



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00470

(22) Data de depozit: 06/07/2015

(41) Data publicării cererii:
29/01/2016 BOPI nr. 1/2016

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE
- ICSI RÂMNICU VÂLCEA, STR.UZINEI
NR.4, O.P. RĂURENI, C.P.7,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(72) Inventatori:
• DAVID ELENA, STR.I.L.CARAGIALE NR.1,
BL.A 41/1, SC.B, ET.1, AP.3,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• ȘTEFĂNESCU IOAN,
BD.NICOLAE BĂLCESCU NR.4,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(54) ADSORBANT CARBONIC DERIVAT DIN CENUȘA
ZBURĂTOARE PENTRU CAPTAREA DIOXIDULUI DE
CARBON ȘI PROCEDEU DE OBTINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un adsorbant carbonic pentru captarea dioxidului de carbon și la un procedeu de obținere al acestuia. Adsorbantul conform invenției este un cărbune activat cu suprafața modificată cu 11,3...16,5% procente masice grupări funcționale aminice, prezintă un volum total de pori de 0,484...0,702 cm³/g, aria suprafeței BET de 354...842 mp/g și o capacitate de adsorbție față de dioxidul de carbon la temperatura de adsorbție de 100°C și presiunea atmosferică de 5,7...7,8% procente masice. Procedeu conform invenției constă în separarea fracției de carbon nears din

cenușa zburătoare, care este supusă separării magnetice, măcinării și sitării, în continuare digestiei acide, activării cu abur la 900°C pentru dezvoltarea structurii poroase și creșterea suprafeței specifice, în final, materialul carbonic activat este tratat cu 1...30% sare de amină din care rezultă un material carbonic activat cu suprafața modificată cu grupări funcționale aminice.

Revendicări: 4
Figuri: 1



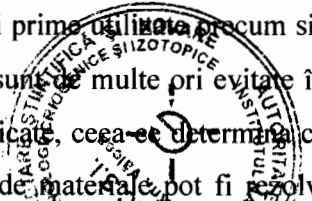


Adsorbant carbonic derivat din cenusa zburatoare pentru captarea dioxidului de carbon si procedeu de obtinere

Descriere

Este cunoscut faptul că o sursa majora de energie o constituie cărbunele fosil. În ciuda problemelor de mediu, consumul de cărbune este încă în creștere, din cauza lipsei de gaze naturale și a resurselor petroliere [1-4]. Arderea cărbunelui generează în mare parte energia electrica și termică. Ca rezultat, cantitati uriase de cenușă sunt generate de centralele termice și electrice. Centralele colectează cenusa în diferite locatii, dar există probleme în a găsi locatii adecvate pentru depozitare și neutralizare. O cale importanta de rezolvare este reciclarea și utilizarea de cenușă, fie ca atare sau în combinatie cu alte deseuri pentru obtinerea de produse cu valoare energetica ridicata, care își găsesc aplicatii în rentabilizarea proceselor energetice și în depoluarea mediului. Deasemenea, utilizarea cu beneficii a cenusii rezultate de la consumul de cărbune este o cerință importantă în utilizarea eficienta și durabilă a cărbunelui [4-6]. În prezent, cea mai mare cantitate de cenușă este depozitata la groapa de gunoi, ceea ce presupune îndiguirea suprafeței, în stransa legatura cu activitatile de manipulare, transport și eliminare a problemelor grave de mediu ce pot să apară, făcând aceasta procedura neeconomica și nesustenabila. Pe de altă parte, cenusa poate fi considerată o resursă minerală valoroasă, abundentă și economica, ce poate înlocui materii prime costisitoare. În cazul în care pot fi găsite utilizări benefice pentru cenușă producătorii de cenusa sunt capabili de a reduce costurile de eliminare a deșeurilor, care constituie, de obicei, o parte semnificativă din costul total anual de funcționare a instalațiilor de control al poluării aerului la centralele termice și electrice. Alternative pentru reutilizarea cenusii sunt legate în general de aplicatii pentru obtinerea de materiale de constructii și ca material de adaos la realizarea de asfalt, cu un succes însă limitat [1,3].

