

AGNIESZKA MARCEWICZ-KUBA*, DANUTA OLSZEWSKA**

Niskoemisyjne spalanie węgla kamiennego z zastosowaniem katalizatorów DESONOX

Słowa kluczowe

Zeolit, usuwanie SO₂, spalanie, katalizatory DESONOX

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań nad wpływem modyfikacji katalizatorów typu DESONOX na wielkość emisji ditlenku siarki, powstającego w trakcie procesu spalania węgla kamiennego. Przedstawiono właściwości katalitycznych katalizatorów typu DESONOX na bazie zeolitu promowanych jonami metali przejściowych, niklu aktywnego kobaltu. Impregnacje materiału aktywnego wykonano różnymi metodami w celu określenia wpływu metody nanoszenia materiału aktywnego na nośnik na aktywność katalityczną katalizatora DESONOX.

Wprowadzenie

Katalizatory DESONOX stanowią alternatywne rozwiązanie problemu niskoemisyjnego spalania węgla kamiennego (Nazimek 2005). W odróżnieniu od klasycznych metod odsiarczania, zastosowanie spalania węgla z dodatkiem katalizatora DESONOX w znaczny sposób może ograniczyć wydatki na budowę instalacji odsiarczania, ponieważ zastosowanie tej metody eliminuje wiele etapów tradycyjnego procesu usuwania związków siarki z gazów odlotowych (Nazimek 2005). Katalizatory DESONOX można preparować na bazie naturalnych i syntetycznych glinokrzemianów. Jak pokazują prace Marcewicz-Kuby, Olszewskiej i Nazimka (Olszewska, Marcewicz-Kuba 2006 i 2007; Marcewicz-Kuba, Olszewska

* Dr, Zakład Chemii Środowiskowej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin.

** Dr, Wydział Paliw i Energii, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.

2007, Marcewicz, Olszewska, Nazimek 2006; Nazimek, Marcewicz, Olszewska 2006), użycie zeolitu czy montmorylonitu jako nośnika tego typu katalizatorów jest bardzo korzystne, gdyż nośniki te są tanie, a dodatkowo mogą być pozyskane jako odpad. Zastosowanym materiałem aktywnym mogą być jony metali przejściowych (Olszewska, Marcewicz-Kuba, Nazimek 2006).

Celem pracy było zbadanie właściwości katalitycznych katalizatorów typu DESONOX na bazie zeolitu promowanych jonami metali przejściowych, stosowanych do usuwania ditlenku siarki, powstającego w trakcie procesu spalania węgla kamiennego. Impregnacje materiału aktywnego wykonano różnymi metodami w celu określenia wpływu metody nanoszenia materiału aktywnego na nośnik na aktywność katalityczną katalizatora DESONOX.

1. Preparatyka katalizatorów

Materiał wyjściowy stanowił Sipernat 820 A, biała, sproszkowana substancja. Stosowana jest między innymi jako dodatek do farb, zmniejszający wchłanianie pigmentów oraz do zwiększania stopnia białości bieli tytanowej. Właściwości fizykochemiczne są przedstawione w tabeli 1.

Jako materiał aktywny zastosowano jony metali przejściowych – niklu i kobaltu, naniesione metodami klasycznymi: impregnacyjną, adsorpcyjną z wodnych roztworów odpowiednich azotanów oraz metodami modyfikowanymi: adsorpcją z roztworu wodno-sacharozowego odpowiedniego azotanu oraz metodą podwójnej impregnacji z zastosowaniem roztworu EDTA.

TABELA 1

Właściwości fizykochemiczne syntetycznego zeolitu (Sipernat 820 A).

