

Zdzisław ADAMCZYK\*, Barbara BIAŁECKA\*\*  
\*Instytut Geologii Stosowanej, Politechnika Śląska  
44-100 Gliwice, ul. Akademicka 2  
\*\* Główny Instytut Górnictwa,  
40-166 Katowice, Plac Gwarków 1

## MOŻLIWOŚCI SYNTEZY ZEOLITÓW Z POPIOŁU Z EC ŻERAŃ

**Streszczenie.** W pracy rozważono możliwość hydrotermalnej syntezy zeolitów z popiołu fluidalnego z Elektrociepłowni Żerań, aktywowanego wodorotlenkiem sodu. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w procesie syntezy większość składników popiołu ulega rozpuszczeniu, a krystalizuje minerał z grupy sodalitu i wzrasta udział kalcytu w materiale.

## POSSIBILITY OF SYNTHESIS OF ZEOLITES FROM ASH FROM EC ŻERAŃ

**Summary.** In work considered possibility of hydrothermal synthesis zeolites from fluid ash from Power Plant of Żerań. The ash were activated with hydroxide of sodium. Results of investigation indicate, that during synthesis most of ash components surrenders to dissolution. Mineral from sodalite group crystallize also and increases participation of calcite in product after synthesis.

## Wprowadzenie

Zainteresowanie zeolitami wynika głównie ze specyficznej struktury tej grupy minerałów (obecność pustych kanalików), co w konsekwencji umożliwia wykorzystywanie ich jako sit molekularnych. Dzięki temu znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach (osuszanie i oczyszczanie gazów i cieczy, wzbogacanie powietrza w tlen, odzysk metali z roztworów i ścieków przemysłowych, hodowla zwierząt, uprawa roślin, ochrona środowiska i in.). Tak szerokie zastosowanie zeolitów wynika z własności fizykochemicznych, a głównie wysokiej adsorpcyjnej zdolności molekularno-sitowej szczególnie przy niskich ciśnieniach. Zapotrzebowanie na zeolity spowodowało zainteresowanie syntezą tych minerałów [3, 4], przydatne do takiego celu okazały się również popioły lotne [1, 2, 5, 6, 7, 8, 9].

W niniejszej pracy podjęto próbę syntezy zeolitów z popiołów fluidalnych, powstałych w wyniku spalania węgla w kotłach fluidalnych Elektrociepłowni Żerań.

## Opróbowanie i metodyka badań

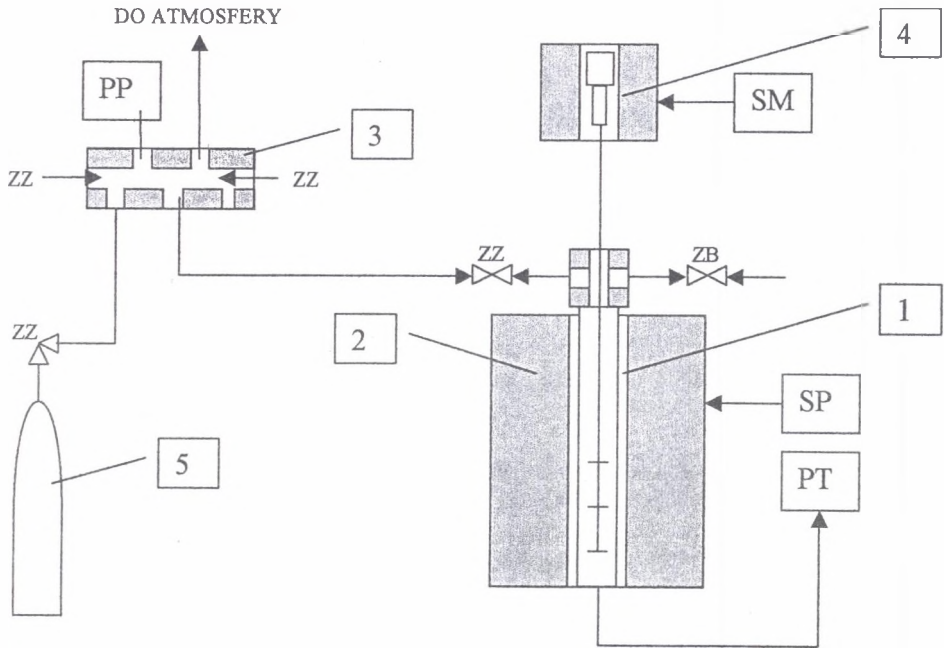
Do badań przeznaczono próbkę popiołu fluidalnego z Elektrociepłowni Żerań. Wykonano następujące badania popiołu:

- skład chemiczny (metodą klasyczną na mokro),

- obserwacje mikroskopowe w świetle przechodzącym na mikroskopie polaryzacyjnym Axioskop firmy Zeiss,
- identyfikacja faz metodą dyfrakcji rentgenowskiej na dyfraktografie HZG4, przy użyciu lampy  $\text{CuK}\alpha_1$ , w zakresie kąta 2 teta 4-50°.

Wstępną aktywację popiołów prowadzono w warunkach normalnych roztworem NaOH, uzyskując stężenie  $\text{Na}_2\text{O}$  -36%, a następnie sporządzono z nich zawiesinę wodną w stosunkach wagowych - popiół : woda - 1 : 6, doprowadzając ją do homogenizacji. Właściwy proces zeolityzacji zawiesiny popiołowej prowadzono w instalacji z autoklawem (rys. 1). Warunki syntezy: temperatura 80 – 200°C, czas reakcji 6 i 48 godzin, ciśnienie procesu odpowiadało ciśnieniu pary wytwarzanej w trakcie i czasie ogrzewania zawiesiny. Proces prowadzono tak, aby zoptymalizować warunki syntezy zeolitu, tj. w krótkim czasie uzyskać jak największą ilość zeolitu.

Po syntezie roztwór zawierający jej produkty chłodzono do temperatury pokojowej, a następnie dekantowano. Osad po dekantacji przemywano gorącą wodą destylowaną w celu usunięcia nadmiaru NaOH i suszono w temperaturze 100°C.



Rys. 1. Instalacja z autoklawem. Objaśnienia: 1-autoklaw, 2-piec, 3-stacyjka przełączeniowa, 4-napęd mieszadła, 5-butla, SM-sterownik mieszadła, SP-sterownik pieca, ZZ-zawór zaporowy, ZB-zawór bezpieczeństwa, PT-pomiar temperatury, PP-pomiar ciśnienia

Fig. 1. Installation with autoclave. Description: 1-autoclave, 2-furnace, 3-change-over switch, 4-mixer drive, 5-cylinder, SM-mixer controller, SP-furnace controller, ZZ-cut-off valve, ZB-safety valve, PT-temperature measurement, PP-pressure measurement

Identyfikację składników mineralnych popiołu lotnego po syntezie prowadzono metodą mikroskopową i metodą dyfrakcji rentgenowskiej w warunkach jak dla materiału wyjściowego.

W tabeli 1 zestawiono numerację próbek wraz z warunkami syntezy, w jakiej była ona przeprowadzana.