O abordare nouă și promițătoare, pentru a îmbunătăți utilizarea de cenușă este transformarea într-un material cu capacitate de adsorbție (AC) și de schimb cationic (CEC) mult mai mare prin tratament termic și chimic. Astfel, mai multe încercări de a utiliza cenusa zburatoare sunt în prezent în curs de desfășurare, cu accent pe tehnologiile inovative, cum ar fi producția de fertilizatori pe baza de zeoliti obtinuti din aceste deseuri și de asemenea pe producția de sorbenți selectivi pentru a capta CO₂ din emisiile de gaze de ardere emanate de centrale de putere. De-a lungul timpului, materialele sintetizate artificial au fost utilizate pe scară largă [6-8]. Compoziția acestor materiale variază cu tipul de materii prime utilizate precum și cu tipul de aplicatie. În ciuda prezentei lor în piața comercială, acestea sunt încă multe ori evitate în utilizarea practică, deoarece acestea au de cele mai multe ori preturi ridicate, ceea ce determină costuri mari în utilizare. Astfel de limitări inerente în utilizarea de astfel de materiale pot fi rezolvate prin utilizarea de materii



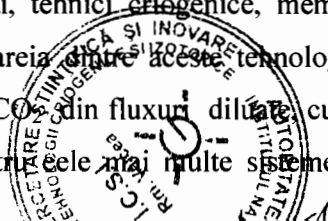
prime ieftine, precum deseurile si utilizarea pentru producere de tehnologii inovative. Deși cenușa de cărbune a fost uneori folosita ca material suport pentru obtinerea de diferite materiale, efectele asupra eficientei și a randamentului pentru diferite aplicatii au fost puțin investigate si s-au limitat in special la utilizarea directă a cenușii prin simpla amestecare cu alte materiale, ceea ce a adus multe restrictii si datorita dificultăților de manipulare [4-8].

Trebuie subliniat faptul că acesta inventie introduce o varianta noua de utilizare a cenușii zburatoare rezultate de la arderea de cărbune, aceea de producere a unor materiale adsorbante selective fata de anumiți poluanți, rezultati deasemenea din procesul de ardere a carbonilor, precum CO₂, NO_x, VOC si mercur. În prezent, nu se cunoaste nici in tara noastra si nici in strainatate sa se obtina si comercializeze materiale adsorbante selective obtinute din diferite deseuri periculoase, printre care si cenusa zburatoare rezultata din combustia carbonilor fosil. Astfel de produși, dacă sunt disponibili la un preț rezonabil, ar fi benefici atat din punct de vedere al costurilor cat si al producerii de energie si de protectie a mediului. Din analiza literaturii de specialitate [1-8] se poate mentiona ca cercetarile legate de utilizarea cenușii zburatoare pentru aplicatii in obtinerea de sorbenti selectivi sunt la inceput si nu s-au concretizat cu rezultate care sa permita o transpunere la scara si o comercializare. In studiile si cercetarile efectuate pe plan mondial, noi sorbenti selectivi pentru captarea CO₂ au fost investigati [1-4].

In mod evident, utilizarea carbonului nears continut in cenusa zburatoare ca suport pentru obtinerea de sorbenti selectivi fata de CO₂ si alti poluanți va oferi pentru aceste deseuri o strategie unică si absolut noua de reciclare si de reducere a emisiile de CO₂, si in acelasi timp va crește eficienta energetica a instalatiilor de producere energie bazate pe combustibili fosili prin calea noua de valorificare a produsilor secundari rezultati din procesul de ardere.

Pe de alta parte concentrația de CO₂ din atmosfera este legata in mare parte si de arderea combustibililor fosili pentru generarea de energie electrică si termica. Captarea de CO₂ din gazele de ardere este un proces esențial pentru managementul emisiilor de CO₂ in mediul inconjurator.

Tehnologiile actuale [1] pentru captarea CO₂ includ: stocarea de CO₂ pe fundul marilor si oceanelor; formarea de soluții saline de adâncime, formațiuni acvifere; recuperarea si reutilizarea prin diferite procedee. Cu toate acestea, costul curent pentru utilizarea acestor tipuri de tehnologii s-a dovedit a fi prea mare. În consecință, reducerea costurilor de captare a CO₂ este un pas critic în programul general de management al carbonului. Adsorbția fizică și chimică a CO₂ poate fi obținută prin utilizarea de solvenți, tehnici criogenice, membrane, și sorbenți solizi selectivi. Aplicarea pe scară largă a fiecăreia dintre aceste tehnologii este consumatoare de energie atunci când este utilizata la captarea CO₂ din fluxuri diluate, cum ar fi gazele de ardere, care consta din maxim 15% vol CO₂ pentru cele mai multe sisteme de ardere a cărbunelui.



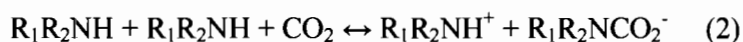
Sistemele de captare cu ajutorul solventilor, cum sunt aminele, sunt cele mai eficiente energetic, dar sunt consumatoare de energie din cauza cantității mari de solventi necesari în aceste sisteme și a pierderilor datorate evaporării. De asemenea este nevoie de o cantitate de apă excesivă din cauza problemelor de coroziune și debitului de aer cerut prin utilizarea de monoetanolamină (MEA), dietanolamină (DEA), sau metildietanolamină (MDEA) în aceste sisteme apoase utilizate pentru captarea de CO₂.

