

Wojciech FRANUS*, Magdalena WDOWIN**

Wykorzystanie popiołów lotnych klasy F do produkcji materiału zeolitowego na skalę półtechniczną

STRESZCZENIE. W artykule przedstawiono charakterystykę popiołów lotnych klasy F z trzech zakładów energetycznych w Polsce: Elektrowni Kozienice S.A., Elektrowni Rybnik S.A. i Elektrowni Stalowa Wola, jako potencjalnych dostawców surowców odpadowych do produkcji zeolitów syntetycznych. Analizowane popioły lotne poddano analizie składu mineralnego (XRD, SEM), chemicznego (XRF, CEC (*Cation Exchange Capacity*) – pojemność jonowymienna) oraz badaniom teksturalnym (powierzchnia właściwa BET, struktura porów). Zeolity z opisywanych popiołów pierwotnie otrzymywano na skalę laboratoryjną metodą syntezy hydrotermalnej popiołu lotnego z ługiem sodowym. Z uwagi na pozytywne wyniki prowadzonych reakcji syntezy oraz otrzymanie wysokiej czystości materiału zeolitowego typu X, podjęto próbę przełożenia procesu na skalę półtechniczną. W tym celu zaprojektowano i wykonano prototyp w pełni zautomatyzowanej linii technologicznej na potrzeby prowadzenia procesu syntezy. Scharakteryzowano również otrzymany w opisanym procesie materiał zeolitowy, a następnie dokonano porównania parametrów technologicznych (powierzchnia właściwa BET, CEC) popiołów lotnych z otrzymanym materiałem zeolitowym. Badania wykazały, że produkowany materiał zeolitowy charakteryzuje się 20-krotnie wyższą powierzchnią właściwą BET w stosunku do popiołów lotnych (średnio 14 m²/g) oraz nawet 25-krotnie wyższą wartością CEC (do 252 meq/100 g) w stosunku do materiału wyjściowego, przez co stanowi bardzo dobrej jakości sorbent mineralny. W pracy dokonano również charakterystyki ekonomicznej proponowanego rozwiązania technologicznego.

* Dr inż. — Katedra Geotechniki, Wydział Budownictwa i Architektury, Politechnika Lubelska, Lublin, e-mail: w.franus@pollub.pl

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

SŁOWA KLUCZOWE: popiół lotny, zeolity syntetyczne, Na-X

Wprowadzenie

Produkcja energii elektrycznej z kopalin stałych wiąże się z wytwarzaniem w elektrociepłowniach, elektrowniach i kotłowniach żużli oraz popiołów lotnych stanowiących zagrożenie dla środowiska i zdrowia ludności, głównie z powodu wymywania metali ciężkich do gleb oraz uwalniania lekkich frakcji do atmosfery [5, 29]. Składowanie odpadów ze spalania węgla na hałdach czy mokrych osadnikach jest szczególnie uciążliwe i kosztowne, głównie ze względu na niezbędne zabezpieczenia zapobiegające wywiewaniu pyłu i izolację gruntów. Produkcję samego popiołu lotnego, który stanowi największy procent wszystkich ubocznych produktów spalania węgla (ok. 50–70% [18]), w USA i Unii Europejskiej odpadów średnio ocenia się na około 100 mln ton rocznie, gdzie 60% tych odpadów jest składowane [8, 16].

Popioły lotne na całym świecie znajdują szerokie zastosowanie jako: materiał do makronielacji, stabilizacji gruntów, budowy barier izolacyjnych podziemnych składowisk oraz jako materiał podsadzkowy i materiał do likwidowania otworów wiertniczych i wyrobisk górniczych, materiał wyjściowy do otrzymania zawiesin popiołowo-wodnych w celu doszczelniania odpadów górniczych, nawóz gleb (alkalizacja i zwiększenie kompleksu sorpcyjnego), konstrukcja geopolimerów; w ceramice (do produkcji cegieł i pustaków oraz w produkcji cementu i betonu) oraz w budownictwie (budownictwo drogowe, produkcja materiałów budowlanych i konstrukcje geomembran) [5, 18, 24, 25, 29].

