

Aleksandra ŚCIUBIDŁO<sup>1</sup>

## INNOWACYJNY SPOSÓB ZAGOSPODAROWANIA POPIOŁÓW LOTNYCH

W artykule przedstawiono badania adsorpcji NO<sub>2</sub> na zeolitach otrzymanych z popiołów lotnych. Celem badań jest określenie parametrów adsorpcji NO<sub>2</sub> na sorbentach stałych i zastosowanie tego procesu w doczyszczaniu spalin z NO<sub>2</sub>. Proponowana przez autorów metoda doczyszczania pozwala nie tylko na doczyszczenie spalin przed utylizacją i składowaniem CO<sub>2</sub>, ale również pozwala na zagospodarowanie odpadów z energetyki z korzyścią dla środowiska poprzez syntezę sorbentów z popiołów lotnych. Na bazie popiołów lotnych zostały otrzymane sorbenty tj. zeolit Na-A i Na-X, które następnie zostały użyte w procesie adsorpcji NO<sub>2</sub>. Zmiennymi parametrami procesu adsorpcji NO<sub>2</sub> była temperatura wygrzewania zeolitów przed procesem adsorpcji oraz stężenie gazu reakcyjnego NO<sub>2</sub>.

**Słowa kluczowe:** NO<sub>2</sub>, sorbenty, popiół lotny, zeolit Na-A, Na-X

### 1. Wprowadzenie

Ze względu na porozumienia dotyczące ograniczenia emisji CO<sub>2</sub>, uważanego za główną przyczynę efektu cieplarnianego, technologia CCS (Carbon Capture and Storage) będzie odgrywała dużą rolę w ograniczaniu emisji CO<sub>2</sub> wykazując największy potencjał redukcji CO<sub>2</sub>. To właśnie ta technologia wydaje się być najbardziej odpowiednia w krajach, w których głównym paliwem w produkcji energii jest węgiel. Proces wychwytywania i składowania (CCS) składa się z 4 etapów: wychwytywania i sprężania CO<sub>2</sub>, transportu, wtłaczania i magazynowania. Technologia ta jest obecnie kosztowana a najdroższym etapem jest proces wychwytywania CO<sub>2</sub>.

Najbardziej rozpowszechnionymi metodami usuwania CO<sub>2</sub> jest absorpcyjna metoda aminowa oraz adsorpcja na sorbentach stałych modyfikowanych aminami. W obu tych metodach zachodzi degradacja sorbentów w związku z obecnością SO<sub>x</sub> i NO<sub>x</sub> w spalinach. Aby zapobiec takiej sytuacji, należy odpowiednio przygotować spaliny przed procesem wychwytywania CO<sub>2</sub>, tzn. przeprowadzić

---

<sup>1</sup> Aleksandra Ściubidło, Politechnika Częstochowska, Instytut Zaawansowanych Technologii Energetycznych, Wydział Infrastruktury i Środowiska, ul. Dąbrowskiego 73, 42-200 Częstochowa, tel. 343250933, asiubidlo@is.pcz.czest.pl

doczyszczanie spalin. W przypadku  $\text{SO}_2$  bezpieczne stężenie nie powinno przekraczać 10ppm w spalinach, a dla tlenków azotu powinno być mniej niż 20 ppm. [1-3] W przypadku spalania w atmosferze tlenu należy również oczyścić spalin z  $\text{NO}_x$  i  $\text{SO}_x$ . Odseparowany  $\text{CO}_2$  przeznaczony do utylizacji i składowania wymaga również odpowiedniej czystości, jak i przed sprężeniem i transportem rurociągami, tankowcami. Bezpieczne stężenie wynoszą odpowiednie dla  $\text{NO}_x < 50$  ppm i  $\text{SO}_2 < 10$  ppm) [4]. W związku z przedstawionymi wymaganiami należy oczyścić spaliny. Niestety zarówno metody pierwotne, jak i wtórne redukcji tlenków azotu, nie pozwalają na osiągnięcie bezpiecznych stężeń tlenków azotu w spalinach, które dalej mogłyby być kierowane do procesu wychwytywania i składowania dwutlenku węgla. Najskuteczniejszą metodą redukcji emisji tlenków azotu jest metoda SCR, pozwalająca na osiągnięcie emisji w granicach  $100 \text{ mg/Nm}^3$ . Niestety wartość ta jest 5-cio krotnie wyższa niż dopuszczalna w przypadku stosowania amin w procesach wychwytywania dwutlenku węgla. W związku z tym autor proponuje innowacyjną metodę doczyszczania spalin z  $\text{NO}_x$  na sorbentach stałych otrzymanych z popiołów lotnych.