TABLE 1

The physical and chemical properties of zeolite Sipernat 820 A

Wygląd zewnętrzny	Biały proszek	Norma oznaczenia
Średnia wielkość aglomeratów	5 [µm]	ASTM C 690 – 1992
Gęstość nasypowa	300 [g/l]	DIN ISO 787/XI
Powierzchnia właściwa (BET)	90 [m ² /g]	DIN 66131
Absorpcja DBP	200 [g/100g]	DIN 53601
Wilgotność	< 6%	DIN ISO 787/II
Strata przy prażeniu	8%	ISO 3262/11
pH	10	DIN ISO 787/IX
Współczynnik jasności – Y	97	DIN 53163
Ciężar właściwy	2,2 [g/cm ²]	DIN ISO 787/X
Pozostałości na sicie (Brause 45 µm)	≤ 0,05%	ISO/DIS 3262 – 19:1994

2. Metody badania procesu spalania z zastosowaniem nośników montmorillonitowych

Teksturę katalizatorów wyznaczono z badań niskotemperaturowej sorpcji argonu, po wcześniejszym odgazowaniu próbek w temperaturze 393 K. Zawartość procentową naniesionych metali w katalizatorach oznaczono metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF).

W celu określenia właściwości katalitycznych otrzymanych katalizatorów typu DESONOX, bazujących na różnych nośnikach, przeprowadzono proces spalania węgla z dodatkiem katalizatorów. Do badań użyto węgla z Kopalni Węgla Kamiennego „Julian” z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego oraz z Kopalni Węgla Kamiennego „Bogdanka” z Lubelskiego Zagłębia Węglowego. Charakterystykę węgla przedstawiono w tabeli 2.

Próbki „czystego” węgla i węgla z domieszką katalizatorów spalano w reaktorze przepływowym w atmosferze powietrza, w temperaturze 1173 K przez 2 godziny. Stosunek wagowy

TABELA 2

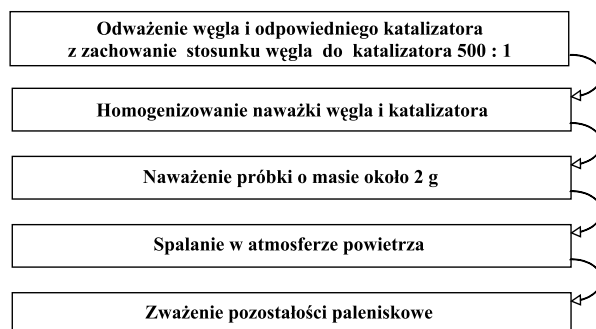
Analiza techniczna badanych węgla kamiennych z GZW „Julian” i LZW „Bogdanka”

TABLE 2

The technical analysis of studied hard coal from GZW “Julian” i LZW “Bogdanka”

Nazwa węgla kamiennego	Julian	Bogdanka
Wartość opałowa, W_d [MJ/kg]	28	22
Zawartość wilgoci, W [%]	5	poniżej 12
Zawartość popiołu, A [%]	5,9	poniżej 18
Zawartość siarki, S_{total} [%]	0,564	1,12

Przygotowanie próbek do pomiarów DESONOX



Rys. 1. Schemat przeprowadzenia testów katalitycznych spalania próbek węgla „Julian” i „Bogdanka” z dodatkiem katalizatora zeolitowego dotowanego jonami kobaltu lub niklu

Fig. 1. The scheme of tested combustion of the hard coal „Julian” and „Bogdanka” with the cobalt or nickel-zeolite catalysts

katalizatora do węgla wynosił 1:500. Zmiany zawartości ditlenku siarki w gazach spalinowych pod wpływem katalizatorów typu DESONOX określono za pomocą analizatora spalin Vario Plus. Metodę pomiarów przedstawiono na rysunku 1.

3. Dyskusja wyników

W tabeli 3 zebrano nomenklaturę próbek, rodzaj wprowadzonego materiału aktywnego, metodę jego nanoszenia na nośnik, zawartość procentową odpowiedniego metalu wyznaczoną z badań fluorescencji rentgenowskiej oraz wielkość powierzchni właściwej katalizatorów S_{BET} [m^2/g].

Z tabeli widać, że zawartość materiału aktywnego waha się w granicach 2,5–5,1% wag., przy czym najwięcej materiału aktywnego wprowadzono metodą adsorpcji z wodnych roztworów odpowiednich azotanów (V) kobaltu (II) czy niklu(II) z dodatkiem sacharozy.

