

Изследване на повърхностните характеристики на зеолити от летяща пепел като адсорбенти на въглеродни емисии

Деница Згурева, Силвия Бойчева

Изследвани са повърхностните характеристики на зеолити, получени чрез двустъпална алкална конверсия на въглищна пепел – алкално стапяне и хдротермален синтез, с оглед приложението им като адсорбенти на въглеродни емисии от горивни процеси. Построени са експериментални изотерми на адсорбция и десорбция на изследваните образци и чрез прилагане на Brunauer-Emmett-Teller (BET) и Barret-Joyner-Helenda (BJH) моделите е получена информация за специфичната им повърхност, обема и разпределението на порите им по размер, които са основни параметри за моделни изследвания на процесите за улавяне на CO₂ чрез физична адсорбция.

Ключови думи: зеолити от летяща пепел, въглеродни емисии, адсорбция, повърхност, порьозност

Surface studies of fly ash zeolites for their application as carbon dioxide adsorbents

Denitza Zgureva, Silviya Boycheva

Surface characteristics of zeolites, obtained by double-stage alkaline conversion of coal fly ash – fusion and hydrothermal synthesis, were investigated in view of their application in carbon capture technologies. Experimental isotherms of adsorption and desorption of the investigated samples were measured and analyzed by standard BET- and BJH-model. Specific surface area, pore volume and pore size distribution were calculated as main parameters for the evaluation of their carbon capture ability by physical sorption.

Key words: fly ash zeolites, carbon emissions, adsorption, surface, porosity

Въведение

По настоящем в световен мащаб интензивно се разработват технологии за намаляване на въглеродните емисии (CO₂) за предотвратяване на произтичащите от парниковия ефект природни катаклизми. Познатите до момента подходи за ограничаване на CO₂ от горивни процеси са: изгаряне на горивата в среда на чист кислород (oxy-fuel), третиране на горивата преди осъществяване на горивен процес (интегриран с газификация паро-газов цикъл) и следгоривно улавяне на образувания CO₂ [1]. Последното решение, известно като Post-combustion capture (PCC), се основава на сепарацията на CO₂ от потока димен газ и концентрирането му в чист от примеси поток, подлежащ на втечняване чрез компримиране.

Добрите технико-икономически показатели на PCC-системите са предпоставка за усиленото усъвършенстване на тази технология и нейното прилагане към съществуващи централи. Налични са няколко решения за улавяне на CO₂ след горивния процес: химична абсорбция, физична адсорбция и мембранна сепарация [2].

Проблемите на мембранната сепарация са свързани със селективността на мембраните и енергийните загуби при транспортирането на газовия поток през тях, което ограничава приложението на тази технология в мащабните условия на ТЕЦ.

РСС-инсталациите на хемисорбционен принцип работят с водни разтвори на амини и имат два основни недостатъка: висока консумация на енергия за десорбция (~30% от произведената в дадена ТЕЦ) и силната токсичност на амините.

Това налага разработването на по-ефективни и екологосъвместими технологии за улавянето на CO_2 , перспектива за които е физичната адсорбция, която се характеризира с редица предимства пред хемисорбцията:

- във всички случаи е екзотермичен процес и се реализира при ниски температури;
- обратим процес с възстановяване на адсорбента;
- енергийно-изгодна десорбция, поради слабите Ван-дер-Ваалсови сили на задържане на адсорбата;
- съвместимост с технологии за компримиране на десорбирания газ;
- екологосъвместимост, без отпадни продукти;
- висок адсорбционен капацитет при многослойна адсорбция и капиллярна кондензация във функция от повърхностните характеристики на адсорбента;
- без ограничения от стехиометрията на химични взаимодействия.

За постигане на висок адсорбционен капацитет се прилагат вещества с голяма специфична повърхност и микро- и мезопорозна структура с дефиниран размер на порите, надвишаващ диаметъра на молекулите на адсорбата.

