в цименти, олекотена керамика, геополимери и др. [1,2].

Характеристиките на ЛП зависят основно от вида и състава на изходните въглища, но също така се изменят в известни граници и в зависимост от вида на горивната уредба и режимните параметри [3]. В тази връзка при разработването на технологии за нейното

оползотворяване трябва да се отчита и адаптивността им при динамика в състава, морфологията и гранулометрията ѝ.

В предишни наши публикации са направени задълбочени изследвания върху синтеза на зеолити от тип Na-X чрез алкална конверсия на ЛП от електрофилтрите на ТЕЦ „Марица Изток 2“, изгаряща лигнитни въглища от басейн „Марица Изток“, като са установени оптималните експериментални условия в зависимост от химичния състав и минералогията на пепелта [4,5]. Получените въглищни зеолити се изследват с оглед приложимостта им като адсорбенти за улавяне на въглеродни емисии, при което са постигнати оптимистични резултати [6].

Процесът на зеолитизация на въглищна пепел освен от условията на синтез се влияе и от съотношенията $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и аморфна/кристална съставляваща в състава на изходната суровина [7]. Високосилициевите зеолити от типа Na-X се получават при молни съотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 3$. При ускорен синтез с термична активация, аморфната алумосиликатна компонента преминава в разтворими натриеви силикати и алуминати при температурата на хидротермална алкална обработка, докато кристалните фази quartz и mullite изискват алкално стапяне при температури над $550\text{ }^\circ\text{C}$ [7].

Въвеждането на първични методи за ограничаване на азотните оксиди (NO_x) към съществуващи ТЕЦ, свързани с понижаване на температурите в зоната на горене, се очаква да доведе до съществени изменения в морфологията на пепелните частици и по-малко в химичния им състав, свързано с промяната в скоростта им на охлаждане. Такъв тип технология е интегрирана в горивната система на парогенераторите, инсталирани в ТЕЦ „AES Гълъбово“.

Целта на настоящата публикация е да се изследва приложимостта на установените технологични подходи, експериментални условия и закономерности при зеолитизацията на летяща пепел от ТЕЦ „Марица Изток 2“ към летяща пепел от ТЕЦ „AES Гълъбово“, при изгаряне и в двете ТЕЦ на лигнитни въглища от басейна „Марица-Изток“.

Експеримент - материали и методи

ЛП, добита от електрофилтрите на ТЕЦ „AES Гълъбово“ (LP_{AES}) е подложена на зеолитизация чрез двустъпален синтез - алкално стапяне и последваща хидротермална активация. Реакционни смеси от ЛП и натриева онова (NaOH) в съотношение 1/2 са третирани термично при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в никелови тигли. Твърда фаза, получена след алкалното стапяне, се разтваря в дестилирана вода при продължително магнитно разбъркване, след което се зарежда в автоклав и се подлага на хидротермален синтез при $90\text{ }^\circ\text{C}$ за време от 2 до 21 h. Синтезираният материал се отделя чрез филтруване, промива се с дестилирана вода и се изсушава при $120\text{ }^\circ\text{C}$. Идентификацията на кристалните фази в LP_{AES} и видът на получените зеолити са определени чрез рентгеноструктурен анализ с дифрактометър тип Bruker D2 с CuK_α -лъчение и Ni-филтър. С помощта на системата за измерване на повърхност и порьозност TriStar II 3020, Micromeritics, са построени изотермите на адсорбция и десорбция на синтезираните материали с работен газ N_2 при температура 77 K. От експерименталните изотерми са определени специфичната повърхност (S_{BET} , g/m^2), площта (S_{micro} , m^2/g) и обема (V_{micro} , cm^3/g) на микропорите и обема на мезопорите (V_{meso} , cm^3/g) на зеолитите от LP_{AES} .

Получените резултати са сравнени с тези от аналогичен експеримент, при който изходна суровина е ЛП от ТЕЦ „Марица Изток 2“ (LP_{ME2}).