Powierzchnia właściwa nośnika wynosi 90 m^2/g . Po wprowadzeniu materiału aktywnego jej wartość spada. Powierzchnie właściwe preparowanych katalizatorów preparowanych metodami klasycznymi i metodą adsorpcyjną z dodatkiem sacharozy w przypadku zastosowania niklu i kobaltu są praktycznie takie same i wynoszą od 51–64 m^2/g . Metoda podwójnej impregnacji materiałem aktywnym skutkowała znacznym obniżeniem wielkości powierzchni właściwej praktycznie o połowę w stosunku do powierzchni pozostałych katalizatorów.

TABELA 3

Właściwości fizykochemiczne preparowanych katalizatorów

TABLE 3

The physical and chemical properties of studied catalysts

Nazwa próbki	Materiał aktywny	Metoda wprowadzania jonów na nośnik*	Zawartość materiału aktywnego [% wag.]	S_{BET} [m^2/g]
Co1-Z	Co	WI	2,51	64
Co2-Z	Co	CIM	4,01	59
Co3-Z	Co	CIMSA	3,99	59
Co4-Z	Co	DIM	2,73	27
Ni1-Z	Ni	WI	3,05	54
Ni2-Z	Ni	CIM	2,91	58
Ni3-Z	Ni	CIMSA	5,11	51
Ni4-Z	Ni	DIM	2,87	29

* – Metody wprowadzania jonów na nośnik:

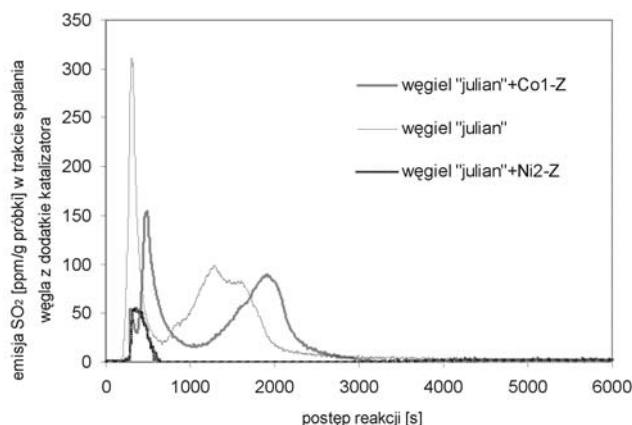
WI – „wet impregnation”,

CIM – adsorpcja z wodnych roztworów odpowiednich azotanów,

CIMSA – adsorpcja z wodnych roztworów odpowiednich azotanów z dodatkiem sacharozy,

DIM – metoda podwójnej impregnacji.

Na podstawie zbieranych co sekundę pomiarów stężeń gazowych zanieczyszczeń obliczono bezwzględne ilości ditlenku siarki powstałe w wyniku spalania próbek paliwa (węgla oraz węgla z dodatkiem katalizatorów) o masie około 2 g. Zmiany zawartości SO_2 w gazach spalinowych [ppm SO_2/g próbki] podczas procesu spalania węgiel „Julian”, węgiel „Julian” z dodatkiem katalizatora zeolitowego dotowanego jonami kobaltu i węgiel „Julian” zeolitowego z dodatkiem katalizatora zeolitowego dotowanego jonami niklu przedstawia rysunek 2.



Rys. 2. Zależność zawartości SO_2 w gazach spalinowych od czasu spalania przykładowych próbek: węgiel „Julian”, węgiel „Julian” z dodatkiem katalizatora zeolitowego dotowanego jonami kobaltu i węgiel „Julian” z dodatkiem katalizatora zeolitowego dotowanego jonami niklu

Fig. 2. The relation between the SO_2 concentration in combustion gases and the combustion time for samples of: hard coal „Julian”, hard coal „Julian” with the cobalt-zeolite catalyst and hard coal „Julian” with the nickel-zeolite catalyst

