

Magdalena WDOWIN*, Rafał PANEK**, Wojciech FRANUS***

Badania właściwości zeolitów otrzymywanych z popiołów lotnych pod kątem wykorzystania ich jako sorbentów CO₂

STRESZCZENIE. W pracy przedstawiono charakterystykę mineralogiczno-teksturalną oraz wstępne wyniki sorpcji CO₂ syntetycznych materiałów zeolitowych otrzymanych z popiołu lotnego klasy F w wyniku reakcji hydrotermalnej. Jako produkty reakcji otrzymano trzy typy materiałów zeolitowych: Na-X, Na-P1, Na-A. Materiał porównawczy stanowił zeolit naturalny – klinoptilolit ze złoża Sokirnica (Ukraina). W celu zwiększenia chłonności sorpcyjnej względem ditlenku węgla badane materiały poddano aktywacji organicznej, wykorzystując w tym celu polietylenoiminę (PEI). Na aktywowanych i wyjściowych materiałach przeprowadzono analizy XRD oraz SEM-EDS na potrzeby określenia wpływu aktywacji na strukturę badanych zeolitów oraz przeprowadzono eksperymenty sorpcji CO₂ w warunkach statycznych. Badania wykazały, że PEI nie zmienia składu mineralnego badanych zeolitów – jedynie tworzy formy tzw. „polew” (bezpостaciowych nagromadzeń) na powierzchniach badanych materiałów. Eksperymenty sorpcji dały lepsze wyniki chłonności sorpcyjnej CO₂ dla zeolitów aktywowanych PEI (nawet sześciokrotnie). Najlepsze wyniki zanotowano dla zeolitu Na-X z PEI, gdzie chłonność sorpcyjna zachowała się na poziomie 2,6 mmol/g, co jest jednak zbyt niskim wynikiem, aby zastosować te materiały w skali technicznej. Dlatego konieczne są dalsze poszukiwania metod modyfikacji celem zwiększenia chłonności badanego materiału względem CO₂.

SŁOWA KLUCZOWE: popiół lotny, synteza zeolitów, CO₂, CCS

* Dr inż. – Zakład Geotechnologii, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków; e-mail: wdowin@min-pan.krakow.pl

** Mgr inż., *** Dr hab. inż. – Wydział Budownictwa i Architektury, Politechnika Lubelska, Lublin; e-mail: rapanek@gmail.com; w.franus@pollub.pl

Wprowadzenie

Uważa się, że ditlenek węgla emitowany do atmosfery ma największy udział w globalnym ociepleniu i stanowi 70% emisji gazów powstałych ze spalania paliw kopalnych w celach energetycznych (IPCC 2005).

Produkcja energii i ciepła w Polsce opiera się głównie na energetyce węglowej (węgiel kamienny, węgiel brunatny), co przekłada się na wysoką emisję tego gazu do atmosfery. To powoduje konieczność jego unieszkodliwienia. Dlatego też prowadzi się badania w celu opracowania metody unieszkodliwienia CO₂ wychwytywanego z punktowych źródeł emisji (m.in. elektrownie, elektrociepłownie, huty, cementownie, papiernie i inne). Obecnie najpopularniejszą metodą jego unieszkodliwienia jest technologia CCS – *Carbon Capture and Storage* polegająca na wychwyceniu CO₂ z punktowego źródła emisji, następnie jego transporcie i składowaniu w odpowiednich formacjach geologicznych (Baran i in. 2014).

Na dzień dzisiejszy największy problem w technologii CCS stanowi wychwytywanie CO₂ z uwagi na wysoki koszt dotychczas stosowanych rozwiązań. Wynika to głównie z wysokich kosztów procesów separacji i wychwycenia czystego ditlenku węgla, a co za tym idzie otrzymania selektywnych sorbentów. Kolejnym problemem jest koszt zakupu, jak też ponowna regeneracja, zużytego materiału sorpcyjnego.

Proces wychwytywania ditlenku węgla stanowi 75% całkowitych kosztów sekwestracji ditlenku węgla, co wskazuje, że zastosowanie CCS podnosi znacząco koszty produkcji energii nawet o 50%. Pomimo, że te dane mogą zmieniać się w różnych rozwiązaniach CCS, obniżenie kosztów wychwytywania jest najbardziej istotną sprawą w zastosowaniu tej technologii w przemyśle energetycznym (Yang i in. 2008). Dlatego wskazane jest poszukiwanie nowych, tańszych technologii wychwytywania tego gazu.

