

## SYNTEZA ZEOLITÓW Z POPIOŁÓW I ŻUŻLI ZE SPALARNI ODPADÓW

Michał Łach<sup>1</sup>, Dariusz Mierzwiński<sup>1</sup>, Janusz Mikuła<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki; al. Jana Pawła II 37, 31-864 Kraków; e-mail: mlach@pk.edu.pl

### STRESZCZENIE

Praca dotyczy możliwości zagospodarowania i wykorzystania odpadów wtórnych z procesów termicznego unieszkodliwiania odpadów do produkcji zeolitów. Do badań wykorzystano popioły lotne i żużle pochodzące z krajowych spalarni odpadów. Badane materiały poddawane zostały hydrotermalnej alkalicznej aktywacji w wodnym roztworze wodorotlenku sodu, przy różnych wariantach stężeń molowych. W wyniku badań stwierdzono przydatność tego rodzaju materiałów do syntezy zeolitów – otrzymano między innymi sodalit. Przedstawiono wyniki analiz SEM/EDS oraz XRD dla najbardziej efektywnych procesów syntezy.

**Słowa kluczowe:** synteza zeolitów, popioły i żużle, spalanie odpadów

### SYNTHESIS OF ZEOLITES FROM INCINERATION ASH AND SLAGS

#### ABSTRACT

The work concerns the possibility of the use of secondary waste from waste incineration processes for the production of zeolites. The study used fly ash and slag from national waste incineration plants. The test materials were subjected to hydrothermal alkaline activation in aqueous solution of sodium hydroxide, the molar concentrations of the various variants. The research revealed the usefulness of this type of material for the synthesis of zeolites – obtained sodalite. Presents the results of analyzes of the SEM / EDS and XRD for the most efficient synthesis processes.

**Keywords:** zeolite synthesis, fly ash and slags, waste incineration

### WSTĘP

W związku z planowanymi i realizowanymi inwestycjami w Polsce w zakresie budowy spalarni odpadów komunalnych, przewiduje się, że po 2020 roku powstawać będzie w wyniku spalania odpadów, około 430 tys. Mg/rok odpadów niebezpiecznych, w tym 160 tys. Mg/rok odpadów z procesów oczyszczania gazów, które zawierają znaczne ilości metali ciężkich oraz dioksyn usuniętych w procesie oczyszczania gazów spalinowych. Materiały powstające w wyniku spalania odpadów muszą być odpowiednio zagospodarowane, aby nie stwarzały zagrożenia dla środowiska naturalnego. Istnieje wiele technologii i pomysłów na ich zagospodarowanie i ciągle prowadzi się nowe badania nad udoskonaleniem tych technologii [Łach, Mikuła 2016]. Badania nad alkaliczną aktywacją oraz syntezą

zeolitów z popiołów i żużli ze spalarni odpadów realizowane są m.in. w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Krakowskiej wspólnie z Akademią Górniczo-Hutniczą i Politechniką Warszawską oraz firmą Mo-BRUK S.A. – w ramach projektu: „Innowacyjne i bezpieczne ekologicznie metody unieszkodliwiania pyłów, żużli i popiołów ze spalarni odpadów komunalnych i innych procesów termicznych”. Głównym celem projektu jest rozwiązanie problemu zagospodarowania odpadów z procesu spalania z obecnych i przyszłych instalacji spalarniowych w Polsce przez przeprowadzenie badań naukowych, prac rozwojowych oraz wdrożenie powstałych w ich wyniku innowacyjnych technologii proekologicznych w zakresie unieszkodliwiania pyłów, żużli i popiołów ze spalarni odpadów komunalnych, w tym immobilizacji odpadów niebezpiecznych.

We wspomnianym projekcie badane są m.in.:

- 190107\* – Odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych
- 190111\* – Żużle i popioły paleniskowe zawierające substancje niebezpieczne
- 190112 – Żużle i popioły paleniskowe inne niż wymienione w 19 01 11
- 190113\* – Popioły lotne zawierające substancje niebezpieczne
- 190114 – Popioły lotne inne niż wymienione w 190113
- 190115\* – Pyły z kotłów zawierające substancje niebezpieczne.