Резултати и дискусии

Химичният макрокомпонентен състав и основните физикохимични характеристики на проби летяща пепел, получени при прахово изгаряне на лигнитни въглища от басейна „Марица Изток“ в две различни топлоелектрически централи ТЕЦ „AES Гълъбово“ (LP_{AES}) и ТЕЦ „Марица Изток 2“ (LP_{ME2}) са представени в Таблица 1.

Таблица 1. Химичен състав и физикохимични характеристики на проби от ЛП_{AES} и ЛП_{ME2}.

Пепел	SiO ₂ wt%	Al ₂ O ₃ wt%	Fe ₂ O ₃ wt%	MgO wt%	SO ₃ wt%	CaO wt%	ρ kg/m ³	Фракция
AES	46.58	23.26	14.73	0.81	2.49	3.01	1940	d ₅₀ <0.045 mm
МИ 2	52.66	23.37	8.72	2.75	2.40	5.75	3070	d ₁₀₀ =0.125-0.250mm

Поради това, че сумарното съдържание на SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃>70 wt% и съдържанието на CaO е твърде ниско (<<20 wt%), според Международния кристалографски стандарт ASTM C168, изследваните ЛП от двете ТЕЦ, независимо че са получени като субпродукт от изгарянето на сравнително млади по произход лигнитни въглища, се отнасят към клас F. Тъй като концентрацията на CaO в състава на тези материали е малка, то и самоциментиращата им способност е ниска, което налага добавяне на вар при оползотворяването им като суровини за получаване на портланд цимент. Съществена разлика е установена при изследване на гранулометричния състав на ЛП_{AES} и ЛП_{ME2}, като частиците на ЛП_{ME2} са с диаметър, надвишаващ значително нормирания по ASTM C168 за добавките към цименти (d₇₅<0.045 mm). От друга страна, пепелните частици с по-малък размер се очаква да имат по-висока скорост на разтваряне на алумосиликатната компонента при алкалното третиране, с което да се постигне по-висок добив на реакционен продукт.

Летящата пепел и от двата източника е предимно алумосиликатен материал с еднакво съдържание на Al₂O₃, а това на SiO₂ се изменя в близки граници. Тегловните съотношения SiO₂/Al₂O₃ са ~2.00 при ЛП_{AES} и ~2.25 при ЛП_{ME2}, а молните - съответно ~3.4 и ~3.8. По отношение на алумосиликатната си компонента пепелта и от двете ТЕЦ е подходящ материал за синтез на високосилициевии зеолити от тип Na-X, които изискват оптимални молни съотношения SiO₂/Al₂O₃>3 [7], без да е необходимо добавяне на силикатна суровина (като водно стъкло или каолин) за корекция на състава на пепелта. Желязо-съдържащите компоненти, изразени като Fe₂O₃, са в по-висока концентрация в пепелта от ТЕЦ „AES Гълъбово”, но те не са градивен компонент на зеолитната структурна мрежа.

Рентгеновите дифрактограми на изследваните пепели са представени на Фиг. 1. Рентгеноструктурният анализ дава информация за вида на наличните кристални фази чрез съпоставяне на характеристичните им рефлексии с тези на референтни фази от рентгенографски бази данни по позицията на дифракционния ъгъл (2θ). От рентгенограмата се изчислява и процентното съдържание на аморфна и кристална фаза в изследваните образци, на база съотношението на геометричните площи, определени от аморфното хало и пиковите на кристалните фази. Подробен анализ на структурните характеристики на ЛП от ТЕЦ „Марица Изток 2“ е публикуван в предишни изследвания [8].

От дифрактограмата на ЛП_{AES} се отчита наличието на пет основни кристални фази: Quartz (α-SiO₂), Anorthite (CaAl₂Si₂O₈), Mullite (Al₆Si₂O₁₃), Magnetite (Fe₃O₄) и Hematite (α-Fe₂O₃). Основната разлика в кристалографията на пепелта от двете ТЕЦ е липсата на гипс (CaSO₄) в ЛП_{AES}, което се обяснява със свързването на калция в алумосиликатния минерал Anorthite. Съпоставяйки резултатите от химичния и рентгеновия анализи, може да се заключи, че аморфната компонента на ЛП е съставена основно от аморфен SiO₂ и стъклообразни алумосиликати от типа a:SiO₂xAl₂O₃.