Jedną z powszechnie stosowanych i zbadanych metod wychwytywania CO₂ z gazów wylotowych jest metoda separacji z wykorzystaniem związków aminowych, m.in. MEA (monoetanolamina), DEA (di-etanolamina), DGA (diglikoloamina), MDEA (N-metylo-N, N-dietanolamina), IPA (izopropanolamina) czy też PEI (polietylenoimina). W wyniku reakcji między ditlenkiem węgla a aminami większość wychwyconego gazu będzie formować węglany w płynnym aminowym systemie wychwytywania (Yang i in. 2008; Rackley 2010).

Najnowsze badania w kierunku poszukiwania tańszych sorbentów CO₂ dotyczą m.in. wykorzystania w tym celu zeolitów, które z uwagi na swoje właściwości jonowymienne i molekularno-sitowe dotychczas z powodzeniem sprawdzały się w innych kierunkach inżynierii i ochrony środowiska, m.in. do usuwania metali ciężkich oraz jonów amonowych ze ścieków, oczyszczania wód kopalnianych z pierwiastków promieniotwórczych. Coraz częściej w tym celu wykorzystuje się zeolity stanowiące produkty syntezy popiołu lotnego z wodorotlenkiem sodu (Franus i Wdowin 2010; Franus 2012; Chałupnik i in. 2013).

W oczyszczaniu gazów odlotowych zeolity badane były jako sorbenty m.in. następujących zanieczyszczeń: SO₂, CO₂, CO, NO_x, H₂S, Hg i NH₃ (Ackley i in. 2003; Wdowin i in. 2012, 2014).

Wielkość adsorpcji zeolitów jest zależna od ich budowy strukturalnej i składu chemicznego. Szczególnie istotny jest stosunek Si/Al, rodzaj, ilości i rozmieszczenie kationów jonowymiennych oraz udział mikro- i mezoporów. Aktywacja termiczna i stopień dehydratacji może

również wpływać na końcowe właściwości adsorbentu zeolitowego. Wiele z tych czynników zostało już szczegółowo przebadanych dla potrzeb otrzymywania zeolitów syntetycznych. Zainteresowanie zeolitami w kierunku adsorpcji gazów wynika częściowo z możliwości modyfikacji ich struktury i chemicznego składu w celu uzyskania selektywnego sorbentu. Ta elastyczność jest dostarczona głównie poprzez modyfikację stosunku Si/Al oraz wymianę kationów, co możliwe jest w procesie produkcji zeolitów syntetycznych.

Istotne są też ich odpowiednie modyfikacje celem zwiększenia ich wydajności względem sorpcji CO₂. Jednym z proponowanych rozwiązań jest aktywowanie zeolitów związkami aminowymi dla potrzeb uzyskania lepszego sorbentu dwutlenku węgla. Używa się w tym celu m.in. polietylenoiminy (PEI), izopropanoloaminy (IPA), czy też tetraetylenopentaminy (TEPA) (Qui i in. 2011; Lee in. 2013).

Celem pracy było określenie właściwości wybranych materiałów zeolitowych otrzymywanych z popiołów lotnych klasy F wyjściowych i aktywowanych związkiem aminowym PEI (polietylenoiminą) dla potrzeb adsorpcji dwutlenku węgla.

1. Materiał badawczy

Do badań wykorzystano zeolity syntetyczne, które otrzymano w wyniku reakcji popiołu lotnego z NaOH w różnych warunkach (tj. stężenia NaOH, czasu reakcji oraz temperatury reakcji). Syntetyczny materiał zeolitowy stanowiły Na-X, Na-A, Na-P1. Dla celów porównawczych wykorzystano materiał naturalny tj. klinoptilolit ze złoża ukraińskiego Sokirnica, który w swoim składzie mineralnym zawiera 70–75% zeolitu (Sprynskyy i in. 2005). Analizowane próbki poddano analizom XRD, SEM-EDS oraz teksturalnym.

Celem uzyskania lepszych właściwości adsorpcyjnych względem CO₂ zeolity te zostały zaimpregnowane związkiem aminowym polietylenoiminą według zmodyfikowanej procedury zaproponowanej przez Xu i in. (2003), gdzie 25 g PEI roztworzone zostało w 100 g metanolu, a następnie wytrząsane przez 15 min. Po tym czasie dodano 25 g analizowanego zeolitu i wytrząsano przez 30 min. Kolejno próbki wysuszono w 100°C przez 24 h.

Dla aktywowanych próbek przeprowadzono analizę mineralogiczną celem określenia wpływu aktywacji na strukturę zeolitu.