Do usuwania  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  z gazów stosuje się porowate materiały węglowe, zeolity, materiały mezoporowate, węgiel aktywny, aktywne włókna węglowe.[5] Zarówno zeolity jak i materiały mezoporowate można otrzymać z popiołów lotnych co zostało potwierdzone w badaniach [6-18]. Dotychczas w literaturze nie znaleziono badań dotyczących adsorpcji  $\text{NO}_2$  na sorbentach stałych tj. zeolity i materiały mezoporowate otrzymanych z popiołów lotnych. W artykule przedstawiono badania procesu adsorpcji  $\text{NO}_2$  na sorbentach otrzymanych z popiołów lotnych, na której autor opiera nowatorską metodę doczyszczania spalin z  $\text{NO}_2$  w procesie adsorpcji fizycznej. Autor proponuje alternatywne i przyjazne środowisku sorbenty stałe o wysokiej wydajności energetycznej dla  $\text{NO}_2$ , których zastosowanie eliminuje produkcję dodatkowych odpadów.

## 2. Opis procedury badawczej

W pracy przedstawiono badania adsorpcji  $\text{NO}_2$  dla 2 różnych materiałów mikroporowatych: zeolitu NaA i NaX otrzymanych z popiołów lotnych i oznaczonych odpowiednio Na-A-FA, Na-X-FA.

Właściwości termiczne zeolitów zbadane zostały z zastosowaniem metody termogravimetrycznej (TG) i analizy kalymetrii skaningowej różnicowej (DSC) z użyciem analizatora termicznej TGA / DSC1 Mettler Toledo. Próbkę sorbentu ogrzewano w tyglu platynowym, pod ciśnieniem atmosferycznym w atmosferze obojętnej ( $\text{N}_2$ ) z przepływem gazu reakcyjnego  $50 \text{ ml/min}$  w zakresie temperatur od  $293\text{-}1273 \text{ K}$  ze współczynnikiem szybkości grzania  $293 \text{ K/min}$ .

Identyfikację faz krystalicznych oraz faz zeolitowych dokonano metodą rentgenograficzną przy użyciu dyfraktometru proszkowego D8 Advance. Aparat zaopatrzony jest w monochromator Ge (długość promieniowana  $\text{CuK}_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$ ).

Refleksy rejestrowano przy pomocy detektora paskowego, krzemowego LynxEye. Pomiarów dokonywano przy użyciu kuwet wykonanych z polimetakrylanu metylu. Dyfraktogramy rejestrowano w temp. pokojowej w zakresie  $10-70^\circ$  kąta  $2\Theta$ , z krokiem  $0,0499^\circ$ , przy czasie 1 krok/sek. W trakcie pomiarów próbka była obracana z szybkością 30 obrotów/minutę. Pomiarów dokonano przy prądzie generatora lampy rentgenowskiej o napięciu 35 kV i natężeniu 50 mA.