Secvența reacțiilor propuse pentru utilizarea de amine primare, secundare, și alcanolamine terțiare cu dizolvarea de CO₂ sunt prezentate mai jos.

Formarea ionilor zwitterion :



Formarea carbamatului de amină:



Protonarea aminei:

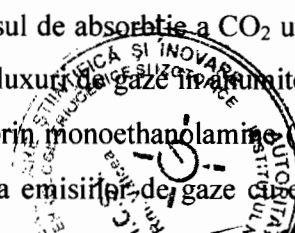


Sorbentii cu suprafața tratată cu amine ar trebui să aibă reacții similare între CO₂ din aer, vapori de apă, și gruparea funcțională aminică de pe suprafața lor. Prin urmare, aceste tipuri de sorbenți pot fi folosiți pentru captarea de CO₂ din diferite surse [2-4]. În consecință, dezvoltarea de sorbenți îmbogățit în amine devine economică atunci când sursa de carbon o constituie un deșeu, precum fracția de carbon nears din cenusa zburătoare.

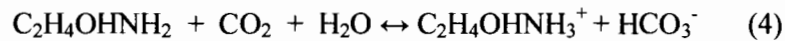
Prin urmare această invenție se referă la o metodă nouă de producere, la costuri reduse, de sorbenți modificați chimic, prin tratarea chimică pentru îmbogățirea cu amine a suprafeței oxidate a sorbenților și care pot fi apoi folosiți în procese de mari dimensiuni pentru captarea de CO₂ și reducerea nivelului de poluare a mediului înconjurător cu acest gaz.

Separarea și captarea de CO₂ au fost identificate ca subiecte prioritare de cercetare în cadrul departamentelor de producere energie (DOE) la nivel global. Costurile de separare și de captare, incluzând comprimarea la presiunea, necesară pentru etapa de sechestrare s-a estimat la circa trei sferturi din total costurile sechestrării geologice sau pe fundul oceanului. O îmbunătățire a metodelor de separare și captare de CO₂ va reduce costul total necesar pentru sechestrare.

Cele mai probabile opțiuni pentru separarea și captarea CO₂-ului includ absorbția chimică, adsorbția fizică și chimică, distilarea la temperatură scăzută, separarea prin membrane, mineralizare / biomineralizare și vegetația. Procesul de absorbție a CO₂ utilizând soluție apoasă de amină a fost folosit pentru îndepărtarea CO₂ din fluxuri de gaze în anumite industrii. Acest proces, bazat pe principiile de absorbție chimică a CO₂ prin monoetanolamină (MEA) sau dietanolamină (DEA), este o tehnică potențială pentru captarea emisiilor de gaze cu efect de seră din gaze de

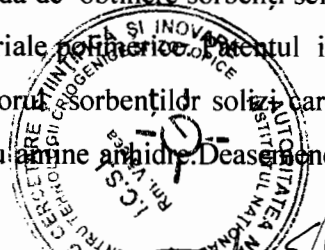


ardere. Striparea chimică umedă a CO₂ implică una sau mai multe reacții chimice reversibile între CO₂ și o alta substanță precum MEA pentru a produce o specie lichida, cum ar fi un carbonat. După încălzire, carbonatul (izolat de fluxul de alimentare cu CO₂) se descompune în CO₂ liber, cu regenerarea aminei inițiale care poate să reacționeze din nou cu cantități suplimentare de CO₂ din fluxul inițial. Un exemplu de proces, cu monoetanol amină, este dat de reacția (4)



De obicei, aceste amine, MEA și DEA, sunt utilizate sub forma de soluții apoase de 25-30 % procente în greutate. Soluția de amină este introdusă prin partea de sus a unui turn de absorbție în timp ce fluxul de gaz cu conținut de CO₂ este introdus prin partea de jos a turnului. În timpul contactului cu fluxul de gaz cu conținut de CO₂, soluția de amină absoarbe chimic dioxidul de carbon din curentul gazos. Desorbția de dioxid de carbon se realizează printr-un proces de regenerare termică. Dioxidul de carbon și apa se separă de amina, apa este separată prin condensarea vaporilor de apă într-un schimbător de căldură, iar CO₂ sub forma de gaz. După regenerare, soluția de amina este retrimisă înapoi în turnul de absorbție pentru absorbție de dioxid de carbon. Captarea dioxidului de carbon și regenerarea în modul descris mai sus necesită temperaturi ridicate sau, în avansat, procesul este mult mai complicat, consumator de energie și costisitor. Mai mult, soluția de amina are o durată de viață limitată din cauza degradării prin oxidare. În plus, problemele de coroziune sunt de obicei observate din cauza utilizării soluției apoase de amina.