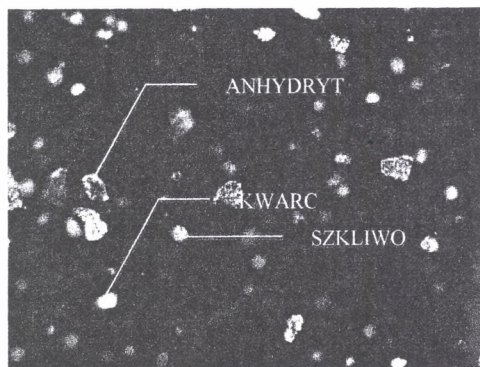
Tabela 1

## Symbole próbek

Symbol próbki	Nazwa	Uwagi
EC 0/0	EC Żerań popiół fluidalny	próbka surowa
EC100/6-36	EC Żerań popiół fluidalny	synteza-100°C - 6h - 36% Na <sub>2</sub> O
EC120/6-36	EC Żerań popiół fluidalny	synteza-120°C - 6h - 36% Na <sub>2</sub> O
EC150/6-36	EC Żerań popiół fluidalny	synteza-150°C - 6h - 36% Na <sub>2</sub> O
EC170/6-36	EC Żerań popiół fluidalny	synteza-170°C - 6h - 36% Na <sub>2</sub> O
EC200/6-36	EC Żerań popiół fluidalny	synteza-200°C - 6h - 36% Na <sub>2</sub> O
EC170/48-36	EC Żerań popiół fluidalny	synteza-170°C - 48h - 36% Na <sub>2</sub> O

## Wyniki badań

W próbce wyjściowej popiołu fluidalnego z Elektrociepłowni Żerań stwierdzono obecność anhydrytu, kalcytu i kwarcu. W niewielkich ilościach obecne są ziarna nieprzeźroczyste, które stanowią prawdopodobnie hematyt i nieprzeżalony węgiel. W niewielkich ilościach występuje szkliwo. Wszystkie składniki występują w postaci bardzo drobnych ziaren, rzadko przekraczając 0,10 mm. Anhydryt tworzy bardzo drobne ziarna, skupiające się w postaci agregatów (rys. 2), podobne formy tworzy kalcyt. Występujące w mniejszych ilościach kwarc i okruchy nieprzeźroczyste tworzą pojedyncze ziarna. Rzadko występujące szkliwo obecne jest w postaci kulistych skupień.



Rys. 2. Próbkę surowa popiołu fluidalnego z EC Żerań. Powiększenie 100x, nikole skrzyżowane  
Fig. 2. Initial sample of fluid ash from the Żerań Power Plant. Magn.100x, crossed nicol

W składzie chemicznym popiołu fluidalnego (tab. 2) stwierdzono dominującą rolę SiO<sub>2</sub>, CaO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, w mniejszych ilościach obecne są pozostałe składniki, jednakże zwraca przy tym uwagę wysoka zawartość SO<sub>3</sub>, wynosząca ponad 7% wag. Jest to jednak typowa zawartość dla tego rodzaju popiołów, bowiem kotły fluidalne wyposażone są w odpowiedni układ do odsiarczania spalin na złożu fluidalnym.

Identyfikacja faz metodą dyfrakcji rentgenowskiej potwierdza skład obserwowany mikroskopowo, tj. anhydryt, kalcyt i kwarc oraz w niewielkich ilościach hematyt (rys. 3).

Tabela 2

Skład chemiczny popiołu fluidalnego  
z Elektrociepłowni Żerań

Składnik chemiczny	Zawartość [% wag.]
SiO <sub>2</sub>	36,00
TiO <sub>2</sub>	0,75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,74
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,11
CaO	21,23
MgO	2,07
Na <sub>2</sub> O	1,45
K <sub>2</sub> O	1,99
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,32
SO <sub>3</sub>	7,21
Straty prażenia	7,16
Suma	99,83

Po syntezie w warunkach: 100°C, 6 godzin, 35% roztwór Na<sub>2</sub>O, całkowicie zanika anhydryt (następuje jego rozpuszczenie). W wyższej temperaturze syntezy – 120°C – obniża się intensywność refleksów hematytu (rys. 3), co wskazuje i w tym przypadku na zanikanie tego minerału. W próbce pochodzącej z syntezy w temperaturze 150°C pojawiają się refleksy o niewielkiej intensywności, pochodzące od minerału z grupy sodalitu. Wzrasta równocześnie intensywność refleksów pozostałych składników, które nie ulegają przeobrażeniom w procesie – kalcytu i kwarcu. Składniki te obserwowane są również pod mikroskopem (rys. 4). Materiał pochodzący z syntezy prowadzonej w wyższych temperaturach zawiera coraz wyższą zawartość minerału z grupy sodalitu, za czym przemawia wzrost intensywności jego podstawowych refleksów. Równocześnie wydłużenie czasu syntezy (co zastosowano w temperaturze 170°C, w której syntezę prowadzono przez 6 i 48 godzin) wpływa również na wzrost intensywności refleksów pochodzących od minerału z grupy sodalitu, następuje zatem wzrost jego zawartości w materiale (rys. 5).