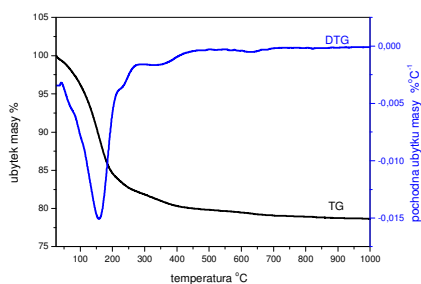
Badania sorpcji  $\text{NO}_2$  przeprowadzone zostały również przy użyciu analizatora TGA/SDSC 1. Na wstępie próbki zostały wygrzane w temperaturze  $100^\circ\text{C}$  lub  $350^\circ\text{C}$  (stopień nagrzewania  $20\text{K}/\text{min}$ ) przez 20 minut w atmosferze obojętnej ( $\text{N}_2$ ) z przepływem gazu  $50\text{ml}/\text{min}$ . Po ochłodzeniu próbki do temperatury  $25^\circ\text{C}$  realizowany był proces adsorpcji  $\text{NO}_2$ . Do złoza próbki wprowadzony był gaz reakcyjny o stężeniu  $110\text{ppmNO}_2/\text{N}_2$  oraz  $50\text{ppm NO}_2/\text{N}_2$  przez okres 60 minut i przepływie  $50\text{ ml}/\text{min}$ . Proces desorpcji przeprowadzony był w temperaturze  $100^\circ\text{C}$  ze stopniem nagrzewania  $10\text{K}/\text{min}$  w obecności azotu przez 60 minut.

### 3. Metodyka i wyniki badań

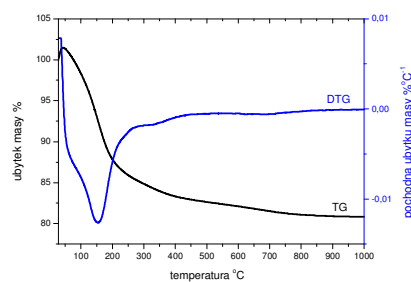
Syntezę zeolitów NaA i NaX z popiołu lotnego przeprowadzono zgodnie z procedurą przedstawioną przez autorów [6-9,11-12,14-15]

Sorbenty otrzymane z popiołów lotnych, zeolit Na-A-FA, Na-X-FA zostały poddane analizie termogravimetrycznej. Wyniki przeprowadzonych badań w postaci termogramów, przedstawiono w postaci wykresów obrazujących zależność ubytku masy próbki od temperatury (sygnał TG) oraz jej pierwszej pochodnej (DTG) (rys. 1-2).

Dla zeolitu Na-A-FA (rys.1) jak i zeolitu Na-X-FA (rys.2) ubytek masy rozpoczyna się w temperaturze  $50^\circ\text{C}$  a kończy w  $500^\circ\text{C}$ . Ubytek masy na krzywych TG i DTG spowodowany jest desorpcją wilgoci i wody zeolitowej. Zawartość wody w zeolicie Na-A-FA wynosi  $20\%\text{wag}$ . A dla zeolitu Na-X-FA  $17,5\%\text{wag}$ .

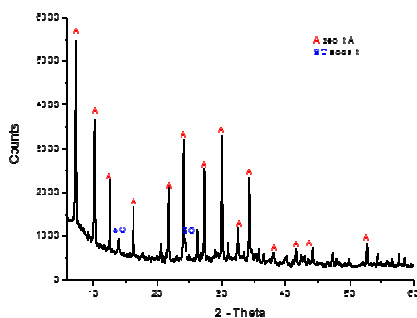


Rys.1. Krzywa TG i DTG zeolitu Na-A-FA  
Fig.1. TG and DTG curves of zeolite Na-A-FA



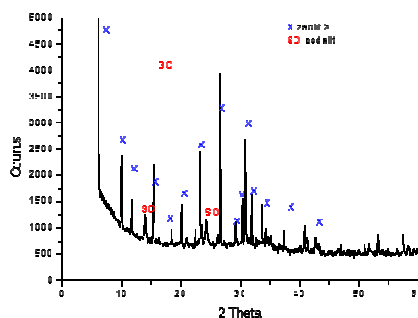
Rys.2. Krzywa TG i DTG zeolitu Na-X-FA  
Fig.2. TG and DTG curves of zeolite Na-X-FA

W celu identyfikacji struktur zeolitowych przeprowadzono badania dyfraktometryczne. Uzyskane widma XRD zeolitów Na-A-FA, Na-X-FA przedstawiono na rys. 3-4. W przypadku próbki nr 1 zaobserwowano obecność zeolitu typu A (A) oraz sodalitu (SO). W przypadku próbki nr 2 zidentyfikowano zeolit typu X (X) oraz sodalit (SO).