Recent mai multe tipuri de sorbenți solizi au fost utilizați pentru a elimina dioxidul de carbon din spații închise. Importante considerații includ capacitatea de a regenera adsorbantul și ușurința cu care se realizează această regenerare. Au fost făcute eforturi de a adsorbi reversibil CO₂ pe un gel de silice modificat cu o amină. Patentul corespunzător referinței [9] descrie o metodă de obținere a unui adsorbant CO₂ prin tratarea unui cărbune activ cu o soluție alcoolică de amina, precum MEA. Acesta subliniază utilizarea reacției între CO₂ gaz și un solid îmbogățit în amina, precum și metoda chimică de stripare care angajează MEA pentru a separa CO₂ și a regenera adsorbantul. Patentul indicat în referința [10] descrie o metodă de a crea sorbenți selectivi față de CO₂ prin incorporarea de grupe amino într-un substrat de polimer sau cărbune din oase. Un alt patent corespunzător referinței [11] descrie o metodă de obținere sorbenți selectivi față de CO₂ prin dispersarea unei soluții apoase de amina în materiale poroase. Patentul indicat în referința [12] descrie o metodă de captare gaze toxice cu ajutorul sorbenților solizi care au fost obținuți prin tratarea carbonilor activi impregnați cu metale cu amine anhidre. De asemenea, alte patente [13-15]



prezinta metode de preparare de sorbenti cu afinitate ridicata fata de CO_2 prin utilizarea de diferite metode de tratament.

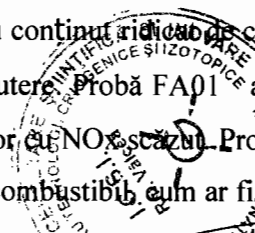
Nu sunt insa prezentate date in literatura care sa se refere la utilizarea de carbuni obtinuti din fractia de carbune nears din cenusa zburatoare care au suprafata puternic oxidata. În primul rand , este nevoie de o metodă de separare a fractiei de carbune nears din cenusa zburatoare si de prepararea acestor adsorbanti carbonici cu afinitate ridicata fata de CO_2 . În plus, este necesar ca adsorbantul sa poata opera fata de CO_2 intr-un interval de temperatura mai ridicat pentru a nu necesita racirea avansata a gazelor de ardere evacuate. Deasemenea este nevoie de o metodă care nu utilizează solvenți organici scumpi și materiale scumpe și în care adsorbantul utilizat sa fie stabil termic, și ușor de regenerat.

Un obiectiv al prezentei invenții este de a furniza un proces nou de preparare de sorbenti imbogatiti in compusi cu afinitate crescuta fata de CO_2 (cum sunt aminele) care sa depaseasca cele mai multe dezavantaje din stadiul actual al tehnicii. Un avantaj al prezentei inventii este faptul că noul proces este ieftin deoarece utilizeaza ca materie prima un deseu asa cum s-a precizat mai sus.

Un alt obiectiv al prezentei invenții este de a oferi un proces de a produce sorbenți care adsorb într-un interval de temperatura mai larg. O caracteristică a invenției este aceea că adsorbantul produs adsoarbe CO_2 de la temperatura camerei la 80°C sau chiar 100°C printr-o combinație a celor două procese fizice și chimice de adsorbție. Un avantaj al invenției este acela că acesti sorbenți pot adsorbi la temperaturi de peste temperatura mediului ambiant, și cu mult peste 30°C . Un alt obiectiv al prezentei invenții este de a furniza un proces care oferă un adsorbant care este ușor de regenerat. O caracteristică a invenției este aceea că regenerarea adsorbantului poate fi realizată într-un mediu anhidru, fie prin încălzire peste 80°C . Un avantaj al invenției este acela că procesul de regenerare este ieftin. Un alt obiectiv al prezentei invenții este de a oferi un proces care produce sorbenți care sunt stabili termic. O alta caracteristică a invenției este aceea că sorbenții furnizati de acest proces pot fi încălziti la temperaturi de peste 100°C cu o degradare nesemnificativa sau chiar fara degradare. Un avantaj al invenției este acela că acesti sorbenți au o durata de viata de utilizare mai mare si sunt obtinuti la costuri reduse.

Invenția împreună cu obiectivele de mai sus și alte avantaje vor fi mai bine înțelese din urmatoarea descrierea detaliată si a exemplelor de realizare a invenției.