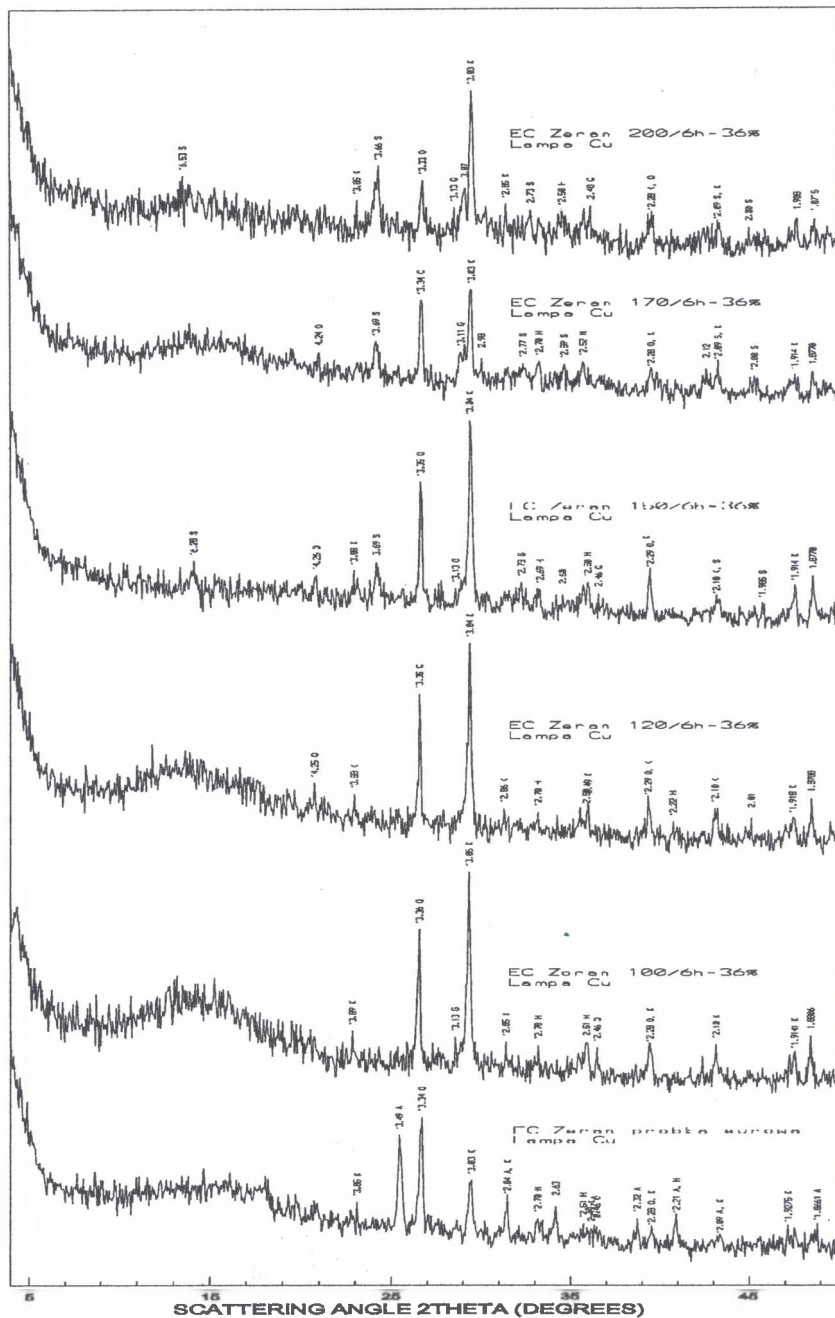
Na niektórych dyfraktogramach pojawia się jeszcze refleks w okolicy 3,09-3,13Å, pochodzący prawdopodobnie od glauberytu. Jednakże jednoznaczna jego obecność wymagałaby potwierdzenia bardziej szczegółowymi badaniami.