Rys.3. Dyfraktogram XRD zeolitu Na-A-FA

Fig.3. XRD pattern of Na-A-FA

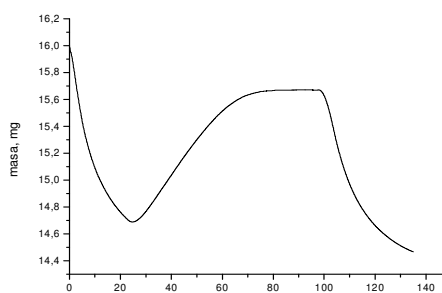
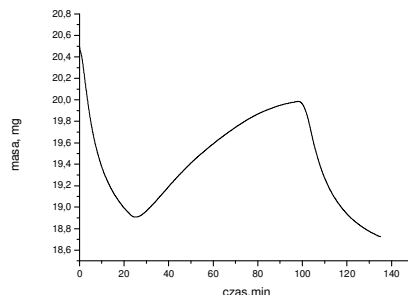


Rys.4. Dyfraktogram XRD zeolitu Na-X-FA

Fig.4. XRD pattern of Na-X-FA

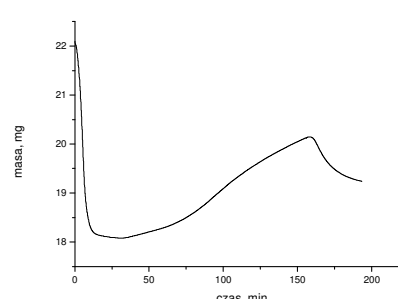
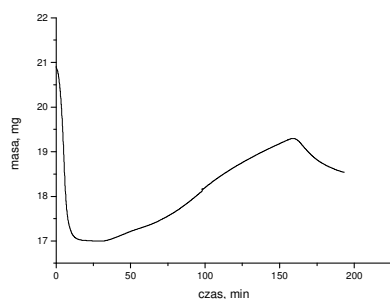
W drugim etapie badań przeprowadzono proces adsorpcji na otrzymanych zeolitach z popiołów lotnych. Przed procesem adsorpcji próbki wygrzewano w temperaturze 100°C przez 20 minut w przepływie azotu ze stopniem nagrzewania 20K/min. Proces adsorpcji przeprowadzono przez 60 minut w temperaturze 25°C, o stężeniu gazu reakcyjnego 110ppmNO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> i przepływie gazu 50 ml/ min. Pojemność sorpcyjną sorbentów wyrażono w mg NO<sub>2</sub>/g adsorbentu. Na rys.5 przedstawiono wyniki adsorpcji NO<sub>2</sub> na zeolicie Na-A-FA otrzymanym z popiołu lotnego. Pojemność sorpcyjna tego sorbentu wyniosła 4,59 mg NO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> sorbentu.

W przypadku zeolitu Na-X-FA (rys.6) pojemność sorpcyjna wyniosła 4,40 mg NO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> sorbent. Zeolit Na-A-FA charakteryzował się nieznacznie wyższą pojemnością sorpcyjną NO<sub>2</sub> niż zeolit Na-X-FA.

Rys.5. Krzywa sorpcji NO<sub>2</sub> na zeolicie Na-A-FARys.6. Krzywa sorpcji NO<sub>2</sub> na zeolicie Na-X-FAFig.5. Adsorption curve of NO<sub>2</sub> on zeolite Na-A-FA Fig.6. Adsorption curve of NO<sub>2</sub> on zeolite Na-X-FA