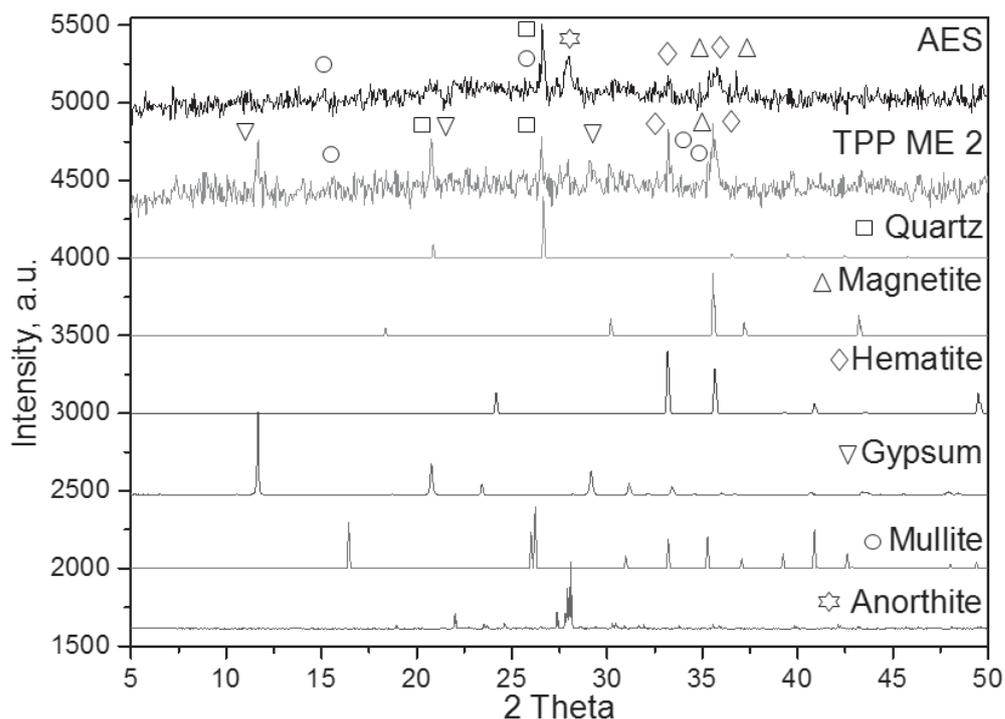
В структурно отношение, ЛП_{AES} се отличава със значително по-висок дял на аморфната съставляваща ~65 % в сравнение с ~43 % при ЛП_{ME2}.

По-високата степен на аморфизация се обяснява с по-високата скорост на охлаждане на пепелните частици, което се обуславя от няколко фактора, свързани с особеностите на горивния процес като:

- разпределение на температурния профил по височина на пещната камера;
- максимална температура на горивния процес;

- времепрестой на въглищните, респективно пепелни частици в обема на енергийния парогенератор.

Скоростта на охлаждане на димните газове от изхода на печната камера до електрофилтрите зависи от конструктивните и режимни параметри на парогенератора, както и от характеристиките на използваното гориво. За даден парогенератор тя може да бъде определена след топлинни и аеродинамични пресмятания на газовия му тракт [9].