В зависимост от диаметъра на порите веществата се класифицират като: макро- > 50 nm, мезо- 2-50 nm и микропорозни < 2 nm, като най-перспективни за адсорбция на газообразни компоненти се считат материалите със смесена микро-мезопорозна структура.

Синтетичните зеолити, получени от чисти изходни компоненти, тип А и X имат специфична повърхност до 900 m^2/g и пори с размери от 5.0 Å до 7.5 Å, които позволяват физична адсорбция на молекулите на CO_2 с диаметър 3.2 Å. Зеолитите са приложими към сепарацията на газови потоци в технологични схеми на адсорбция/десорбция, управляеми чрез налягането (PSA, VSA) или температурата (TSA) на газовите потоци [3].

В предишни изследвания, лятаща пепел (ЛП) добита от електрофилтрите на ТЕЦ „Марица-Изток 2“, беше подложена на експериментални изследвания за алкалната ѝ конверсия в зеолити, като са установени условия на синтез, при които са получени монофазни зеолитни структури от типа А и X [4].

Целта на настоящото изследване е да се определят повърхностните характеристики на така синтезираните зеолити за оценка приложимостта им в инсталации за улавяне на CO_2 в ТЕЦ след горивния процес. Обект на експериментална дейност са основните параметри, оказващи влияние върху потенциала на дадено вещество като твърдофазен сорбент като: специфична повърхностна площ, обем и разпределение на порите по размер.

Апаратура и експериментални процедури

За целите на настоящото изследване е използвана система за измерване на повърхностните характеристики на твърди материали TriSTAR II 3020, Micromeritics – фиг. 1.

Като работни газове са използвани N_2 и He с аналитична чистота (5N). Изследваните образци се зареждат в аналитични съдове и се дегазират при температура 260 °C от хигроскопична влага и атмосферни компоненти в продължение на 2 h под непрекъснат поток от He в апарат FlowPrep 60, Micromeritics. Претеглят се

на аналитична везна с точност ± 0.0002 g преди и след дегазацията и се зареждат за анализ в системата TriSTAR II 3020.

Вакуумират се до остатъчно налягане 10^{-3} mmHg, осигурено от вакуум помпа Edwards, след което се термостатират при температура 77 K, осигурена от течен азот чрез потапянето им в дюаровия съд на апарата.



Фиг.1. Апаратура за измерване на адсорбция-десорбция TriSTAR II 3020, Micromeritics в лабораторията по „Системи и устройства за опазване на околната среда в топлоенергийни обекти" при ТУ-София.

Принципът на измерване на повърхностните характеристики на твърдофазни вещества чрез физична адсорбция в статични условия е демонстриран на фиг. 2.

Последователността на измерването включва следните етапи:

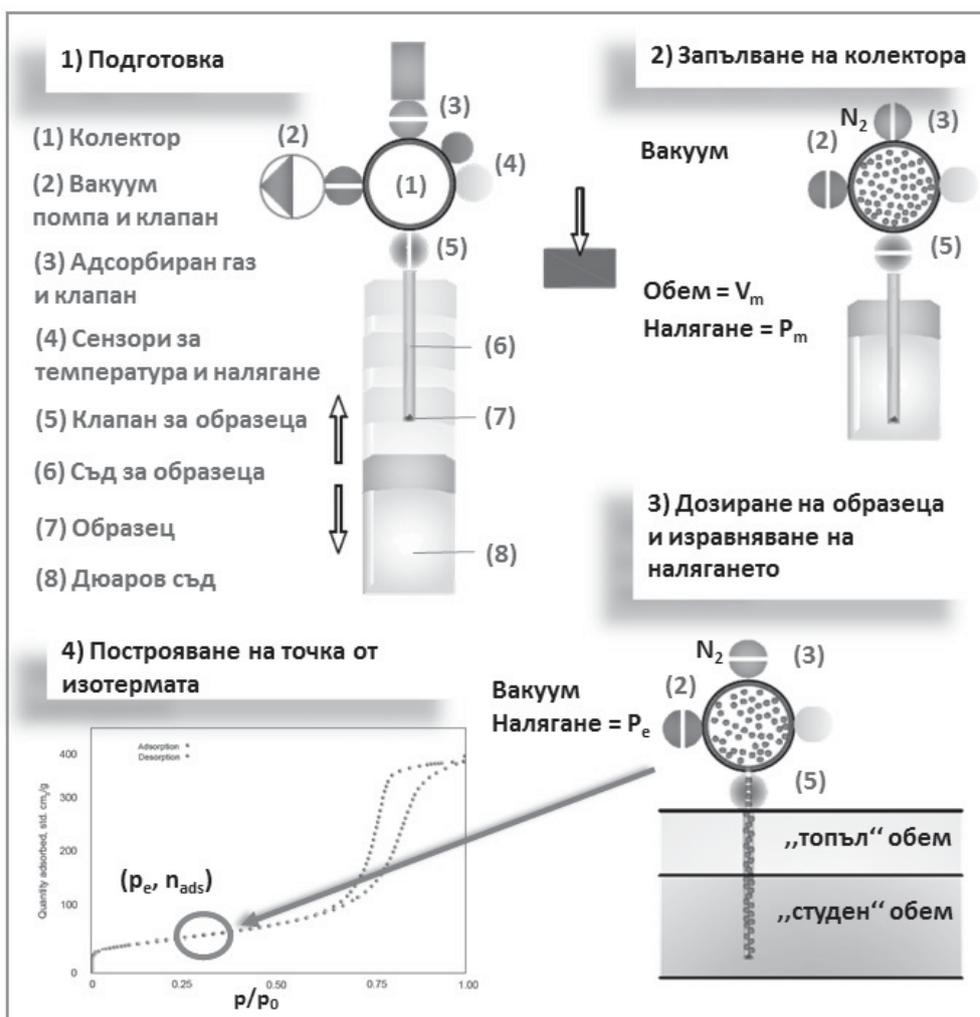
Етап 1: Подготовка на апарата за експеримент- вакуумиране на образеца:

- Клапан (3) на работния газ е затворен.
- Клапани (2) и (7) са отворени за осигуряване на вакуум в колектора и съда за пробата. Съдът за пробата е при атмосферна температура.
- При достигане на необходимия вакуум, клапани (2) и (7) се затварят, Дюаровият съд се издига и охлажда образеца до температура за анализ (77K).

Етап 2: Запълване на колектора с газ за анализ (азот). Осъществява се според уравнението на състоянието: $n_mRT = P_mV_m$

Етап 3: Дозирание на газ за анализ в образеца и построяване на точка от изотермата:

- Налягането се следи, докато достигне равновесна стойност и се записва в системата за мониторинг (p_e – равновесно налягане).
- При измерване на p_e се построява точка от изотермата с координати (p_e , n_{ads}), където n_{ads} е количеството адсорбиран от образеца газ.
- Клапан (7) се затваря, (3) се отваря и колектора се запълва при леко повишено налягане, след което процесът на дозирание и уравнивяване на налягането се повтаря, като се построяват и останалите точки от изотермата.
- Този цикъл продължава, докато налягането на газа за анализ се доближи до налягането му на насищане при съответната температура (77K).



Фиг. 2. Принцип на измерване на повърхностните характеристики на твърдофазни вещества чрез физична адсорбция в статични условия.