2. Metodyka

Analizę XRD wykonano metodą proszkową, stosując dyfraktometr rentgenowski Panalytical Philips X'pert PRO APD MPD z goniometrem PW 3020 i lampą Cu oraz monochromatorem grafitowym. Analizę wykonano w zakresie kątowym 5–65 2θ z wykorzystaniem oprogramowania X'Pert HighScore, obsługującego bazę danych dyfrakcyjnych PDF-2 z 2010 roku.

Do analiz SEM-EDS zastosowano mikroskop FEI QUANTA 250200 FEG ze spektrometrem dyspersji energii EDS (EDAX).

Badania tekstury próbek skalnych przeprowadzono przy użyciu sorptomatu ASAP 2020M firmy Micromeritics. Właściwości teksturalne, tj. powierzchnia właściwa, powierzchnia właściwa mikroporów, pomiar wielkości i rozkład porów, oznaczono na podstawie przebiegu izotermy adsorpcji/desorpcji par azotu w temperaturze ciekłego azotu – (194,85°C). Wymienione parametry teksturalne badanych materiałów oznaczono po wcześniejszym odgazowaniu próbki w warunkach ściśle kontrolowanej temperatury (250°C przez okres 24 h) i obniżonego ciśnienia (10^{-3} hPa). Powierzchnię właściwą oznaczono opierając się na teorii wielowarstwowej adsorpcji Braunauera-Emmetta-Tellera (BET) przy p/p_0 pomiędzy 0,06 i 0,3 (p , p_0 – ciśnienie równowagowe i ciśnienie pary nasyconej azotu). Objętość porów określono z objętości zaadsorbowanego azotu przy ciśnieniu $p/p_0 = 0,98$. Średnice porów obliczono według wzoru $D_p = 4V_p/S_{BET}$. Rozkład objętości porów wyliczono z ogólnego równania izotermy opartego na połączeniu zmodyfikowanego równania Kelvina i statystycznej grubości adsorbowanego filmu.

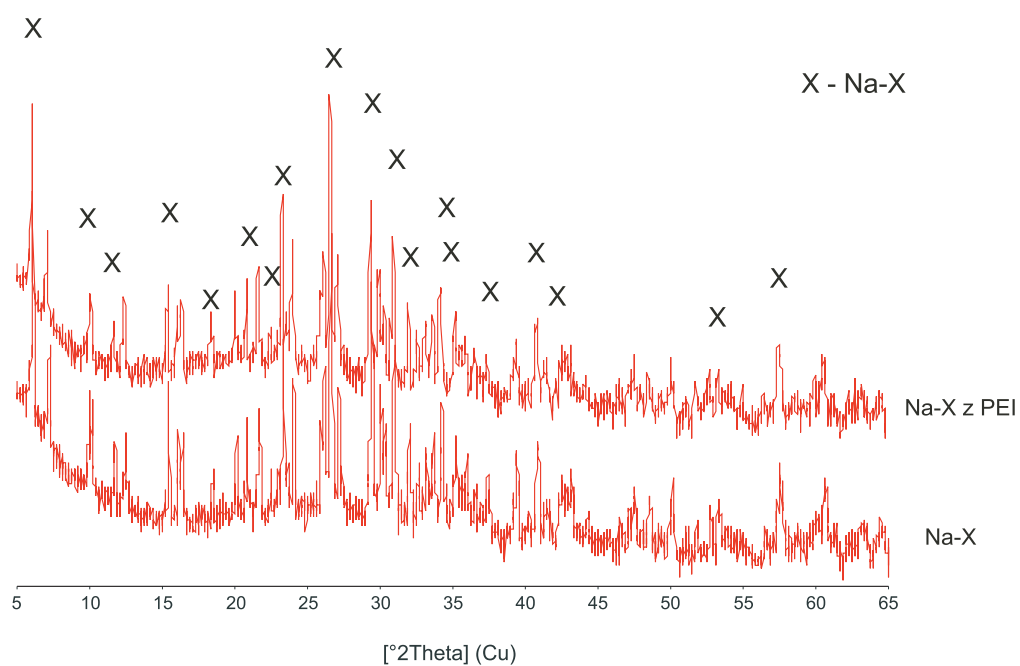
Eksperyment sorpcji CO₂ w warunkach statycznych wykonano przy użyciu aparatu do precyzyjnych pomiarów sorpcji fizycznej i chemisorpcji z przystawką do sorpcji par i spektrometrem masowym – AUTOSORB-1-C (Quantachrome Instruments, USA). Przed pomiarem próbki przepłukiwano helem i wygrzewano w temperaturze 250°C przez 4 h. Zakres prac obejmował wyznaczenie izoterm adsorpcji CO₂ w temperaturze 25°C.