W celu właściwego doboru sposobu zagospodarowania i utylizacji odpadów wtórnych należy najpierw dokładnie określić ich właściwości. Co raz częściej do takich analiz stosuje się różnorodne i nowoczesne metody badawcze jak np. analiza termiczna [Łach i in. 2016].

Jedną z obiecujących technologii dotyczących zagospodarowania i przetwarzania odpadów wtórnych ze spalarni odpadów jest synteza zeolitów i sorbentów. Na całym świecie powstaje coraz więcej opracowań naukowych dotyczących tego zagadnienia. Z popiołów ze spalarni odpadów możliwe jest uzyskanie takich zeolitów jak gismondine czy gmelinite [Yang, Yang 1998], a także zeolitów A i P [Tamura i in. 2006; Miyake i in. 2002]. Materiały zeolitowe możliwe są również do uzyskania z żużli ze spalarni odpadów [Chiang i in. 2012] – uzyskano np. tobermoryt i uwodnione krzemiany sodowo-glinowe, które charakteryzowały się powierzchnią właściwą BET wynoszącą 22,1 m<sup>2</sup>/g (w porównaniu do 4,6 m<sup>2</sup>/g dla materiału wyjściowego). Stwierdzono przydatność otrzymanych materiałów do pochłaniania kationów metali ciężkich. Zeolity wytworzone z popiołów lotnych ze spalarni odpadów mogą znaleźć zastosowanie do usuwania jonów kadmu, chromu i ołowiu [Iqra i in. 2014]. Inne badania [Radzewicz i in. 2016] wykazały, że popioły ze spalania osadów ściekowych mogą zostać wykorzystane jako wypełnienia filtrów do oczyszczania ścieków zawierających fosfor.

Zeolity są to krystaliczne związki glinokrzemianowe o bardzo rozwiniętej strukturze wewnętrznej, których powierzchnia właściwa może osiągnąć wartości od 200 do 900 m<sup>2</sup>/g [Armbruster, Gunter, 2001; Chica, 2013]. To sprawia, że są one bardzo dobrymi sorbentami, katalizatorami oraz materiałami jonowymiennymi [Robson, 2001; Guisnet, 2002; Aiello, 2002]. Pomimo, że

pierwsze naturalne zeolity odkryto już ponad 250 lat temu to obecnie nadal prowadzone są liczne badania skoncentrowane na poszukiwaniu metod umożliwiających syntetyczne wytwarzanie tych materiałów w ekonomiczny sposób. Dzięki intensywnym badanom możliwe jest odkrywanie nowych struktur zeolitowych oraz dogłębne poznanie ich właściwości. Wiele opracowań naukowych dotyczy możliwości syntezy zeolitów z popiołów lotnych z kotłów konwencjonalnych czy też z kotłów fluidalnych [Grela i in. 2016(A); 2016(B)].

Popioły i żużle ze spalarni odpadów stanowią atrakcyjny materiał do zastosowania w procesach syntezy zeolitów ze względu na swój skład chemiczny czyli wysokie zawartości Si i Al. To właśnie określone stosunki Si/Al warunkują utworzenie danego typu zeolitów. Stosunek SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> może być dodatkowo regulowany poprzez dodatek np. glinianu sodu [Sallam i in. 2008].

Przedstawione w niniejszej pracy wyniki badań koncentrują się na procesie syntezy zeolitów z surowców odpadowych jakimi są popioły i żużle powstające w spalarniach odpadów. Możliwość wykorzystania surowców poprocesowych ze spalarni odpadów w syntezie zeolitów może przyczynić się do znacznego zagospodarowania takich odpadów a także obniżenia kosztów wytwarzania zeolitów.