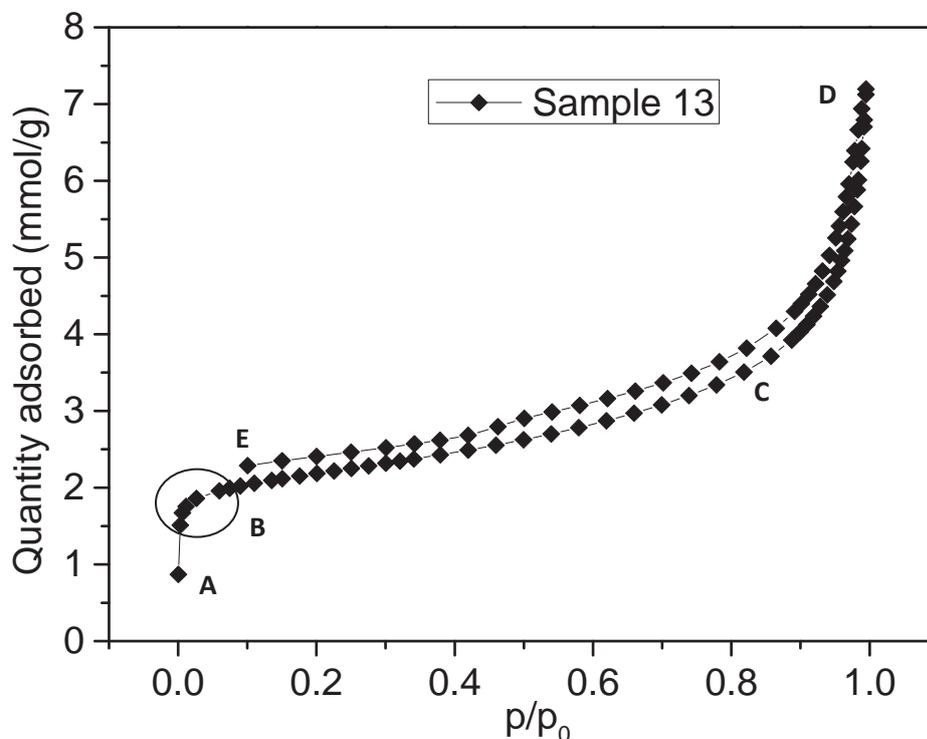
Експериментални резултати и дискусии

Процесът на адсорбция се състои в адхезирането на флуид (адсорбат) върху повърхността на твърдо тяло (адсорбент). Взаимодействието между адсорбента и адсорбата при физичен процес се обуславя от слаби Ван-дер-Ваалсови сили, което предполага да бъде лесно обратим и чрез въвеждане на топлина или понижаване на налягането в системата, повърхността да се освободи от молекулите на адсорбата, т.е. да протече десорбция. Физичната адсорбция се изучава чрез построяване на зависимости на количеството адсорбиран газ на повърхността на твърдия материал във функция от налягането при постоянна температура (адсорбционни изотерми), математическите модели на които позволяват да се изчислят редица повърхностни характеристики на адсорбента: специфична повърхност, обем на порите и разпределението им по размер.

Условията и закономерностите на двустъпалния синтез на зеолити от летяща пепел от лигнитни въглища, добита от електрофилтрите на ТЕЦ „Марица – Изток 2“, са разгледани подробно в предишни публикации [4,5]. С помощта на рентгеноструктурен анализ и сканираща електронна микроскопия са установени типа и степента на кристализация на получените зеолитни фази. Измерванията на повърхностни характеристики са проведени върху селектирани зеолитни образци с висока степен на кристалност и преобладаващи Na-X и A фази. Типична

експериментална изотерма на адсорбция и десорбция на N_2 от зеолит Na-X, получен чрез алкално стапяне на летяща пепел с NaOH при 550 °C и последващ хидротермален синтез при 90 °C, е представена на фиг. 3.

Експерименталните изотерми на тестваните образци са построени в 92 експериментални точки. Те са с характерна за порьозни адсорбенти форма, като с повишаване на налягането на работния газ, върху изотермите се регистрират типичните области за фазите на адсорбция. В точка A е началото на процеса на адсорбция като областта A-B съответства на формирането на монослой от молекули върху повърхността на адсорбента. Установява се, че формирането на адсорбционен монослой протича при ниско съотношение $p/p_0 = 0.1$, което е показател за бързата кинетика на физичния процес. Линейната област B-C съответства на многослойна адсорбция до инфлексната точка C, която поставя началото на капилярна кондензация (C-D). Индикация за капилярната кондензация е хистерезисната област (B-C-D-E), очертана от адсорбционната и десорбционната (D-E) изотерми.