3. Wyniki badań

3.1. Charakterystyka mineralogiczna

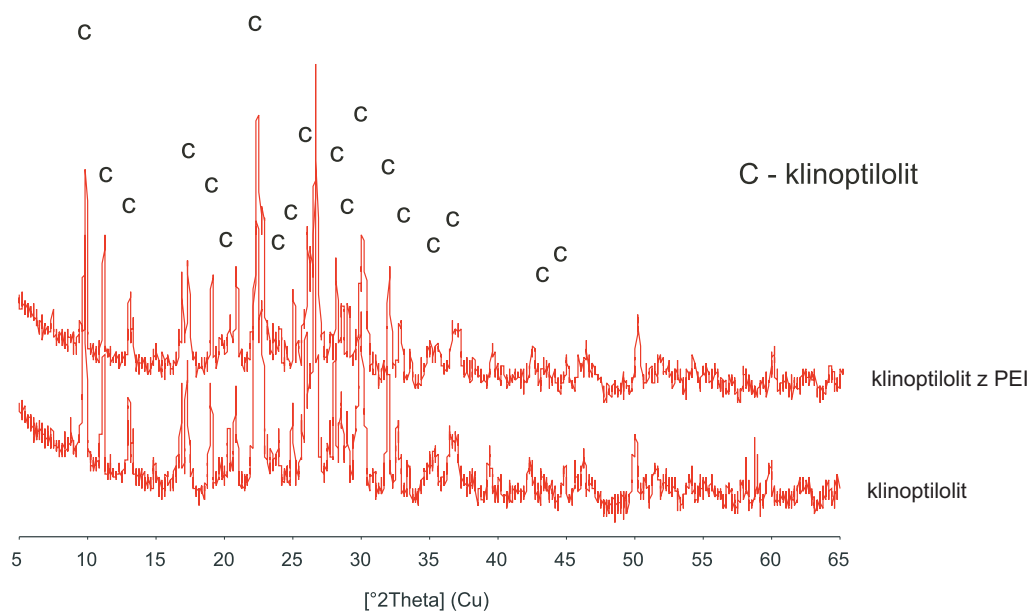
Badane materiały zeolitowe stanowią zeolity syntetyczne, otrzymane z popiołów lotnych klasy F. W klasyfikacji według wtórnych jednostek strukturalnych (SBU – *second building unit*) analizowane zeolity zaliczamy odpowiednio Na-X – D6R, Na-P1 – S4R, Na-A – D4R, klinoptilolit – 4-4-1. Obecność analizowanych faz zeolitowych w poszczególnych produktach oznaczono na podstawie charakterystycznych dla nich odległości międzypłaszczyznowych, tj. dla Na-X (d_{hkl} = 14,47; 3,81; 5,73; 8,85; 4,42; 7,54; 4,81; 3,94 Å), dla Na-P1 (d_{hkl} = 7,10; 5,01; 4,10; 3,18 Å), dla Na-A (d_{hkl} = 12,2; 8,66; 7,08; 4,08; 3,70; 3,28 Å) oraz dla klinoptilolitu (d_{hkl} = 8,95; 7,91; 2,97; 3,16; 3,42; 5,11; 4,65; 3,97; 3,96; 3,95 Å). Badane zeolity syntetyczne oprócz odpowiedniej fazy zeolitowej w swoim składzie mineralnym posiadają kwarc oraz nieprzereagowane szkliwo glinokrzemianowe (mullit).

Analiza XRD wykazała wpływ aktywacji termicznej na badany zeolit poprzez istotne podwyższenie tła, czyli obecność fazy bezpostaciowej. Rysunki 1 i 2 przedstawiają przykładowe dyfraktogramy składu mineralnego dla Na-X i klinoptilolitu oraz ich aktywacji PEI. Badania SEM-EDS pozwoliły określić i porównać morfologię badanych zeolitów przed i po modyfikacji. Obserwacje pozwoliły stwierdzić, że zeolity w zależności od typu uzyskują różne