Probe de cenusa zburatoare cu conținut ridicat de carbon nears (minimum 6% procente masice), au fost utilizate ca materie prima. Probe cu conținut ridicat de carbon nears, cu denumirea FA01 și FA02 au fost furnizate de la centrale de putere. Probă FA01 a fost generata din arderea huilei pulverizate într-un cazan echipat cu un arzător cu NO_x scăzut. Probă FA02 fost luat de la un carburator care utilizează un cărbune inferior drept combustibil cum ar fi turba.



Probele de cenușă zburătoare au fost cernute utilizând site cu ochiuri (+140) mesh și (-140) Numai fracțiunea (+140) mesh a fost utilizată în această invenție, pentru că cercetările au arătat că cea mai mare parte a carbonului nears se găsește în particule de cenușă zburătoare de dimensiuni $\geq 100 \mu\text{m}$ (ceea ce corespunde la + 140 mesh) [4, 6]. Din aceasta fracție o cantitate de 3000 g de probă de cenușă zburătoare (FA01 / FA02) a fost dispersată în 6 litri de apă și agitata pentru a uda proba și apoi un magnet tip plonjor a fost folosit pentru a recupera componente magnetice. Concentratul rezultat a fost uscat peste noapte și apoi ponderat pentru a determina cantitatea de probă obținută. În continuare carbonul nears din proba de cenușă zburătoare s-a concentrat într-o procedură în două etape care a implicat o măcinare și cernere printr-o sită cu ochiuri de 170 mesh. S-au obținut particule de carbune nears cu dimensiunea $\leq 90 \mu\text{m}$ (-170 mesh). Particulele de carbune nears cu dimensiuni (-170 mesh) au fost curățate utilizând un proces de flotație, utilizând apa ca mediu lichid. Mai departe probele au fost supuse la o etapă de digestie acida pentru a îndepărta cenușa reziduală din probe și de a crește conținutul de carbon nears. 300 de grame de probă de carbune obținut după etapa de flotație au fost introduse într-un balon de 4 litri și s-au adăugat 150 ml de H_3PO_4 concentrat (75%) și 2850 ml de apă (7,6% în greutate acid). Balonul a fost încălzit la 80°C și menținut la această temperatură timp de 5 h, în timp ce soluția se agită și apoi se filtrează. Filtratul se spală cu apă distilată până la pH neutru. Proba de carbon nears s-a uscat peste noapte la 110°C . Acestea au fost etichetate ca probe tratat cu acid (FA01-AT și FA02-AT) și au fost utilizate pentru etapa de activare.

Activarea concentratului de carbon a fost făcută pentru a dezvolta în continuare suprafața și porozitatea probelor. Circa 100 g probă concentrat carbon (FA01-AT / FA02-AT) a fost plasat într-un reactor tubular cu încălzire electrică. Proba a fost încălzită cu $10^\circ\text{C} / \text{min}$ la 900°C sub un flux de N_2 de 30 ml / sec. Când s-a atins temperatura dorită N_2 a fost înlocuit cu un amestec format din 50% abur / 50% N_2 , pentru un timp de 60 minute. După etapa de activare, amestecul a fost trecut la N_2 pur și proba a fost răcit la temperatura camerei. Probele corespunzătoare, activate au fost etichetate ca FA01-AT-S și respectiv FA02-AT-S. Caracteristicile probelor de material carbonic activat sunt prezentate în tabelul 1.

Table 1. Caracteristicile materialului carbonic activat derivat din cenusa zburătoare obținut conform invenției

Proba	LOI(%)	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	Volum total pori (cm^3 / g)
FA01	11.6	73	0.045
FA01-AT	70	76	0.041
FA01-AT-S	96	354	0.044
FA02	13.8	208	0.065
FA02-AT	72	718	0.06
FA02-AT-S	96	872	0.0702



Figura 1 prezinta etapele cheie utilizate in procesul de preparare a unui adsorbant carbonic imbogatit cu grupe aminice prin tratament chimic si derivat din fractia de carbune nears din cenusa zburatoare. Procesul utilizeaza un tratament chimic simplu in doua etape a suportului carbonic, in urma caruia rezulta un adsorbant selectiv fata de CO₂, eficient, stabil si regenerabil. O astfel de inventie poate fi aplicata la o multitudine de fluxuri gazoase, precum gaze de ardere, gaze naturale si in alte variate conditii. Inventia angajeaza grupele functionale aminice atasate la substratul suport care face deasemenea parte din adsorbant. Substratul deasemenea furnizeaza amina cu structura integrala si cu o arie de suprafata ridicata pentru contactul gaz-solid. Sorbentii sunt produsi prin reactii ionice simple prin care amina este incorporata in substratul carbonic solid, procesul avand loc in mediu apos. Stadiul notat cu (a) in Figura 1, include doua trepte. Prima treapta implica un tratament initial al suprafetei carbonice oxidate (b) cu o solutie apoasa de hidroxid alcalin (NaOH, KOH). Substratul este oxidat in masura in care grupele acide carboxil (c) si grupele alcoolice (d) sunt deja prezente pe suprafata suportului carbonic.