## METODYKA BADAŃ

Alkaliczną hydrotermalną aktywację przeprowadzono po odważeniu odpowiedniej ilości surowca przeznaczonego do syntezy i następnym zmieszaniu z wodnym roztworem wodorotlenku sodu (o czystości > 98%) o określonym stężeniu (6M i 8M). Procesy alkalicznej aktywacji przeprowadzono na próbkach popiołów i żużli bez wydzielenia określonych frakcji i rozdrabniania ziaren. Próbkę umieszczono w naczyniach polipropylenowych o objętości 120 ml, dokładnie wymieszano i szczelnie zamknięto. Naczynia umieszczono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 80 °C przez okres 24 godzin. Stosunek części stałych do roztworu wynosił 1:5 (20 g surowca na 100 ml roztworu NaOH). Po procesie alkalicznej aktywacji próbki przefiltrowywano w celu usunięcia pozostałego po aktywacji roztworu. Następnie próbki przemywano 20 l wody destylowanej, tak aby uzyskać pH poniżej 8. Procesy filtracji oraz przepłukiwania prowadzono przy wykorzystaniu bibuły filtracyjnej do analizy jakościowej z czystej celulozy i puchu bawełnianego.

go o czasie filtracji 10 s. Końcowym etapem syntezy było suszenie próbek w temperaturze 105 °C przez 6 godzin (do czasu uzyskania stałej masy).

Morfologię przedstawionych poniżej próbek przereagowanych materiałów zbadano przy wykorzystaniu mikroskopu skaningowego JEOL JSM-820. Próbkę zostały wcześniej odpowiednio przygotowane. Niewielkie ilości materiałów wysuszone do stałej masy a następnie umieszczono na podłożu węglowym zapewniającym odprowadzenie ładunku z próbki. Materiały napyłono cienką warstwą złota przy użyciu napyłarki JEOL JEE-4X.

Dyfraktogramy uzyskano w czasie zapisów na proszkowym dyfraktometrze rentgenowskim D2 Phaser firmy Bruker. Użyto filtrowanego promieniowania Cu K $\alpha$ 1 ( $\lambda=0.1541837$  nm), zakres kątowy 2 $\Theta$  – od 5 do 120, krok  $\Delta 2\Theta$  – 0.05, czas zliczania punktu pomiarowego – 2 s.

## WYNIKI BADAŃ

Do syntezy zeolitów wykorzystano dwa rodzaje odpadów o kodzie 190111\* – Żużle i popioły paleniskowe zawierające substancje niebezpieczne. Są to odpady wtóre pochodzące z dwóch różnych spalarni odpadów działających w Polsce. Próbkę oznaczono symbolami MAT.A oraz MAT.B. W tabeli 1 przedstawiono skład chemiczny badanych żużli i popiołów, natomiast w tabeli 2 ich właściwości fizykochemiczne.

Rysunki 1–3 przedstawiają obrazy SEM materiałów przereagowanych, poddanych procesowi syntezy hydrotermalnej. Na rysunku 1 przedstawiono morfologię materiału zeolitowego otrzymanego z odpadu MAT.A i poddanego działaniu 6M roztworu NaOH. Na rysunku 2 natomiast przedstawiono morfologię materiału otrzymanego w wyniku działania 8M NaOH. Rysunek 3 obrazuje wyniki syntezy hydrotermalnej materiału MAT.B w 8M roztworze NaOH. Na poniższych rysunkach widoczne są ziarna, kryształy charakterystyczne dla form zeolitowych. Posiadają one regularny kształt, ich wygląd zbliżony jest do sodalitu. Krawędzie cząstek są często ostre, kryształy występują jako konglomeraty.

Formy morfologiczne, które uzyskano w wyniku procesów syntezy świadczą o powstaniu materiałów zeolitowych. Widoczne są kryształy, występujące samodzielnie lub na powierzchni cząstek. W badanych materiałach zaobserwowano również występowanie dosyć dużych ilości amorficznych obszarów, które świadczą o tym, że tylko część materiału uległa syntezie (częściowej krystalizacji zeolitów). Widoczne są również znaczne różnice w wyglądzie produktów syntezy w zależności od stężenia roztworu (rys. 1 i 2).