W badaniach określono wpływ temperatury wygrzewania próbek przed procesem adsorpcji, na pojemność sorpcyjną sorbentów względem  $\text{NO}_2$ . W tym celu temperatura wygrzewania sorbentów została podniesiona z  $100^\circ\text{C}$  do  $350^\circ\text{C}$ . Pozostałe parametry nie uległy zmianie. Na rys.7 przedstawiono wynik adsorpcji  $\text{NO}_2$  na zeolicie Na-A-FA. Pojemność sorpcyjna tego sorbentu wyniosła  $6,77 \text{ mg NO}_2 \text{ g}^{-1}$  sorbentu. W przypadku zeolitu Na-X-FA (rys.8) pojemność sorpcyjna wyniosła  $6,09 \text{ mg NO}_2 \text{ g}^{-1}$  sorbentu. Zeolit Na-A-FA charakteryzował się wyższą pojemnością sorpcyjną  $\text{NO}_2$  w porównaniu do zeolitu Na-X-FA.

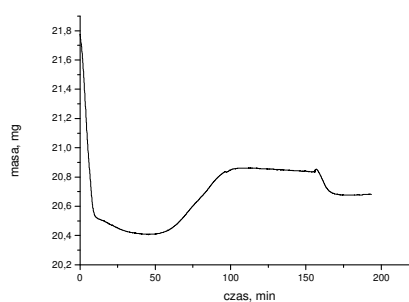
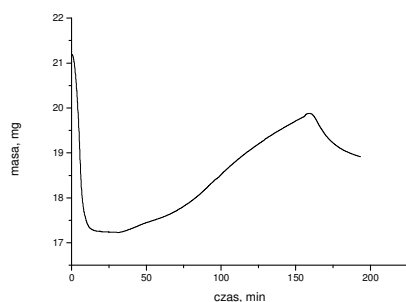
W badaniach określono również wpływ stężenia gazu reaktywnego podczas procesu adsorpcji na pojemność sorpcyjną próbek. W tym celu użyto gazu reaktywnego o stężeniu  $50 \text{ ppm NO}_2/\text{N}_2$ . Pozostałe parametry nie uległy zmianie.



Rys.7. Krzywa sorpcji  $\text{NO}_2$  na zeolicie Na-A-FA Rys.8. Krzywa sorpcji  $\text{NO}_2$  na zeolicie Na-X-FA

Fig.7. Adsorption curve of  $\text{NO}_2$  on zeolite Na-A-FA Fig.8. Adsorption curve of  $\text{NO}_2$  on zeolite Na-A-FA

Na rys. 9 przedstawiono krzywą adsorpcji  $\text{NO}_2$  na zeolicie Na-A-FA, dla którego pojemność sorpcyjna wyniosła  $0,039 \text{ mg NO}_2 \text{ g}^{-1}$  sorbentu. Zeolit Na-A-FA (rys.10) charakteryzował się wyższą pojemnością sorpcyjną  $\text{NO}_2$  równą  $7,77 \text{ mg NO}_2 \text{ g}^{-1}$  sorbentu w porównaniu do zeolitu Na-X-FA.



Rys.9. Krzywa sorpcji  $\text{NO}_2$  na zeolicie Na-A-FA Rys.10. Krzywa sorpcji  $\text{NO}_2$  na zeolicie Na-X-FA

Fig.9. Adsorption curve of  $\text{NO}_2$  on zeolite Na-A-FA Fig.10. Adsorption curve of  $\text{NO}_2$  on zeolite Na-A-FA

#### 4. Analiza wyników

W tabeli 1 porównano wyniki przeprowadzonych badań adsorpcji dla zeolitów otrzymanych z popiołów lotnych Na-A-FA i Na-X-FA przy różnych parametrach procesu adsorpcji. Jak widać z badań we wszystkich przypadkach wyższą pojemnością sorpcyjną charakteryzował się zeolit Na-A-FA. Podniesienie temperatury wygrzewania zeolitów z 100°C do temperatury 350°C wpłynęło na wzrost pojemności sorpcyjnej obu zeolitów. W przypadku zeolitu Na-A-FA pojemność sorpcyjna wzrosła o 2,18 mg NO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> sorbentu a dla zeolitu Na-X-FA wzrost wyniósł 1,69 mg NO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> sorbentu. Najwyższą pojemnością sorpcyjną względem NO<sub>2</sub> charakteryzował się zeolit Na-A-FA przy stężeniu gazu reakcyjnego o stężeniu 50ppm NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