Acest tratament cu hidroxid (e) faciliteaza formarea de saruri de metal pe suprafata substratului. Astfel de saruri metalice includ carboxilati metalici si alcoxizi de metale, si sunt formate prin interactiunea metalului (din componenta hidroxidului) cu acidul carboxilic si fragmente de radicalii alcoolici. Hidroxizi metalici adecvati includ, dar nu sunt limitati la hidroxizi ai metalelor alcaline, cum ar fi litiu, sodiu, potasiu, rubidiu, cesiu si hidroxizi ai metalelor alcalino-pamantoase, cum ar fi beriliu, magneziu, calciu, stronțiu, bariu. Concentratiile hidroxidului metalic poate varia de la 0,1 M la 5,0 M. Acesti carboxilati si alcoxizi reactioneaza, la randul lor, cu o sare cu substituent aminic (f). Saruri ale aminelor substituie adecvate includ halogenuri sau numai amine. In general, amina substituita contine una sau mai multe grupe selectate din grupul constand din metil, etil, n-propil, izopropil, n-butil, izobutil, t-butil, alil, vinil, ciclopentil, ciclohexil, fenil, naftil, si combinatii ale acestora. Substratul tratat este apoi uscat prin supunerea substratului la o temperatura suficient de ridicata, si pentru un timp suficient pentru a evapora solventul in care a fost dizolvata sarea. De exemplu, cand apa este utilizata ca solvent pentru sare, mentinand substratul la temperaturi peste punctul de fierbere al solventului, de exemplu, 105 ° C, pentru 1 la 5 ore este un timp suficient. A doua treapta este tratamentul substratului solid pregatit in treapta intai cu o solutie apoasa a unui sari aminice halogenate sau cu o amina si cu substituenti alchil sau aril. Amina poate fi una primara, secundara, terciara, aromatica sau amina ciclica. Fragmentele de alchil si aril pentru exemplificare includ, dar nu sunt limitate la, metil, etil, propil, si butil, naftil, si fenil. Reactia are loc intre atomul de halogen si fragmentul de acid carboxilic si radicalul alcoolic pentru a forma esterul aminic (g) si fragmente de grupe esterice si aminice (h).

Grupele funcționale aminice servesc drept stări active pentru adsorbția CO_2 . Concentrație adecvată de sarea de amină este cuprins între 0,01 M la 1,0 M. Produsul final rezultat din procesul în două etape este apoi uscat la temperatura ridicată și este gata de utilizare. Ambele etape pot fi efectuate la temperaturi cuprinse între 20°C și 105°C . Timpul de reacție variază de la 1 la 24 ore, în funcție de temperatura utilizată. Suportul utilizat poate include și alte substraturi cu suprafața oxidată cum ar fi site moleculare zeolitice, carbuni activi, silicagel, etc, dar acestea sunt mult mai scumpe și devine nerentabil.

Exemple de realizare

Probe de carbune activate și etichetate ca FA01-AT-S și respectiv FA02-AT-S au fost supuse unui tratament chimic după cum urmează:

O suspensie formată din carbune activat (25%) și apă a fost agitată magnetic la temperatura camerei timp de 10 minute. Cantitatea de carbune activat în apă poate varia în domeniul 1% la 50%. Apoi s-a adăugat hidroxid de sodiu, urmat de adăugarea de sarea aminică hidroclorică 3-cloropropilamină (CPAH), formula chimică $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2\cdot\text{HCl}]$ la un raport molar de 2.5:1 (NaOH: CPAH). Această suspensie a fost agitată la temperatura camerei timp de 60 minute și apoi materialul carbonic îmbogățit în amină a fost filtrat și uscat la 105°C pentru 8 ore și apoi stocat într-un recipient la temperatura camerei. Încărcarea a fost determinată prin cântărirea probei înainte și după tratament și datele sunt prezentate în tabelul 2.