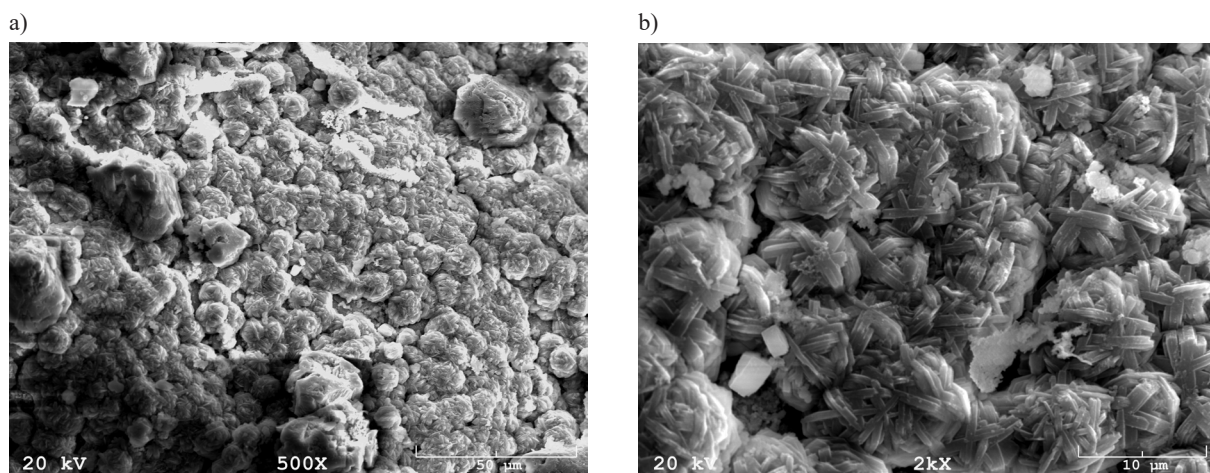
Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono wyniki analizy składu fazowego (XRD) dla próbek MAT.A i MAT.B po syntezie w roztworze 8M. W obu przypadkach otrzymano podobne rezultaty – stwierdzono występowanie m.in. sodalitu.

**Tabela 1.** Skład chemiczny badanych żużli i popiołów  
**Table 1.** The chemical composition of slags and ash

190111* – Żużle i popioły paleniskowe zawierające substancje niebezpieczne	Skład chemiczny [% wag.]							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Strata prażenia 1000 °C	Inne
MAT.A	38,02	10,50	6,25	4,84	0,51	15,39	15,59	8,9
MAT.B	36,61	8,95	16,45	11,08	0,61	14,22	0,55	11,55

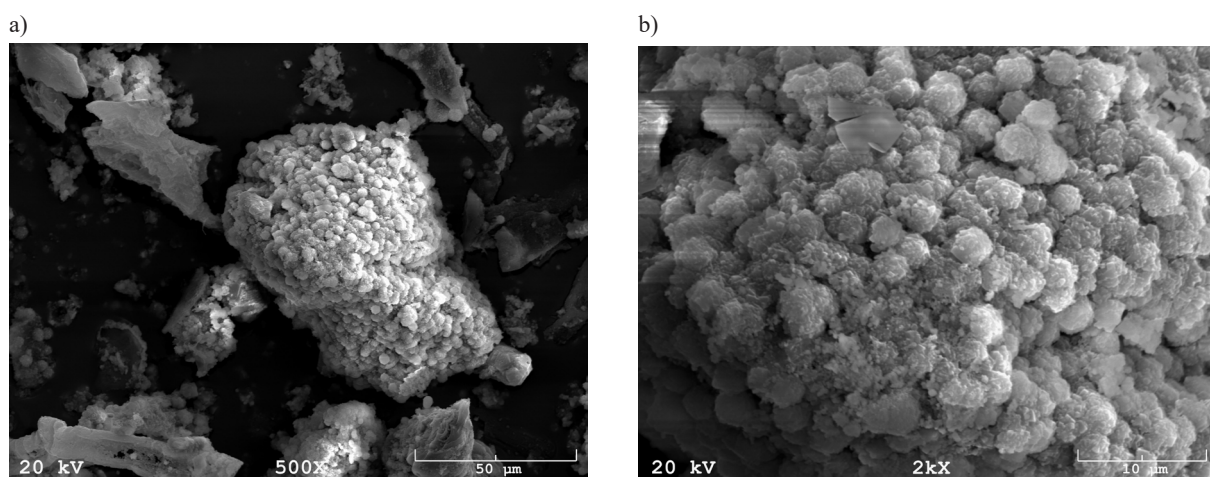
**Tabela 2.** Właściwości fizyczne badanych żużli i popiołów  
**Table 2.** The physical properties of slags and ash