Tabela 1. Zestawienie wyników pojemności sorpcyjnej sorbentów

Table 1. The results of sorption capacity of sorbents

| Nazwa próbki | C <sub>NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></sub> | T <sub>wyg.</sub> =100°C | T <sub>wyg.</sub> =350°C |
|--------------|---|--------------------------|--------------------------|
| Na-A-FA      | 50 ppm                                    | -                        | 7,77                     |
| Na-X-FA      | 50 ppm                                    | -                        | 0,039                    |
| Na-A-FA      | 110 ppm                                   | 4,59                     | 6,77                     |
| Na-X-FA      | 110 ppm                                   | 4,40                     | 6,09                     |

#### 5. Wnioski

Celem prowadzonych badań było określenie parametrów procesu adsorpcji NO<sub>2</sub> na sorbentach stałych otrzymanych z popiołów lotnych a następnie wykorzystanie adsorpcji NO<sub>2</sub> w procesie doczyszczania splin z NO<sub>x</sub> i SO<sub>2</sub>. Metoda ta pozwala na doczyszczenie spalin przed utylizacją i składowaniem CO<sub>2</sub>, jak również pozwala na zagospodarowanie odpadów z energetyki z korzyścią dla środowiska poprzez syntezę sorbentów na bazie popiołów lotnych. Każda z próbek charakteryzowała się zmienną pojemnością sorpcyjną NO<sub>2</sub>. Najwyższą pojemnością sorpcyjną wynoszącą 7,77 mg NO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> sorbentu charakteryzował się zeolit Na-A-FA a najmniejszą zeolit Na-X-FA równą 0,039 mg NO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> sorbentu. Przeprowadzone badania pozwoliły na określenie wpływu temperatury wygrzewania zeolitów na ich pojemność sorpcyjną NO<sub>2</sub>, która wzrasta wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania. Zauważono również wzrost pojemności sorpcyjnej wraz ze wzrostem stężenia gazu reakcyjnego (NO<sub>2</sub>). Przedstawione badania potwierdziły, iż zeolit Na-A-FA charakteryzuje się lepszymi właściwościami sorpcyjnymi względem NO<sub>2</sub> niż zeolit Na-X-FA.

*Badania sfinansowano przez Narodowe Centrum Nauki na podstawie decyzji  
DEC-2011/03/B/ST8/05916.*