Фиг. 3. Експериментални изотерми на адсорбция и десорбция на зеолит, синтезиран от летяща пепел

Формирането на монослой от газови молекули върху повърхността на образеца дава възможност да се определи специфичната му повърхност, докато принципът на капилярната кондензация се прилага за оценка на обема на порите и разпределението им по размер.

Определяне на специфичната повърхност на адсорбента (ВЕТ-метод)

Най-прилаганият подход за определяне на специфичната повърхност на микропорьозни адсорбенти от адсорбционните изотерми при физична адсорбция на газови молекули е ВЕТ-модела (Brunauer-Emmett-Teller), който се описва с у-ние 1 [6]:

$$\frac{1}{V[(p/p_0)-1]} = \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{V_m C}, \quad (1)$$

Където: p/p_0 – отношение на равновесното налягане и налягането на насищане на адсорбата, Pa; V и V_m – са съответно общия обем и обема на монослой на адсорбата при стандартни условия, cm^3/g ; C – BET-константа, свързана с енталпията на адсорбция.

У-ние (1) е приложимо при линейна зависимост $1/V[(p_0/p)-1]=f(p/p_0)$, построена на база на експериментални резултати, от която се определят наклонът на правата (A) и отрезът (I):

$$A = \frac{C-1}{V_m C}; \quad I = \frac{1}{V_m C}; \quad (2)$$

Интервалът на линейност зависи от спецификите на изследвания материал. От наклонът на правата (A) и отрезът (I) се изчисляват количеството адсорбиран газ в единичен слой V_m и BET-константата „C“:

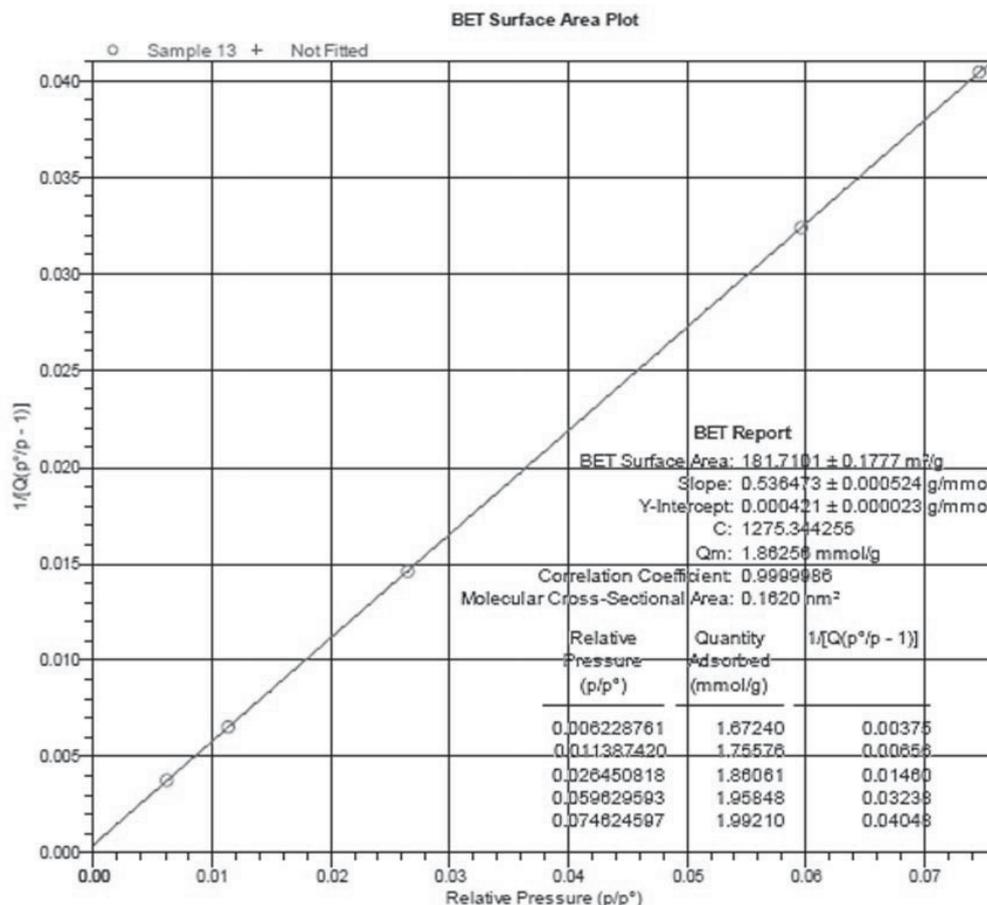
$$V_m = \frac{1}{A+I}; \quad C = 1 + \frac{A}{I} \quad (3)$$