Rys. 1. Dyfraktogram składu mineralnego zeolit Na-X i Na-X aktywowanego PEI

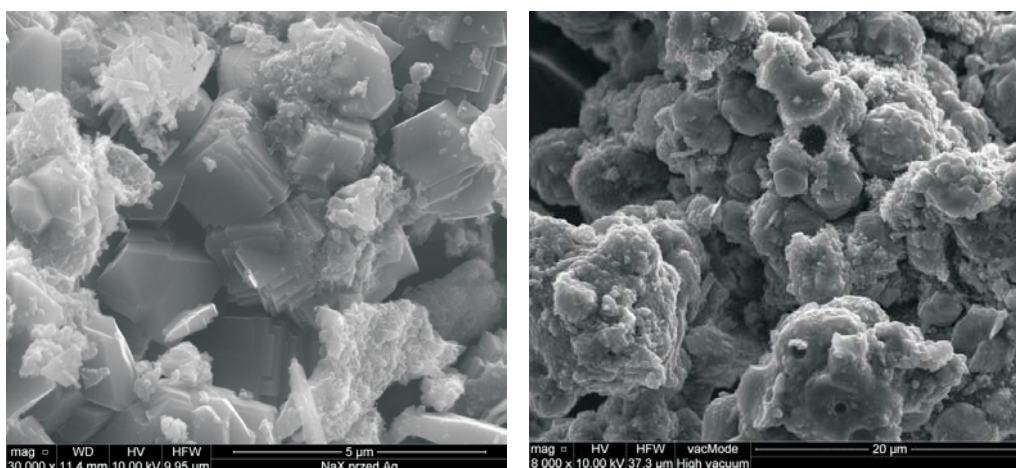
Fig. 1. XRD diffraction patterns of mineral composition of Na-X and PEI activated Na-X



Rys. 2. Dyfraktogram składu mineralnego klinoptilolitu oraz klinoptilolitu aktywowanego PEI

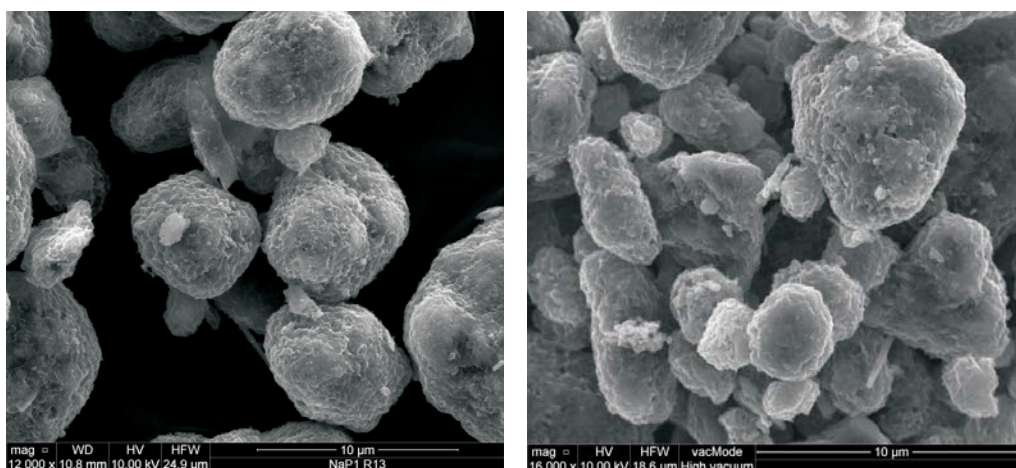
Fig. 2. XRD diffraction patterns of mineral composition of clinoptilolite and PEI activated clinoptilolite

formy morfologiczne. Najpowszechniej występujący w przyrodzie zeolit naturalny klinoptilolit tworzy formy płytkowe i niekiedy włókniste. Zeolit typu Na-P1 charakteryzuje się kryształami o pokroju płytkowym i igielkowym. Formy regularne, kostkowe, posiadają zeolity typu Na-X oraz Na-A. Impregnacja organiczna związkiem PEI obserwowana jest poprzez pojawienie się „polew” organicznych (bezpostaciowych nagromadzeń) na powierzchniach minerałów zeolitowych (rys. 3–6).