## Literatura

- [1] IEA GHG, CO<sub>2</sub> capture ready plants, IEA GHG, Report 2007/4, 2007.
- [2] VIORICA CEBRUCEAN, IOANA IONEL, CO<sub>2</sub> Capture from Flue Gas with Monoethanolamine, REV. CHIM. (Bucharest), 63, No. 7, 2012, 678-681.
- [3] X.Xu, C.Song, R. Wincek, J.M.Andresen, B.G.Miller, W.Scaroni, 2003. Separation of CO<sub>2</sub> from power plant flue gas using a novel CO<sub>2</sub> "molecular basket" adsorbent. *In: Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* 48, pp. 162-163.
- [4] G. Pipitone and O. Bolland, *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 2008, 28, 20.
- [5] Fateme Rezaei, Ali A. Rownaghi, Saman Monjezi, Ryan P. Lively, and Christopher W. Jones, SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> Removal from Flue Gas Streams by Solid Adsorbents: A Review of Current Challenges and Future Directions, *Energy Fuels*, 2015, 29 (9), pp 5467–5486.
- [6] A.Sciubidło, W.Nowak, Novel sorbents for flue gas purification, *Journal of Power Technologies* 92,(2),(2012) 115–126.
- [7] H.L. Chang, C.M. Chun, I. A. Aksay, W.H.Shih, Conversion of Fly Ash into Mesoporous Aluminosilicate, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, 38 (3), pp. 973–977.
- [8] P. Kumar, N. Mal, Y. Oumi, K. Yamanaa, T. Sano, Mesoporous materials prepared using coal fly ash as the silicon and aluminium source, *J. Mater. Chem.*, 2001, 11, pp. 3285–3290.
- [9] I.Majchrzak-Kucęba, A. Ściubidło, W. Nowak, 26th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Studies on the properties of mesoporous materials derived from polish fly ashes, *Materiały Konferencyjne, Pittsburgh*, 20-23 September 2009.
- [10] I.Majchrzak-Kucęba, A. Ściubidło, W. Nowak, Characterization of Zeolites from Polish Fly Ashes. 26th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Studies on the properties of mesoporous materials derived from polish fly ashes, *Materiały Konferencyjne, Pittsburgh*, 20-23 September 2009.
- [11] A. Ściubidło, W. Nowak Doczyszczanie spalin z tlenków azotu przy użyciu sorbentów z popiołów lotnych, *Polska Inżynieria Środowiska Prace*. Pod red. Marzenna Dudzińska, Artur Pawłowski. T.1, s.299-305, Lublin, 2012.
- [12] I.Majchrzak-Kucęba, A. Ściubidło, W. Nowak, Utilization of Fly Ash from Polish Power Plants and Thermal-Electric Power Stations Through the Modification of Ash Into Mesoporous Materials. *International Conference EuroCoalAsh. Monograph*. Ed. Tomasz Szczygielski. Warsaw, 2008, s.181-197.
- [13] I.Majchrzak-Kucęba, A. Ściubidło, W. Nowak Synteza zeolitu Na-X z popiołów lotnych. *Sorbenty z popiołu dla energetyki*. Red. nauk. Wojciech Nowak, Józef Pacyna, Izabela Majchrzak-Kucęba. s. 39-57, Częstochowa, 2010.
- [14] I.Majchrzak-Kucęba, A. Ściubidło, W. Nowak Fly Ash-Based Sorbents for Post-Combustion Capture CO<sub>2</sub>. *International Conference EuroCoalAsh. Monograph*. Ed. Tomasz Szczygielski. Warsaw, 2008, s. 101-110.
- [15] I.Majchrzak-Kucęba, A. Ściubidło, W. Nowak Mezoporowate materiały z popiołów lotnych do separacji dwutlenku węgla ze spalin, *Popioły z energetyki. Monografia*. Red. Tomasz Szczygielski, s. 85-94, Szczecin, 2007.

- [16] D.Sztekler, I.Majchrzak-Kucęba, W.Nowak, ; Analysis of the chemical composition of coal fly ash for synthesis zeolite Na – A ; PAN, vol. 58, Tom1., str. 313-320, 2009.; (2009).
- [17] A.Ściubidło, I.Majchrzak-Kucęba,W. Nowak, Influence of the chemical composition of the fly ashes on the efficiency of the synthesis zeolites Na-X, PAN; vol.59; (2009); str. 225-237.
- [18] W.Nowak, A.Ściubidło, Synteza mezoporowatego sita MCM-41 z popiołów lotnych do usuwania tlenków azotu, XVI Międzynarodowa Konferencja Popioły z energetyki, 21-24 październik 2009, Zakopane, str.371-383.

## AN INNOVATIVE METHOD FOR UTILIZATION OF FLY ASH

### Summary

The article presents studies the adsorption of NO<sub>2</sub> on zeolites obtained from fly ash. The aim of the study is to determine the parameters of the adsorption of NO<sub>2</sub> on solid sorbents. The proposed method allows for purifying of the exhaust before capture and storage of CO<sub>2</sub>. It allows utilization of waste from power plants through the synthesis of sorbents from fly ash. Obtained zeolite Na-A and Na-X are used in adsorption of NO<sub>2</sub>. Varying parameters adsorption of NO<sub>2</sub> was the heating temperature of the zeolite before the adsorption process and the concentration of the reaction gas NO<sub>2</sub>.

**Keywords:** NO<sub>2</sub>, sorbents, fly ash, Na-A, Na-X

DOI:10.7862/rb.2016.230

*Przesłano do redakcji: 13.06.2016 r.*

*Przyjęto do druku: 30.11.2016 r.*