W trakcie poszukiwania nowych kierunków wykorzystania popiołów lotnych, stwierdzono podobieństwo ich składu chemicznego i mineralnego do niektórych materiałów naturalnych (m.in. zeolitów). Na podstawie tych obserwacji już z początkiem lat dziewięćdziesiątych zapoczątkowane zostały prace dotyczące syntezy zeolitów i innych glinokrzemianów z popiołów lotnych [4, 15, 19, 20].

Zeolity są mikroporowatymi, uwodnionymi glinokrzemianami pierwiastków alkalicznych, ziem alkalicznych lub innych kationów, które w swojej strukturze krystalicznej zawierają liczne kanały i komory o różnych rozmiarach (rzędu kilku angstromów) nadające im szereg charakterystycznych właściwości sorpcyjnych, jonowymiennych, molekularno-sitowych oraz katalitycznych [14, 21, 22]. Dzięki tym właściwościom są szeroko stosowanymi surowcami mineralnymi w wielu dziedzinach przemysłu, w rolnictwie, medycynie, technologii chemicznej, ochronie i inżynierii środowiska [23].

Zeolity naturalne reprezentowane są przez ponad 100 minerałów, powstają w różnych środowiskach geologicznych tworząc często ciekawe formy mineralne. Niektóre z nich występują w formie nagromadzeń opłacalnych do wydobycia i przeróbki. Do najważniejszych zeolitów tworzących złoża należą klinoptilolit, filipsyt, chabazyt i mordenit.

Z końcem ubiegłego stulecia intensywnie zaczęły rozwijać się technologie otrzymywania zeolitów syntetycznych. Umożliwiają one otrzymywanie zeolitów o ściśle określonych pa-

rametrach struktury, co kwalifikuje je do konkretnych zastosowań przemysłowych (m.in. selektywne sита molekularne). Zeolity syntetyczne w porównaniu do zeolitów naturalnych są lepszym surowcem mineralnym w technologiach przemysłowych, ponieważ naturalne zeolity z reguły wymagają kosztownych modyfikacji struktury w celu ich aplikacji w przemyśle, aczkolwiek sam proces syntezy związany jest również z poniesieniem określonych kosztów; dlatego substratem do reakcji syntezy powinien być tani materiał mineralny lub odpadowy.

Syntetyczne surowce zeolitowe można otrzymywać z odczynników chemicznych w reakcjach chemicznych krzemianu sodu i glinianu sodu, surowców mineralnych (minerały ilaste, minerały z grupy krzemionki) oraz niektórych odpadów stanowiących uboczne produkty spalania węgla UPS (takich jak popioły lotne).

Prace nad tego typu reakcjami chemicznymi prowadzone są w wielu ośrodkach naukowych w kraju i zagranicą. Ich szczególny rozwój obserwowany jest na przełomie XX i XXI wieku. Możliwości wykorzystania popiołów z węgla kamiennego (spalanie konwencjonalne i fluidalne), jak również z węgla brunatnego do syntezy materiałów zeolitowych przedstawiono w licznych pracach [2, 6, 9, 17, 27, 28].

Z danych literaturowych wynika, iż z każdego rodzaju popiołów, stosując odpowiednią metodologię prac laboratoryjnych, można otrzymać różne struktury zeolitowe m.in.: analcym, chabazyt, kankrynit, gmelinit, NaP1, ZSM-5, ZMS-28, Na-X, Na-Y, filipsyt, sodalit.

W pracy skupiono się nad możliwością otrzymania materiału zeolitowego zasobnego w fazę zeolitową typu Na-X (handlowa nazwa to X lub 13X). Udałe laboratoryjne próby reakcji chemicznej przemiany popiołów lotnych klasy F w materiał zeolitowy [6, 7, 12] skłoniły zespół badawczy do opracowania i przeprowadzenia syntezy zeolitów na skalę półtechniczną. Wstępne wyniki tych prac przedstawiono w poniższym artykule.