Dodatek niemodyfikowanego zeolitu do spalane go węgla „Julian” powoduje obniżenie wielkości emisji ditlenku siarki o niespełna 6%, natomiast w przypadku węgla „Bogdanka” o 12%. Dodatek materiału aktywnego w znacznym stopniu zmniejsza ilość wydzielanego SO_2 . W przypadku zastosowania jonów kobaltu jako materiału aktywnego, maksymalny stopień redukcji SO_2 w gazach spalinowych wynosi około 60%, natomiast w przypadku niklu – wartość ta wynosi 85% dla węgla „Julian” i odpowiednio 70% i 80–90% dla węgla „Bogdanka”. Spalane w eksperymentach katalitycznych węgle kamienne znacznie różnią się zawartością siarki, ale można zauważyć, że o ile węgiel „Bogdanka” jest dwukrotnie więcej zasiarczony w porównaniu z węglem „Julian”, to katalizatory z dodatkiem niklu czy kobaltu są bardziej aktywne w procesie katalitycznego spalania węgla „Bogdanka” niż węgla „Julian”.

Wnioski

Modyfikowane katalizatory zeolitowe dotowane jonami niklu i kobaltu mogą stanowić katalizatory typu DESONOX. Stopień usuwania SO_2 w stosunku do czystego węgla „Julian”

jest najniższy dla katalizatora zawierającego kobalt w porównaniu z katalizatorem zawierającym jony niklu. W przypadku spalania bardziej zsiarczonego węgla „Bogdanaka” efekty działania katalizatora są lepsze. Preparatka katalizatorów zeolitowych jest nieskomplikowana i tania, a uzyskane efekty katalityczne są obiecujące i należy prowadzić dalsze badania nad optymalizacją katalizatorów DESONOX.

Praca finansowana w ramach prac statutowych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie.

LITERATURA

- Nazimek D., 2005 – Black Magic czyli katalityczna metoda odsiarczania i odazotowania gazów spalinowych, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin.
- Olszewska D., Marcewicz-Kuba A., 2007 – A Role of Sulphur Dioxide Adsorption On Zeolite Desonox Catalysts As The Factor Influencing Sulphur Dioxide Removal From Exhaust Gases, Polish J. Chem., w druku.
- Marcewicz-Kuba A., Olszewska D., 2007 – The Activity of SO₂ Removal from Combustion Gases by DESONOX Type Catalyst Supported on Montmorillonite and Zeolite, Polish J. Chem., w druku.
- Olszewska D., Marcewicz-Kuba D., 2006 – Modified Montmorillonite with V₂O₅ as the DESONOX Type Catalysts. Part I. The Sorption of Sulphur Dioxide Study, Polish J. Environ. Studies, Vol. 15, No. 6A, s.153–156.
- Marcewicz-Kuba A., Olszewska D., Nazimek D., 2006 – Modified Montmorillonite with V₂O₅ as the DESONOX Type Catalysts. Part II. DESONOX Catalytic Activity, Polish J. Environ. Studies, Vol.15, No. 6A, s. 133–135.
- Nazimek D., Marcewicz-Kuba A., Olszewska D., 2006 – Prospective Catalysts’ Supports for New Desulphurization of Combustion Gases Method, Polish J. Environ. Studies, Vol.15, No. 6A, s. 144–147.
- Olszewska D., Marcewicz-Kuba A., Nazimek D., 2006 – Katalizatory odsiarczania spalin na bazie montmorillonitu, Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 22 (3), s.155–160.

AGNIESZKA MARCEWICZ-KUBA, DANUTA OLSZEWSKA

THE LOWEMISSION COMBUSTION OF HARD COAL WITH THE USE THE DESONOX TYPE CATALYSTS

Key words

Zeolite, SO₂ removal, combustion, DESONOX type catalysts

Abstract

The zeolite is exemplifying promising material as the DESONOX type of catalysts. Main goal of this work is preparation of catalyst. Support was impregnated with cobalt or nickel ions by different methods: wet impregnation, double impregnation, adsorption from water and water-saccharose solution of cobalt and nickel ions. The catalysts were physical-chemical characterized (texture, structure). The catalytic properties were studied by reaction of burn with coal in the flow reactor. Hard coal from mine “Julian” and “Bogdanka” from Poland with or without the catalysts addition were burnt in an atmosphere of air at 123 K during 4 hours and using an electric furnace. The mass ratio of the DESONOX catalyst added to the investigated samples of the hard coal was 1:500.