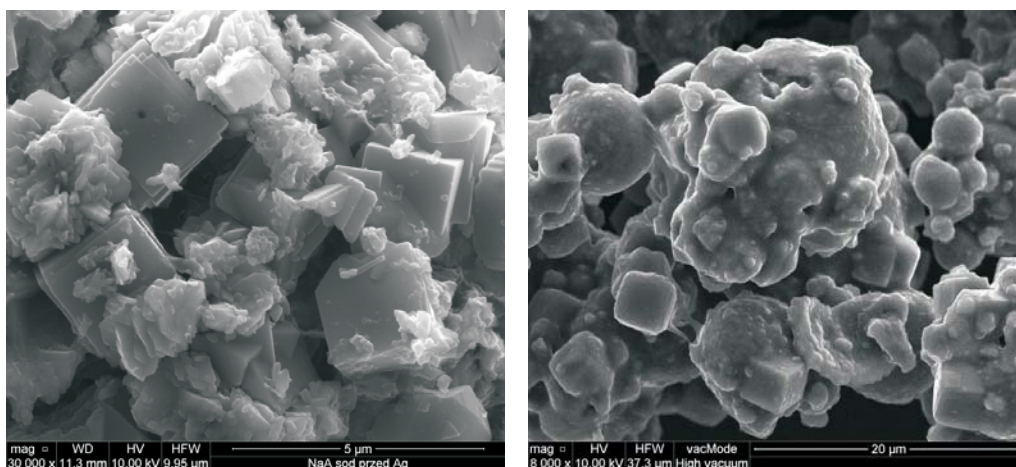
Rys. 3. Mikrofotografie SEM zeolitu Na-X (po lewej) oraz jego aktywacji z PEI (po prawej)

Fig. 3. SEM micrographs of zeolite Na-X (left) and its activation of PEI (right)



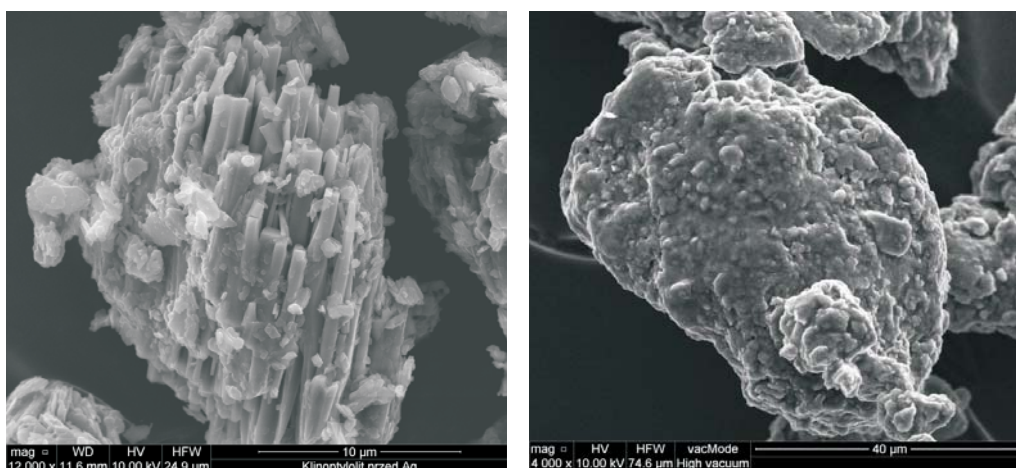
Rys. 4. Mikrofotografia SEM zeolitu Na-P1 (po lewej) oraz jego aktywacji z PEI (po prawej)

Fig. 4. SEM micrographs of zeolite Na-P1 (left) and its activation of PEI (right)



Rys. 5. Mikrofotografia SEM zeolitu Na-A (po lewej) oraz jego aktywacji z PEI (po prawej)

Fig. 5. SEM micrographs of zeolite Na-A (left) and its activation of PEI (right)



Rys. 6. Mikrofotografia SEM klinoptilolitu (po lewej) oraz jego aktywacji z PEI (po prawej)

Fig. 6. SEM micrographs of zeolite clinoptilolite (left) and its activation of PEI (right)

3.2. Analiza teksturalna

Największą powierzchnią właściwą charakteryzuje się zeolit Na-X ($260 \text{ m}^2/\text{g}$), posiadający największy udział mikroporów, najniższą natomiast klinoptilolit ($19 \text{ m}^2/\text{g}$), posiadający największy udział makroporów. Największy udział objętości porów posiada zeolit Na-P1 oraz Na-X. Największą średnią średnicę porów zanotowano dla klinoptylolitu i zeolitu Na-P1.