Специфичната площ S_{BET} се определя от следното уравнение:

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m N \sigma}{V_M m} = \frac{0.1620 \times 6.023 \times 10^{23}}{22414 \times 10^{18} \times m \times (A+I)}, \text{ m}^2/\text{g} \quad (4)$$

N - числото на Авогадро, mol^{-1} ; σ - напречното сечение на молекулите на N_2 , nm^2 ; V_M - моларен обем, cm^3/mol ; m - масата на адсорбента, g.

От експерименталната изотерма (фиг.3) е установен интервала $p/p_0=0.01-0.05$ на монослойна адсорбция, за който е построена BET-функцията (фиг.4).



Фиг. 4. Експериментална BET изотерма на зеолитен образец от въглищна пепел в интервала $p/p_0=0.01-0.05$.

Изследване на порьозността на адсорбента, обем на порите и разпределението им по размер (ВЈН-метод)

Общият обем на порите се изчислява от количеството адсорбиран газ при относително налягане $p/p_0 \approx 1$, при допускане, че порите са запълнени с адсорбат в течна фаза. Математическият модел, разработен от Barret, Joyner и Helenda (ВЈН-метод) се използва за изчисляване на общия обем пори по експериментални данни от десорбционната изотерма, чрез следната зависимост [6]:

$$V_{pn} = \left(\frac{r_{pn}}{r_{Kn} + \frac{\Delta t_n}{2}} \right)^2 (\Delta V_n - \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_c_j) \quad (5)$$

Където: r_p - радиус на пората; V_p - обем на пората; r_K - вътрешен капилярен радиус; Δt - дебелина на адсорбирания слой; A_c - площ на пората, от която десорбира физически адсорбиран газ.

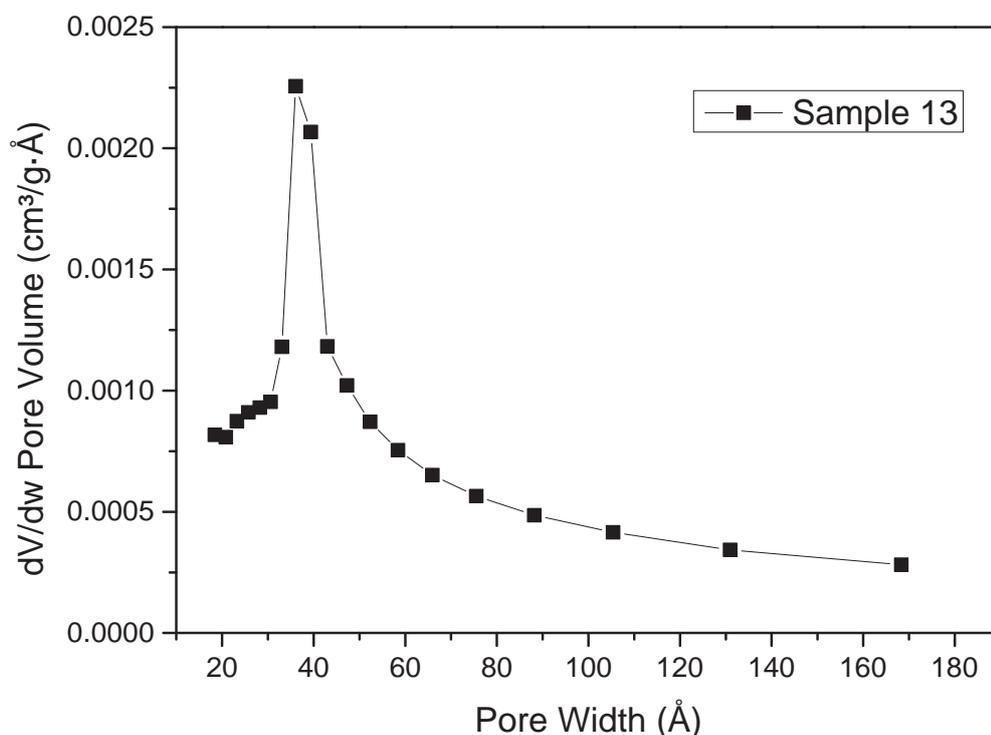
Данните от десорбционната изотерма се използват и за изчисляване разпределението на обема на порите по техния диаметър при допускане на цилиндрична форма на всички пори (Фиг. 6).