190111* – Żużle i popioły paleniskowe zawierające substancje niebezpieczne	Właściwości fizyczne						
	Miałkość [%]	Wilgotność [% mas.]	Analiza sitowa – udział frakcji [%]				
			<0,056	0,056–0,1	0,1–0,2	0,2–0,8	0,8<
MAT.A	95,05	28,30	2,493	3,834	2,438	12,579	78,656
MAT.B	58,73	0,42	1,090	1,245	0,77	11,616	85,279



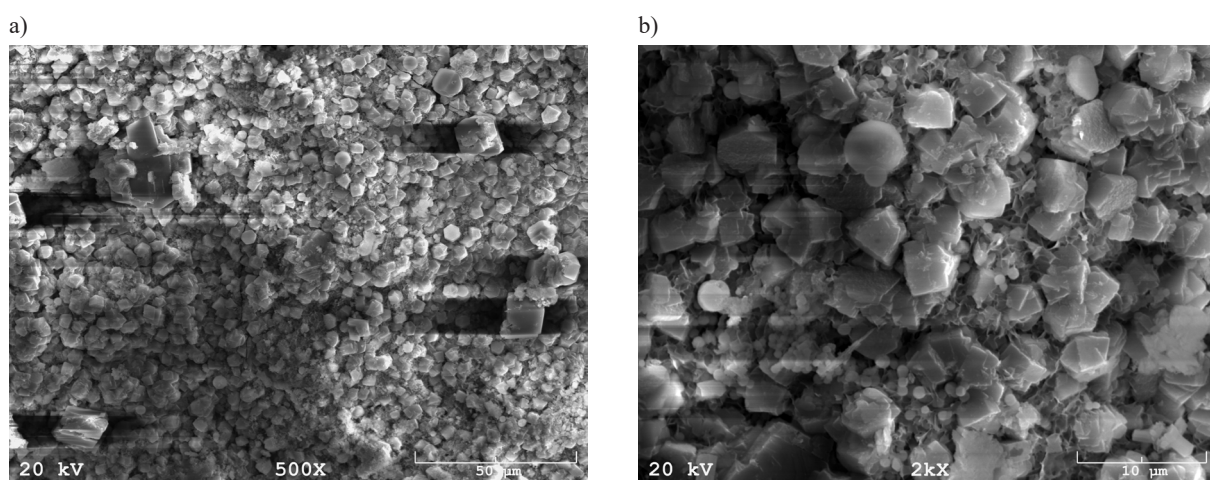
**Rys. 1.** Obraz SEM materiału zeolitowego otrzymanego metodą syntezy hydrotermalnej z próbki MAT.A (6M NaOH)

**Fig. 1.** SEM image of zeolitic material obtained through hydrothermal synthesis of sample MAT.A (6M NaOH)



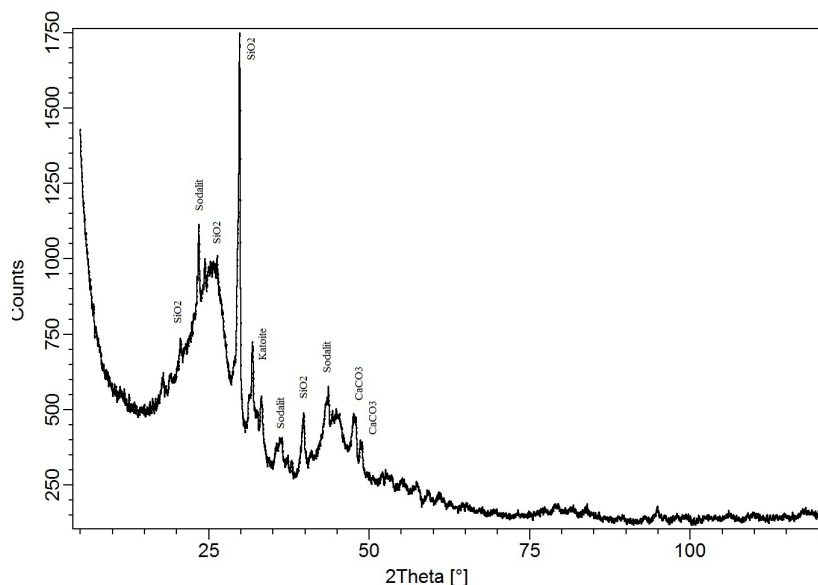
**Rys. 2.** Obraz SEM materiału zeolitowego otrzymanego metodą syntezy hydrotermalnej z próbki MAT.A (8M NaOH)