TABELA 1. Parametry teksturalne badanych zeolitów

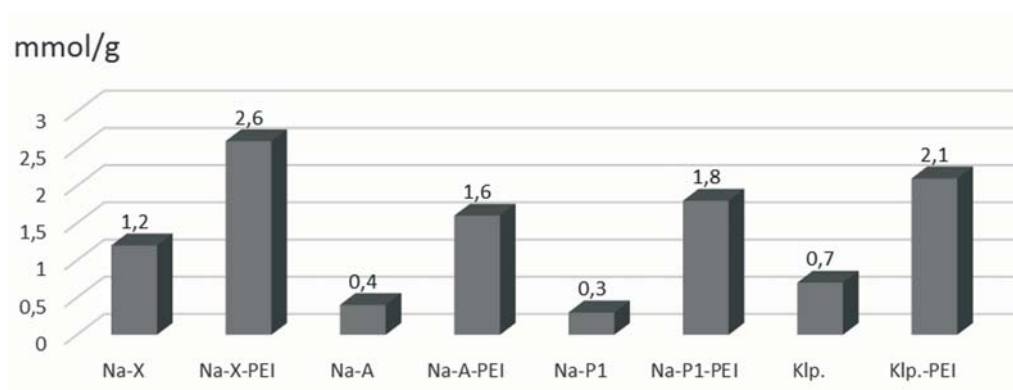
TABLE 1. Textural parameters of examined zeolites

Sorbent	Powierzchnia właściwa BET [m ² /g]	D _p (4V/A) [nm]	V _p [cm ³ /g]	R _p mikropory [%]	R _p mezopory [%]	R _p makropory [%]
Na-X	260	8,29	0,22	31,46	55,58	12,96
Na-A	39	14,16	0,07	35,26	48,92	15,82
Na-P1	88	21,08	0,34	2,76	61,81	35,43
Klinoptilolit	19	24,30	0,06	6,40	43,00	50,60

D_p – średnica porów, V_p – objętość porów, R_p – rozkład porów

3.3. Eksperymenty sorpcji CO₂

Wstępne eksperymenty sorpcji wykazały, że najwyższe wartości sorpcji CO₂ otrzymano dla zeolitu Na-X, najniższe dla zeolitu Na-A. Aktywacja związkiem organicznym znacznie poprawia chłonność sorpcyjną (niekiedy nawet 6-krotnie), jednak ilość zaadsorbowanego CO₂ ciągle jest zbyt niska, aby móc rozważać wykorzystanie badanego materiału na skalę techniczną. Dlatego też konieczne są dalsze próby modyfikacji badanych zeolitów poprzez zwiększanie ilość związku aminowego albo użycie innego związku aminowego lub zastosowanie mieszanki związków organicznych celem poprawienia chłonności sorpcyjnej zeolitów względem CO₂. Wskazane jest również przeprowadzenie eksperymentów w wyższych temperaturach, czyli temperaturach gazów wylotowych (przynajmniej 75°C).



Rys. 7. Chłonność sorpcyjna dla badanych zeolitów wyjściowych i aktywowanych PEI

Fig. 7. Sorption capacity of tested zeolites, untreated and activated, of PEI

Wnioski

Prezentowane w pracy wyniki wykazały możliwość syntezy zeolitów z popiołów lotnych, gdzie w zależności od warunków prowadzenia procesu można otrzymać różne typy struktur zeolitowych.

Aktywacja organiczna nie zmienia zarówno struktury zeolitów jak i składu mineralnego. W badanych materiałach tworzy jedynie formę bezpostaciowych nagromadzeń (polew).

Wstępne eksperymenty określenia chłonności sorpcyjnej badanych materiałów wykazały, że impregnacja organiczna związkiem PEI znacznie poprawia sorpcję CO₂ badanych materiałów (nawet sześciokrotnie), jednak aby wykorzystać badane materiały w skali technicznej konieczna jest modyfikacja, pozwalająca uzyskać znacznie lepsze wyniki (przykładowo dodanie większej ilości PEI lub też wykorzystanie zeolitu o większej objętości porów). Istotne też jest przeprowadzenie tego typu eksperymentów w temperaturze gazów wylotowych.

Praca została sfinansowana ze środków przyznanych przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu FENCO-NET nr umowy NCBR/FENCO-NET 1/2013