Półilościowe oszacowanie udziału poszczególnych składników, wykonane na podstawie analizy metodą dyfrakcji rentgenowskiej zamieszczono w tabeli 3.

Tabela 3

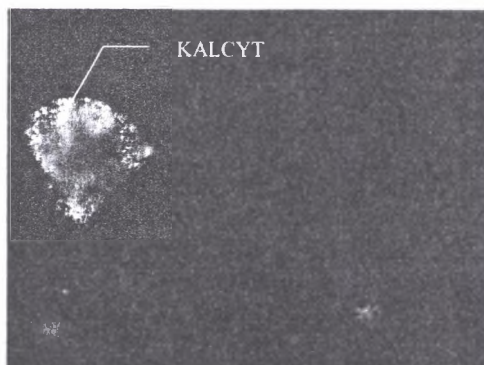
Półilościowy udział składników syntezy (36% Na<sub>2</sub>O – 6 godzin)

Składnik	Temperatura [°C]					
	20	100	120	150	170	200
Szklivo	Śl	+	Śl			
Anhydryt	+++					
Kalcyt	++	+++	+++	+++	++	++
Kwarc	+++	++	++	++	++	+
Hematyt	Śl	Śl	Śl	Śl	Śl	
Minerał z grupy sodalitu				Śl	+	+



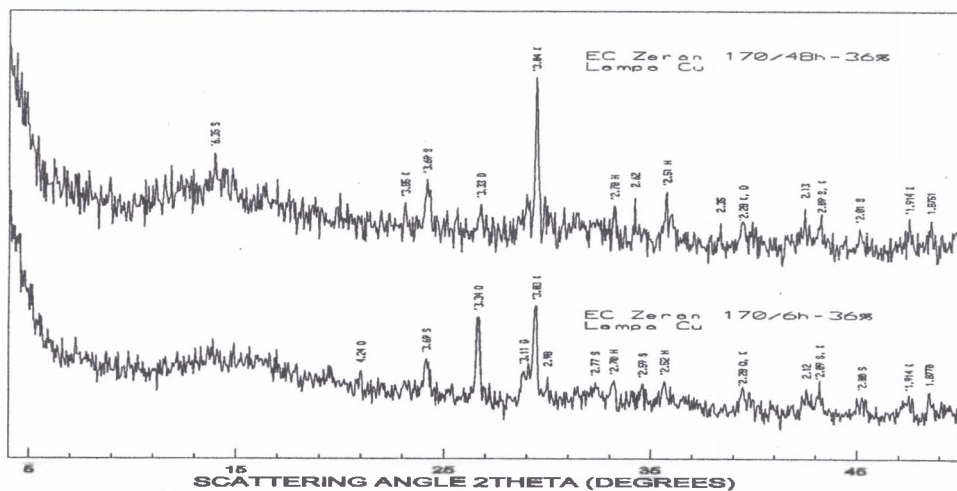
Rys. 3. Dyfraktogramy próbki surowej i materiału po syntezie (A-anhydryt, Q-kwarc, K-kalcyt, H-hematyt, S-minerał z grupy sodalitu)

Fig. 3. Diffraction patterns of initial sample and synthesis products (A-anhydrite, Q-quartz, K-calcite, H-hematite, S- mineral from sodalite group)



Rys. 4. Próbkę popiołu fluidalnego z EC Żerań, syntetyzowana w temperaturze 200°C.  
Powiększenie 200x, nikole skrzyżowane

Fig. 4. Sample of fluid ash from the Żerań Power Plant after synthesis at a temperature 200°C.  
Magn. 100x, crossed nicol