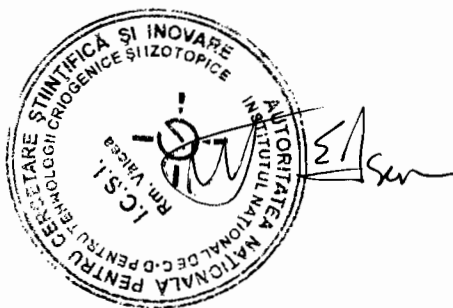
Tabelul 2. Condițiile de reacție pentru tratamentul chimic

Proba	Cantitatea de proba (g)	Cantitatea de apă (ml)	NaOH (sol.ap.%)	CPAH (%)	Incarcare
FA01-AT-S	100	500	2	20	16.2
FA02-AT-S	100	500	2	20	16.5
FA01-AT-S	100	500	1	15	11.3
FA02-AT-S	100	500	1	15	11.6

Capacitatea de adsorbție a sorbenților produși a fost determinată folosind un analizor termogravimetric. Într-un experiment de adsorbție 20 mg de probă adsorbant carbonic îmbogățit în amină a fost plasată în analizor, încălzit până la temperatura setată (35°C , 75°C , 100°C și 120°C) în atmosferă de azot la un debit de 100 ml / min și s-a menținut la această temperatură timp o oră. Apoi fluxul de N_2 gaz a fost înlocuit cu un amestec de 12% vol CO_2 în N_2 , la un debit de 100 ml / min, timp de o oră pentru a efectua procesul de adsorbție a CO_2 . După etapa de adsorbție, amestecul de gaz de 12% vol CO_2 în N_2 a fost înlocuit cu N_2 pur, la un debit de 100 ml / min și s-a realizat desorbția. Modificarea greutății probei de sorbent carbonic a fost înregistrată și a fost utilizată pentru a stabili capacitatea de adsorbție a CO_2 (în mg CO_2 / g sorbent) pentru fiecare probă. Spre deosebire de probele anterior impregnării, cu creșterea temperaturii, capacitatea de adsorbție a CO_2

a crescut și are un maxim la 100 ° C, comportament care probabil se datorează unui proces de adsorbție chimică. Pentru probele activate și netratate chimic, adsorbția de CO₂ a scăzut cu creșterea temperaturii, așa cum se aștepta de la un proces de adsorbție fizică. Capacitatea de adsorbție mai mare, la 75 și 100 ° C, obținută pentru probele tratate chimic se datorește unei combinații între un proces de adsorbție fizică, inerent pentru probele netratate și procesul de chemosorbție dat de grupările amino încărcate în masa de carbune.

Obținerea de sorbenți selectivi față de CO₂ din cenușă zburătoare permite gestionarea atât a cenușii stocate în depozitele de deșeuri, precum și a celei rezultate din producția curentă. Creșterea fracției de carbon nears în conținutul cenușii, datorită dotării arzătoarelor cu sisteme de reducere a oxizilor de azot NO_x, permite obținerea de sorbenți selectivi față de CO₂, pentru re-utilizare în sectorul energetic și cu impact pozitiv de mediu. Modificarea materialelor adsorbante obținute prin tratarea chimică permite să se obțină adsorbanți cu proprietăți îmbunătățite, cum ar fi capacitatea de adsorbție, în raport cu CO₂. Capacitatea de adsorbție a adsorbantilor tratați cu amine față de CO₂ la temperatură mai ridicată a fost mai mare decât pentru adsorbantii netratați (de ex. de la 4% a crescut la 23.4% pentru temperatura de 75°C și de la 0.38% a crescut până la 7.8%, pentru temperatura de 100°C). Studiile efectuate la temperaturi diferite au arătat că valoarea capacității de adsorbție față de CO₂ a adsorbentilor tratați a crescut la temperatura mai ridicată, ceea ce face posibilă utilizarea lor în procesele de captare a CO₂ din gazele de ardere care sunt evacuate la temperatura de până la 150°C sau în alte procese de separare solid-gaz.



Revendicari

1. Adsorbant derivat din cenusa zburatoare , de tip carbune activat cu suprafata modificata chimic, pentru adsorbtiia dioxidului de carbon din diferite gaze, caracterizat prin aceea ca acesta are un volum total de pori, cuprins intre 0.484 si 0.702 cm³/g, aria suprafetei BET cuprinsa intre 354 si 842 m²/g si o capacitate de adsorbtiie determinata la temperatura de 35⁰ C si la presiunea atmosferica cuprinsa in intervalul de 4.05% la 4.58% procente masice, si care dupa tratamentul chimic contine grupari functionale formate din grupari amino si are o capacitate de adsorbtiie fata de dioxidul de carbon in intervalul 5.7% pana la 7.8 % procente masice la temperatura de adsorbtiie de 100⁰ C si la presiunea atmosferica.

2. Adsorbant carbonic ,derivat din cenusa zburatoare selectiv , conform revendicarii 1, caracterizat prin aceea ca acesta contine o cantitate de de grupari functionale cuprinsa intre 1 si 30% procente in greutate.