Literatura

- [1] ACKLEY i in. 2003 – ACKLEY, M.W., REGE, S.U. i SEXENA, H. 2003. Application of natural zeolites in the purification and separation of gases. *Micropor. Mesopor. Mater.* 61, s. 25–42.
- [2] BARAN P. i in 2014 – BARAN, P., ZARĘBSKA, K. i NODZEŃSKI, A. 2014. Energy Aspects of CO₂ Sorption in the Context of Sequestration in Coal Deposits. *J. Earth Sci.* 25(4), s. 719–726.
- [3] CHAŁUPNIK i in. 2013 – CHAŁUPNIK, S., FRANUS, W., WYSOCKA, M. i GZYL, G. 2013. Application of zeolites for radium removal from mine water. *Envi. Sci. Pollut. Res.* 20(11), s. 7900–7906.
- [4] FRANUS, W. i WDOVIN, M. 2010. Removal of ammonium ions by selected natural and synthetic zeolites. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 26(4), s. 133–148.
- [5] FRANUS, W. 2012. Characterization of X-type Zeolite Prepared from Coal Fly Ash. *Pol. J. Environ. Stud.* 21(2), s. 337–343.
- [6] IPCC 2005. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp.
- [7] LEE i in. 2013 – LEE, S.C., CHU CHIN HSIEH C.C., CHEN, C.H. i CHEN, Y.S. 2013. CO₂ Adsorption by Y-Type Zeolite Impregnated with Amines in Indoor Air. *Aerosol and Air Quality Research* 13, s. 360–366.
- [8] QI i in. 2011 – QI, G., WANG, Y., ESTEVEZ, L., DUAN, X., ANAKO, N., PARK, Ah-H.A., LI, W., JONES, Ch.W. i GIANNELIS, E.P. 2011. High efficiency nanocomposite sorbents for CO₂ capture based on amine-functionalized mesoporous capsules. *Energy Environ. Sci.* 4, s. 444–452.
- [9] RACKLEY, S.A. 2010. *Carbon Capture and Storage*. Elsevier, 392 pp.
- [10] SPRYNSKY I in. 2005 – SPRYNSKY, M., LEBEDYNETS, M., TERZYK, A.P., KOWALCZYK, P., NAMIEŚNIK, J. i BUSZEWSKI, B. 2005. Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural

- zeolite Transcarpathian clinoptilolite studied under dynamic conditions. *J. Colloid and Interface Sci.* 284, s. 408–415.
- [11] WDOWIN i in. 2012 – WDOWIN, M., FRANUS, W. i PANEK, R. 2012. Preliminary results of usage possibilities of carbonate and zeolitic sorbents in CO₂ capture. *Fresen Environ Bull* 21(12), s. 3726–3734.
- [12] WDOWIN i in. 2014 – WDOWIN, M., WIATROS-MOTYKA, M.M., PANEK, R., STEVENS, L.A., FRANUS, W. i SNAPE, C.E. 2014. Experimental study of mercury removal from exhaust gases. *Fuel* 128, s. 451–457.
- [13] XU i in. 2003 – XU, X., SONG, C., ANDRESEN, J.M., MILLER, B.G. i SCARONI, A.W. 2003. Preparation and characterization of novel CO₂ molecular basket; adsorbents based on modified mesoporous molecular sieve MCM-41. *Micropor. Mesopor. Mater.* 62, s. 29–45.
- [14] YANG i in. 2008 – YANG, H., XU, Z., FAN, M., GUPTA, R., SLIMANE, R.B., BLAND, A.E. i WRIGHT, I. 2008. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *J. Envi Sci.* 20, s. 14–27.

Magdalena WDOWIN, Rafał PANEK, Wojciech FRANUS

Testing of zeolite obtained from fly ash for use as CO₂ sorbent

Abstract

This paper presents the mineralogical and textural characteristics – as well as preliminary results of determining the CO₂ sorption capacity – of synthetic zeolite materials derived from F class fly ash in hydrothermal reactions. Concerning the reaction products, three types of zeolite materials were obtained as follows: Na-X, Na-P1, and Na-A. The comparative material was a natural zeolite-clinoptilolite from the Sokirnica deposit (Ukraine). In order to enhance the sorption capacity of the tested zeolites with respect to carbon dioxide, they were activated by means of the organic compound polyethyleneimine (PEI). The untreated and activated materials were examined by XRD, SEM-EDS analysis for the purpose of determining the effect of activation on the structure of the zeolites. For all zeolites, CO₂ sorption experiments were performed under static conditions. The studies showed that the PEI did not change the mineral composition of the zeolites; it only created a form of coating on the surfaces of the tested materials. Sorption capacity experiments showed better results for the CO₂ sorption of PEI activated zeolite (up to six times higher). The best results were noted for the Na-X zeolite with PEI, where sorption capacity was at a level of 2.6 mmol/g, though it is too low a result to apply these materials on an industrial scale. Therefore, the need for further modification methods is necessary to increase the CO₂ sorption capacity of the tested materials.

KEY WORDS: fly ash, synthesis of zeolite, CO₂, CCS