Rys. 5. Dyfraktogramy próbki popiołu fluidalnego syntetyzowane w temperaturze 170°C w czasie 6 i 48 godzin (K-kalcyt, S-minerał z grupy sodalitu, H-hematyt)

Fig. 5. Diffraction patterns sample of fluid ash after synthesis at a 170°C, reaction time 6 and 48 h (K-calcite, S-mineral from sodalite group, H-hematite)

## Wnioski

W surowym popiele fluidalnych pochodzącym z Elektrociepłowni Żerań zidentyfikowano następujące składniki: anhydryt, kalcyt, kwarc, hematyt, szkliwo oraz nieprzepalony węgiel.

W wyniku prowadzenia syntezy zeolitów z popiołu fluidalnego przy zastosowaniu roztworu  $\text{Na}_2\text{O}$  o stężeniu 36% w czasie 6 godzin zauważa się iż:

- następuje całkowite rozpuszczanie siarczanów wapnia już przy  $100^\circ\text{C}$ ,
- w zakresie temperatur  $120 - 150^\circ\text{C}$  pojawia się w materiale minerał z grupy sodalitu.

Na wzrost zawartości (w materiale pochodzącym z syntezy) minerału z grupy sodalitu wpływa:

- wyższa temperatury procesu,
- wydłużenie czasu syntezy.

## LITERATURA

1. Adamczyk Z., Białecka B.: The hydrothermal synthesis of zeolites from power plant 2003, w druku.
2. Amrchein Ch., Haghnia G.H., Kim T.S., Mosher R.A., Gagajena R.C., Amanios T., Torre De La T.: Synthesis and properties of zeolites from ash. *Environ.Sci.Technol.*, 30, s.735-742, 1996.
3. Donahoe R.J., Liou G., Guldman S.: - Synthesis and characterization of zeolites in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . *Clays and Clay Minerals*, 32, s.433-443, 1984.
4. Gottardi G.: - The genesis of zeolites. *Eur.J.Mineral.*, 1, s.470-487, 1989.
5. Link Cheng-Fang, Hsi Hsing-Cheng: Resource recovery of waste fly ash: Synthesis of zeolite-like minerals. *Environ.Sci.Technol.*, 29, s.1109-1117, 1995.
6. Michalik M., Wilczyńska-Michalik W.: Synteza zeolitów z popiołów lotnych wytwarzanych w elektrowniach jako próba rozszerzenia możliwości utylizacji odpadów. *Przeł.Geol.*, 46, s.421-425, 1998.
7. Mondragon F., Rincon F., Sierra L., Escobar J., Ramirez J., Fernandez J.: - New perspectives for coal utilization: synthesis of zeolitic materials. *Fuel*, 69, s.263-266, 1990.
8. Querol X., Alastuey A., Fernandez-Turiel J.L., Lopez-Soler A.: Synthesis of zeolites by alkaline activation of ferroaluminous fly ash. *Fuel*, 74, s.1226-1231, 1995.
9. Querol X., Alastuey A., Lopez-Soler A., Plana F., Andres J.M., Juan R., Ferrer P., Ruiz C.R.: A fast method for recycling fly ash: microwave-assisted zeolite synthesis. *Env.Sci.Technol.*, 31, s.2527-2533, 1997.

Recenzent: Prof. dr hab. inż Tadeusz Kapuściński

## Abstract

In work undertook attempt of zeolites synthesis from fluid ashes as result of combustion of coal in fluid kettles. Zeolites synthesis was drive on base activated NaOH of fluid ashes from fluid kettles from Power Plant Żerań at a range temperatures  $100-200^\circ\text{C}$ . In initial ashes identified anhydrite, calcite, quartz, hematite, glass and not overheated coal. The result of synthesis in different conditionses (temperature, time) most of components surrenders to dissolution. instead crystallize mineral from sodalite group. Participation of mineral from sodalite group increases in consequence lift of process temperaturr or to extension time of synthesis. Content of calcite increases also in products after synthesis.