Изчисленията се извършват с помощта наследното уравнение:

$$V_{\Delta t_n} = \Delta t_n \sum A_p - 2\pi t_n \Delta t_n \sum L_p \quad (6)$$

$\sum A_p$ и $\sum L_p$ - са съответно площта и дължината на всички пори, освободени от наличния кондензат в предишната стъпка на десорбция.

Експерименталният ВЈН-плот на един от изследваните зеолит, получен от летища пепел, е представен на Фиг.5.



Фиг. 5. Експериментален ВЈН-плот на зеолит от въглищна пепел.

Експерименталните резултати от измерването на специфичната повърхност и порьозността на изследваните образци на зеолити от ЛП са обобщени в таблица 1.

Таблица 1. Повърхност и порьозност на зеолити от летяща пепел.

Образец	NaOH/ЛП	$S_{\text{ВЕТ}}$, m^2/g	V_{total} , cm^3/g	V_{micro} , cm^3/g	V_{meso} , cm^3/g	d_{micro} , Å	d_{meso} , Å
11	1.6	219.28	0.135	N/A	0.135	N/A	62.87
12	2.0	176.17	0.124	0.039	0.085	13.33	51.50
13	2.4	181.71	0.100	0.044	0.056	13.31	55.18
ЛП	N/A	10.40	0.012	N/A	0.024	N/A	58.53

Заклучение

Зеолитите, получени чрез двустъпален синтез с алкално стапяне и хидротермална активация от пепелта на лигнитни въглища, се характеризират със специфична повърхност в диапазона 176-219 m^2/g , чрез което е постигнато над 20-кратно увеличаване на площта на изходния материал. Чрез моделни изследвания на адсорбционни/десорбционните изотерми е установена смесена и микро-мезопорьозна структура с обем на порите до 0.135 cm^3/g . Получените резултати са предпоставка за приложимостта на тези материали като адсорбенти на въглероден диоксид и ще бъдат използвани като входни данни при моделни изследвания на процесите на адсорбция.

Благодарности

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

Литература

- [1] Бойчева С., Системи и устройства за опазване на околната среда в топлоенергийни обекти, Изд. на ТУ - София, София, ISBN: 978-954-438-895-9, 2011;
- [2] Mondal M., Balsora H., Varshney P., Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review, Energy 46, 431-441, 2012;
- [3] Yang H, Xu Z, Fan M, Gupta R, Slimane RB, Bland AE, et al. Progress in carbon dioxide separation and capture: a review. Journal of Environmental Sciences 20:14-27, 2008;
- [4] S. Boycheva, D. Zgureva, A. Shoumkova, Recycling of lignite coal fly ash by its conversion into zeolites, CCGP 7, 1-8, doi:10.4177/CCGP-D-14-00008.1, 2015;
- [5] 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;
- [6] Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., Adsorption by powders and porous solids, Academic press London, ISBN 0-12-598920-2, 1999.

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