3. Procedeu de obtinere a adsorbantului carbonic definit in revendicarea 1, caracterizat prin aceea ca acesta consta in separarea fractiei de carbon nears din cenusa zburatoare prin metoda de sitare pe o sita cu ochiuri de 140 mesh, apoi fractia (+140) mesh) a fost supusa unui proces de separare magnetica pentru a indeparta componentele metalice magnetice, concentratul rezultat a fost supus unui proces de macinare si sitare pe o sita cu ochiuri de 170 mesh, particulele de carbune nears cu dimensiunea de (-170 mesh) au fost curatate de alte impuritati printr-un proces de flotatie, utilizand ca mediu lichid apa, iar mai departe carbonul nears a fost supus unui proces de digestie acida, utilizand H₃PO₄ concentrat (75%), apoi filtrat si spalat cu apa distilata pana la un pH neutru, urmand apoi etapa de activare cu abur la 900⁰C pentru dezvoltarea structurii poroase si cresterea suprafetei specifice, utilizand pentru aceasta etapa un amestec format din 50% abur / 50% N₂,dupa care materialul carbonic activat rezultat a fost supus unui proces de tratare chimic , utilizand hidroxizi alcalini si sare de amine, concentrație adecvată de sarea de amină este cuprins între 1% si 30 % , in urma caruia grupe aminice au fost grefate pe suprafata materialului carbonic in proportie de 11.3 la 16.5 % procente masice.

4. Procedeu conform revendicarii 3, caracterizat prin aceea ca sarea de amina folosita este una halogenata.



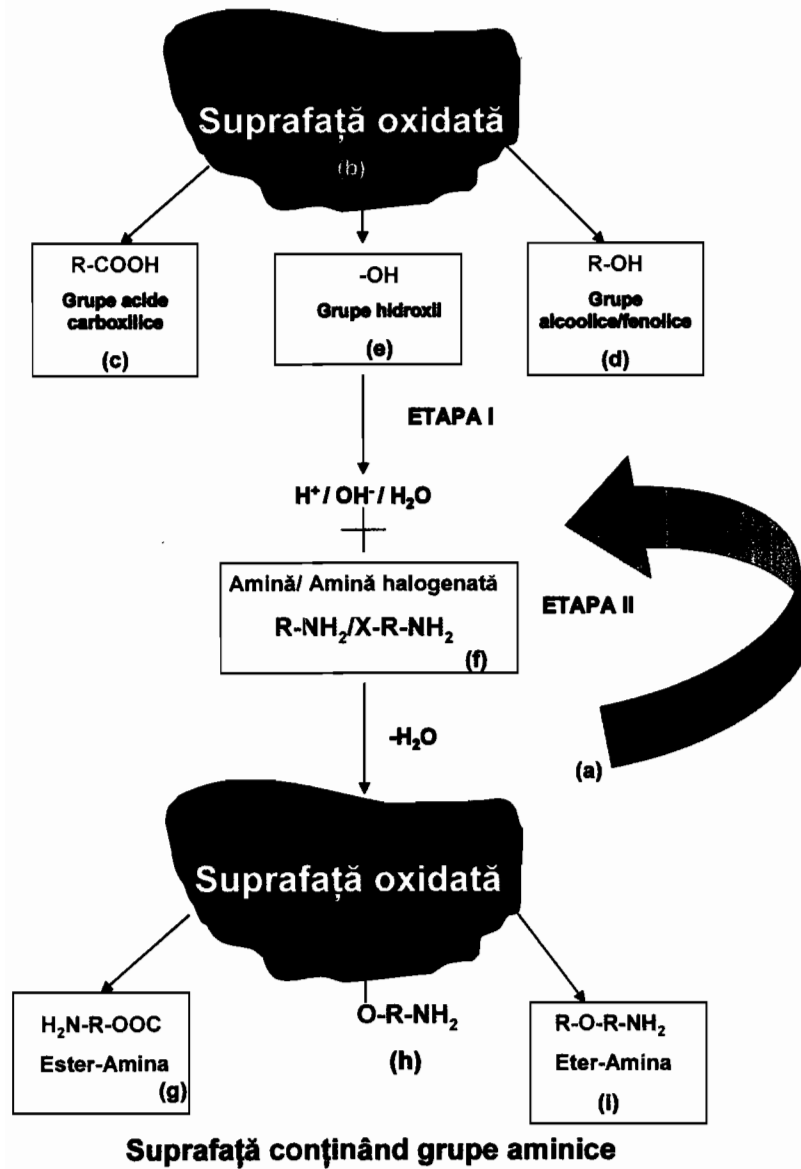


Figura 1.