**Fig. 2.** SEM image of zeolitic material obtained through hydrothermal synthesis of sample MAT.A (8M NaOH)

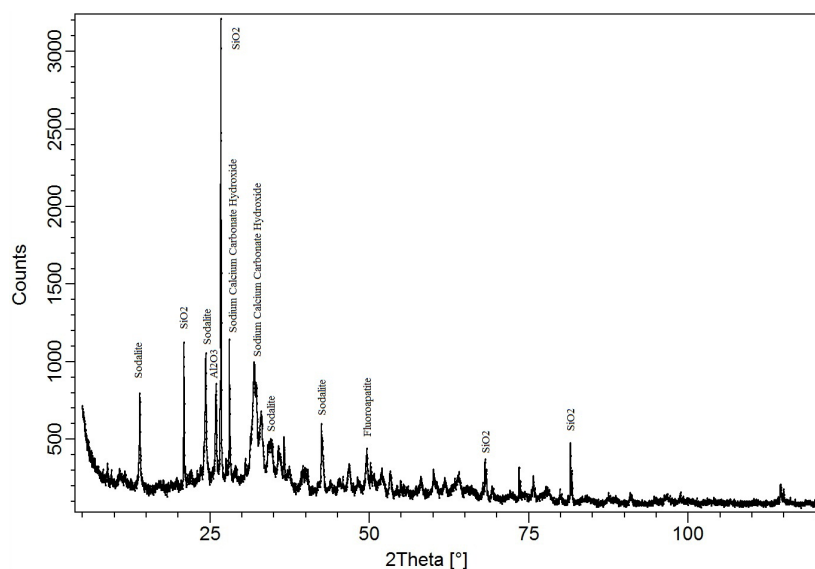


**Rys. 3.** Obraz SEM materiału zeolitowego otrzymanego metodą syntezy hydrotermalnej z próbki MAT.B (8M NaOH)

**Fig. 3.** SEM image of zeolitic material obtained through hydrothermal synthesis of sample MAT.B (8M NaOH)



**Rys. 4.** Dyfraktogram uzyskany z próbki MAT.A po syntezy (8M NaOH)  
**Fig. 4.** The results of the X-ray analysis for sample MAT.A after synthesis (8M NaOH)



**Rys. 5.** Dyfraktogram uzyskany z próbki MAT.B po syntezy (8M NaOH)  
**Fig. 5.** The results of the X-ray analysis for sample MAT.B after synthesis (8M NaOH)

## PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W efekcie termicznego przekształcania odpadów w spalarniach powstają duże ilości popiołów i żużli, które zawierają znaczne ilości metali ciężkich oraz dioksyn i furanów. Problematyka takich odpadów wtórnych zyskuje ostatnio na znaczeniu ze względu na budowę w Polsce nowych spalarni odpadów. Materiały takie powinny zostać odpowiednio przetworzone i zagospodarowane. Jedną z możliwości wykorzystania odpadów poprocesowych ze spalarni odpadów jest technologia

wytwarzania zeolitów i sorbentów. Wytworzone produkty posiadają zdolności jonowymiennie i mogą znaleźć szereg zastosowań.

Na podstawie przeanalizowanej literatury oraz na podstawie przeprowadzonych badań własnych sformułowano następujące wnioski:

1. Stwierdzono przydatność wybranych odpadów poprocesowych ze spalarni odpadów do wytwarzania zeolitów w procesach hydrotermalnej alkalicznej aktywacji
2. Synteza w środowisku alkalicznym popiołów i żużli ze spalarni odpadów prowadzi do

zmiany morfologii tych popiołów. Jednymi ze składników mineralnych produktów syntezy są zeolity – m.in. sodalit.