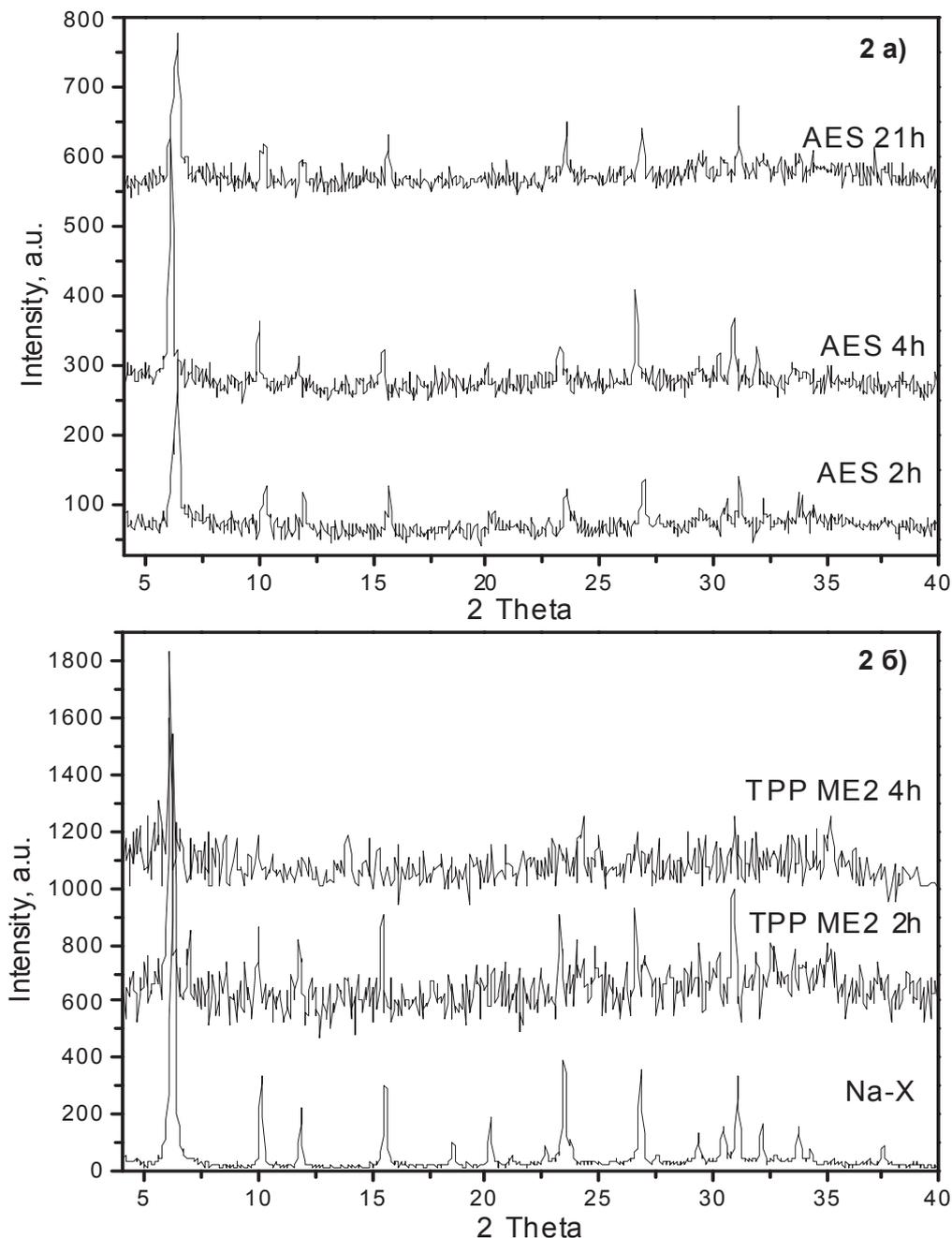


Фиг. 1. Рентгенови дифрактограми на изследваните пепели.

Предпоставка за високото процентно съдържание на аморфна маса е и контролът на емисиите от азотни оксиди в ТЕЦ „AES Гълъбово“ чрез първични методи, включващи, както нискоемисионни горелки, така и подаване на въздух над основната зона на горене. За да се постигнат по-ниски емисии на NO_x , горивният процес се зонира, като се създават условия за подстехиометрично горене в зоната на основните горелки и подаване на допълнителен въздух в зоната за доизгаряне. Зонираното подаване на въздух за горене води до повишаване на температурата на димните газове на изход от печната камера ($950\text{--}1175\text{ }^\circ\text{C}$ по данни от пирометрични измервания при нетен номинален товар на енергоблока 300 MW и топлина на изгаряне на въглищата $Q_i^r = 6.85\text{--}7.12\text{ MJ/kg}$) и съответно до нарастване скоростта на охлаждане на размякнатата пепелна частица при движението ѝ до електростатичните утайтели ($120\text{--}200\text{ }^\circ\text{C/s}$), което е и необходимо условие за аморфизация на веществата. Температурата на изходящите от печта димни газове в обема на парогенератор П-62 в ТЕЦ „Марица Изток 2“, има по-ниска стойност – $930\text{ }^\circ\text{C}$ при електрически товар на блока 200 MW и $Q_i^r = 6.59\text{ MJ/kg}$ [10].

Рентгенограмите на синтезираните зеолити от ЛП_{AES} са представени на Фиг. 2 а), като за съпоставка на Фиг. 2 б) са показани дифрактограми на образци на основата на ЛП_{ME2} и на референтен Na-X зеолит, получен от чисти изходни материали. Изследвана е кинетиката на

процеса на зеолитизация на лелящата пепел от двете ТЕЦ при еднакви условия на синтез - концентрация на изходните реагенти и температури на двустъпалния синтез.

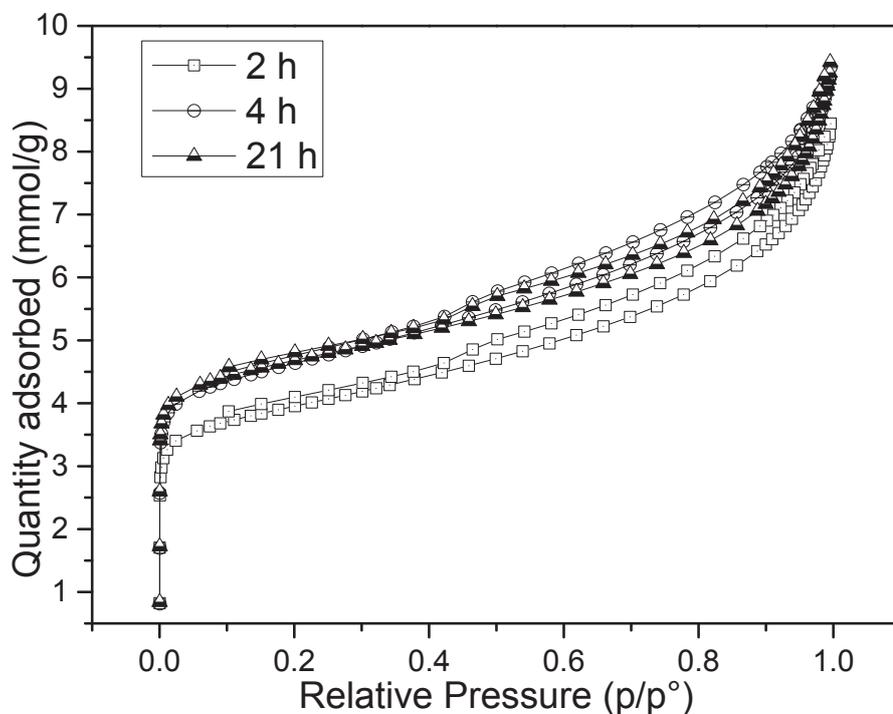


Фиг. 2. Рентгенограми на синтезираните зеолити от ЛПАES (а), ЛPMЕ2 и референтен Na-X зеолит (б).

Кинетиката на зеолитизация на ЛПАES е изследвана при продължителност на хидротермалната активация 2, 4 и 21 h. При трите образци се регистрират характеристичните рефлексии на Na-X зеолитна структура и отсъствие на аморфно хало, което е показател за пълната трансформация на аморфните SiO₂ и алумосиликати в кристален зеолит. С увеличаване времето на активация от 2 на 4 h интензитетът на характеристичните пикове значително нараства, което е показател за по-висок добив на синтетичен зеолит. При продължителна хидротермална активация от 21 h, интензитетът на пиковете на Na-X