3. W celu poprawy efektywności otrzymania zeolitów z żużli konieczne jest ich rozdrobnienie/zmielenie
4. Konieczne jest również przeprowadzenie szczegółowych badań wielkości porów i powierzchni właściwej

### Podziękowania

Pracę zrealizowano w ramach projektu: „Innowacyjne i bezpieczne ekologicznie metody unieszkodliwiania pyłów, żużli i popiołów ze spalarni odpadów komunalnych i innych procesów termicznych”. Projekt ten jest finansowany w ramach Programu GEKON (Nr umowy: GEKON1/05/213240/35/2015), współfinansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju oraz Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej.

### LITERATURA

1. Aiello R., Giordano G., Testa F. 2002. Impact of zeolites and other porous materials on the new technologies at the beginning of the new millennium; Elsevier.
2. Armbruster T., Gunter M. E. 2001. Crystal structures of natural zeolites. In D.L. Bish and D.W. Ming (eds) *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications*. Rev. in Mineral. and Geochem. Vol. 45, Washington, D.C., 1–67.
3. Chiang, Y.W., Ghyselbrecht K., Santos, R.M., Meesschaert, B., Martens, J.A. 2012. Synthesis of zeolitic-type adsorbent material from municipal solid waste incinerator bottom ash and its application in heavy metal adsorption. *Catalysis Today*, 190, 23–30.
4. Chica A. 2013. Zeolites: Promised Materials for the Sustainable Production of Hydrogen, *ISRN Chemical Engineering*, Volume 2013, Article ID 907425.
5. Grela A., Hebda M., Łach M., Mikuła J. 2016a. Thermal behavior and physical characteristics of synthetic zeolite from CFB-coal fly ash; *Microporous and Mesoporous Materials* 2016, Vol. 220, 155–162.
6. Grela A., Łach M., Mikuła J., Hebda M. 2016b. Thermal analysis of the products of alkali activation of fly ash from CFB boilers; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*; 2016, Vol. 123, Iss. 2.
7. Guisnet M., Gilson J-P. 2002. *Zeolites for Cleaner Technologies*; Imperial College Press, London.
8. Iqra J., Faryal M., Uzaira R., Noshaba T. 2014. Preparation of zeolite from incinerator ash and its application for the remediation of selected inorganic pollutants: A greener approach; *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 60, 012060, DOI: 10.1088/1757-899X/60/1/012060.
9. Łach M., Mikuła J. 2016. Alkaliczna aktywacja popiołów i żużli ze spalarni odpadów; *Materiały konferencyjne. W: Zagadnienia aktualnie poruszane przez młodych naukowców 7*; *Creative-time* 2016, 178–182.
10. Łach M., Mikuła J., Hebda M. 2016. Thermal analysis of the by-products of waste combustion; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 125(3), 1035–1045.
11. Miyake M., Tamura Ch., Matsuda M. 2002. Resource Recovery of Waste Incineration Fly Ash: Synthesis of Zeolites A and P; *J. Am. Ceram. Soc.*, 85(7), 1873–1875.
12. Penilla R., Guerrero Bustos A., Elizalde S. 2003. Zeolite Synthesized by Alkaline Hydrothermal Treatment of Bottom Ash from Combustion of Municipal Solid Wastes; *J. Am. Ceram. Soc.*, 86(9), 1527–1533.
13. Robson H. 2001. *Verified syntheses of zeolitic materials*; Elsevier.
14. Rodziewicz J., Mielcarek A., Kłodowska I., Janczukowicz W., Choińska-Żurek E., Wolter A. 2016. Usuwanie fosforu na filtrach z wypełnieniem z granulatu z popiołów ze spalania osadów ściekowych; *Inżynieria Ekologiczna*, vol. 48, 186–190.
15. Sallam M., Carnahan R., Zayed A., Sunol S. 2008. Recycling of Municipal Solid Waste Ash through an Innovative Technology to Produce Commercial Zeolite material of High Cation Exchange Capacity; *Proceedings of NAWTEC16 16th Annual North American Waste-to-Energy Conference* May 19–21, 2008, Philadelphia, Pennsylvania, USA.
16. Tamura Ch., Matsuda M., Miyake M. 2006. Conversion of Waste Incineration Fly Ash into Zeolite A and Zeolite P by Hydrothermal Treatment; *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 114(2), 205–209.
17. Yang G., Yang T.Y. 1998. Synthesis of zeolites from municipal incinerator fly ash; *Journal of Hazardous Materials*, 62, 75–89.