намалява, като най-интензивният за структурата пик при $2\Theta=6.29^\circ$ има изразен широк максимум, което е показател за промяна в размера на отделните кристали. В съпоставка, при образеца получен от ЛП_{МЕ2} при 2 h хидротермална активация също се регистрират характерните за структурата на Na-X зеолит пикове, като на рентгенограмата не се отчитат остатъчни от пепелта кристални фази или фази на други минерали. С увеличаване на времето на синтез на 4 h се наблюдава намаляване на интензитета на характерните за тази структура пикове и липсата на такива при $2\Theta=10.16; 11.86; 15.58$ и 23.47 . Появата на пикове при $2\Theta=13.92; 24.32$ и 35.23 показва наличието на втора зеолитна структура тип Sodalite, която за целите на изследователската програма е нежелан краен продукт, поради ниската си специфична повърхност и малка поръзност.

На Фиг. 3 са представени експерименталните адсорбционно-десорбционни изотерми на синтетичните зеолити от ЛП_{AES}.



Фиг. 3. Експериментални изотерми на адсорбция и десорбция на зеолити от летяща пепел от ТЕЦ „AES Гълъбово”, получени при различна продължителност на хидротемалната активация.

Трите изследвани образци показват сходство в поведението си при адсорбция и десорбция на N_2 и според класификацията на международната номенклатура IUPAC (1985 г.) техните изотерми са от тип IV, който е характерен за смесена микро- и мезопорозна структура. При всички образци се регистрира интензивна адсорбция при ниски налягания (p/p_0), свързана със запълването на микропорите в структурата. Следва прогресивна многослойна адсорбция при средни стойности на p/p_0 с хистерезис, определен от адсорбционната и десорбционната изотерми, характерен за капиларна кондензация в мезопорозни среди. С повишаване на относителното налягане $p/p_0 \rightarrow 1$ скоростта на адсорбция нараства, свързано със запълването на макропори. По отношение изменението в структурата на синтетичния материал в зависимост от времето на кристализация, експерименталните изотерми са в съответствие с резултатите от рентгеноструктурния анализ. Кристалността на образците, синтерирани 4 и 21 h, е съизмерима и по-висока от

тази на образеца с 2 h хидротермална активация. Адсорбционните им изотерми са отместени към по-голямо количество адсорбиран газ, поради по-високата им порьозност, като дялът на микропорите в структурата им е по-голям, предвид по-интензивната монослойна адсорбция.

Резултатите от изследването на повърхностните характеристики на всички образци, получени от ЛП от двете ТЕЦ са представени в Табл. 2. Специфичната повърхност (S_{BET} , m^2/g), включваща външната и вътрешната площ, определена от всички по размер пори, както и тази, определена само от микропорите (S_{micro} , m^2/g), са изчислени от експерименталните изотерми по модела на Brunauer–Emmett–Teller (BET), приложен в областта на монослойна адсорбция. Обемът на мезопорите (V_{meso} , cm^3/g) е изчислен от изотермите на десорбция, прилагайки ВJН-модела. Обемът на микропорите (V_{micro} , cm^3/g) е изчислен чрез математическия модел t-plot, приложен към данните от адсорбционната изотерма. В Табл. 2 е представен и процентния добив на Na-X зеолит на база алумосиликатната маса на двете пепели, изчислен като съотношение на специфичните повърхности на синтезирания материал и референтен образец Na-X с площ от $779.85 \text{ m}^2/\text{g}$.

Таблица 2. Повърхност, порьозност и добив на зеолити от ЛП от ТЕЦ “Марица Изток 2” и ТЕЦ “AES Гълъбово”.

Образец	S_{BET} , m^2/g	S_{micro} , m^2/g	V_{micro} , cm^3/g	V_{meso} , cm^3/g	Добив на Na-X от алумосиликатната маса на ЛП, %
AES 2 h	310.61	186.55	0.083	0.158	57.03
AES 4 h	387.75	242.99	0.098	0.173	71.19
AES 21 h	379.20	253.99	0.108	0.153	69.62
ME2 2 h	176.17	94.82	0.039	0.124	29.71

Сравнителният анализ на резултатите от изследванията на повърхностните характеристики показва, че максимален добив от 71 % на зеолит Na-X от алумосиликатната компонента на ЛП_{AES} е постигнат след 4 h хидротермален синтез. Увеличаване на времето на хидротермална активация до 21 h води до намаляване на мезопорьозността на материала. При зеолитизацията на летящата пепел от ТЕЦ “AES Гълъбово” при еднакви условия на синтез е получен значително по-голям дял от зеолит Na-X в съпоставка с резултатите от лабораторните тестове с пепелта от ТЕЦ “Марица Изток 2”.

Заклучение

Проведените сравнителни изследвания върху макрокомпонентния състав и структурата на летяща пепел от изгарянето на лигнитни въглища от басейна „Марица-Изток” в две различни топлоелектрически централи ТЕЦ “AES Гълъбово” и ТЕЦ “Марица Изток 2” показаха сходство в алумосиликатния състав, но съществена разлика в гранулометрията и кристалографията, обусловено от конструктивните и режимни параметри на прахоприготвящите и горивните системи. От пепелта от ТЕЦ “AES Гълъбово” е получен значително по-голям дял от зеолит Na-X при сравними условия на синтез, поради по-големия дял на аморфна съставляваща и по-малки гранулометрични размери на папелните частици. Пепелта и от двете ТЕЦ е подходящ изходен материал за синтез на високопорьозен Na-X зеолит като на база на получените резултати се потвърждава приложимостта на предложената методология за синтез в динамични условия на работа на енергийни парогенератори, изгарящи лигнитни въглища от басейн „Марица Изток“.

Благодарности

Авторите изказват своята благодарност на Технически Университет – София за финансовата подкрепа на договор 152ПД0020-2. Деница Згурева благодари на Корпоративен Университет на Финансова Група Карол за предоставената стипендия.

Литература

- [1] Ahmaruzzaman M., A review on the utilization of fly ash, *Progress in Energy and Combustion Science* 36, 327–363, 2010;
- [2] Yao Z.T., Ji X.S., Sarker P.K, Tang J.H., Ge L.Q., Xia M.S., Xi Y.Q., A comprehensive review on the applications of coal Fly ash, *Earth-Science Reviews*, 141, 105-121, 2015;
- [3] Vassilev S., Vassileva Ch., A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behavior, *Fuel* 86, 1490–1512, 2007;
- [4] Zgureva D., Boycheva S., Utilization of fly ash by-products from the coal combustion in environmental protection systems, *Proceeding of Resources of Danubian Region: the Possibility of Cooperation and Utilization*, Belgrad, ISBN 978-86-916771-1-4, 2013;
- [5] Boycheva S., Zgureva D., Shoumkova A., Recycling of lignite coal fly ash by its conversion into zeolites, *Coal Combustion and Gasification Products* 7, p. 1-8, 2015;
- [6] Boycheva S., D. Zgureva, B. Barbov, Yu. Kalvachev, Synthetic micro- and nanocrystalline zeolites for environmental protection systems, In: *Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security* (P. Petkov, D. Tsiulyanu, W. Kulisch, C. Popov, Eds.), Springer, New York, 443-450, 2015;
- [7] Querol X., Moreno N., Uman 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;
- [8] Boycheva S., Fly ash from Thermal Power Plants burning domestic lignite coals as a silicate material for zeolite synthesis, *Journal of the University of Chemical technology and Metallurgy* 47, 155-160, 2012;
- [9] Григоров А., Тотев Т., Анализ на поведението на газовия тракт на котел ПК 38-4 при различно натоварване и качество на горивото, XV НК „ЕМФ’2010“, т. I, стр. 76-81, Созопол, 16-19.09.2010;
- [10] Тотев Т., Възможности за изгаряне на въглищни смеси в котли тип П-62 в ТЕЦ „Марица Изток 2“, XVII НК „ЕМФ’2012“, т. I, стр. 91-97, Созопол, 16-19.09.2012.

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