1. Materiał badawczy i metodyka badań

Do syntezy materiału zeolitowego użyto trzy rodzaje popiołów lotnych klasy F, uzyskanych w wyniku spalania węgla kamiennego, pochodzących z następujących zakładów: Zakładu Usług Technicznych i Recyklingu „ZUTER” (Elektrownia Kozienice S.A), Przedsiębiorstwa Usługowo-Produkcyjnego „UTEX” (Elektrownia Rybnik S.A) i Elektrowni Stalowa Wola S.A.

Na analizowanych popiołach lotnych i materiałach zeolitowych przeprowadzono szereg badań mineralogicznych (analizy SEM, XRD), chemicznych (XRF) i teksturalnych.

Skład chemiczny popiołów lotnych został oznaczony metodą XRF. Źródło wzbudzenia stanowiła lampa rentgenowska z podwójną anodą Cr-Au o maksymalnej mocy 3kW.

Skład mineralny określono za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) metodą proszkową, stosując dyfraktometr rentgenowski Philips X’pert APD z goniometrem PW 3020 i lampą Cu oraz monochromatorem grafitowym. Analizę wykonano w zakresie kątowym 5–45 (2 θ). Do obróbki danych dyfrakcyjnych użyto oprogramowania Philips X’Pert.

Morfologię ziaren głównych składników mineralnych badanych materiałów oznaczono za pomocą mikroskopu skaningowego (SEM) FEI Quanta 250 FEG.

Badania teksturalne obejmowały oznaczenie powierzchni właściwej rozkładu i struktury porów. Wymienione parametry oznaczono na podstawie przebiegu izotermy adsorpcji/desorpcji par azotu w temperaturze $-194,85^{\circ}\text{C}$, po wcześniejszym odgazowaniu próbki w warunkach ściśle kontrolowanej temperatury (250°C przez okres 24h) i obniżonego ciśnienia (10^{-3} hPa).

Powierzchnię właściwą oznaczono opierając się na teorii wielowarstwowej adsorpcji Braunauera-Emmetta-Tellera, tzw. BET przy p/p_0 pomiędzy 0,06 i 0,3 (p , p_0 – ciśnienie równowagowe i ciśnienie pary nasyconej azotem). Objętość porów V_p została określona z objętości zaadsorbowanego azotu przy ciśnieniu $p/p_0 = 0,98$.

Badania tekstury popiołu i materiału zeolitowego przeprowadzono przy użyciu sorptomatu ASAP 2020 firmy Micromeritics.

2. Wyniki badań popiołów

Skład chemiczny wykorzystanych popiołów w proponowanym rozwiązaniu technologicznym przedstawia tabela 1. Wszystkie popioły zaliczono do klasy F (według klasyfikacji ASTM C 618-08 [1]). Natomiast według klasyfikacji chemicznej popiół lotny z ZUTERA (popiół „czysty” [18]) należy do glinianowo-krzemianowych ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 < 2$, $\text{CaO} \leq 15\%$) i jest wynikiem spalania konwencjonalnego, a pozostałe dwa stanowią popioły krzemianowo-glinianowe ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 2$, $\text{CaO} \leq 15\%$). W przypadku popiołu lotnego otrzymanego z Elektrowni Stalowa Wola (popiół „czysty” [18], podczas spalania węgla stosowano dodatek biomasy (ok. 10%). Popiół z UTEXu (popiół „zasiarczony” [18]) powstał w wyniku spalania węgla kamiennego połączonego z procesem odsiarczania spalin, dlatego też charakteryzuje się wysoką zawartością CaO związaną z wykorzystaniem materiału wapiennego jako sorbentu tlenków siarki w tym procesie. Stosunek ilościowy głównych składników ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) ważnych z punktu widzenia reakcji syntezy zeolitów waha się od 1,62 do 2,03.

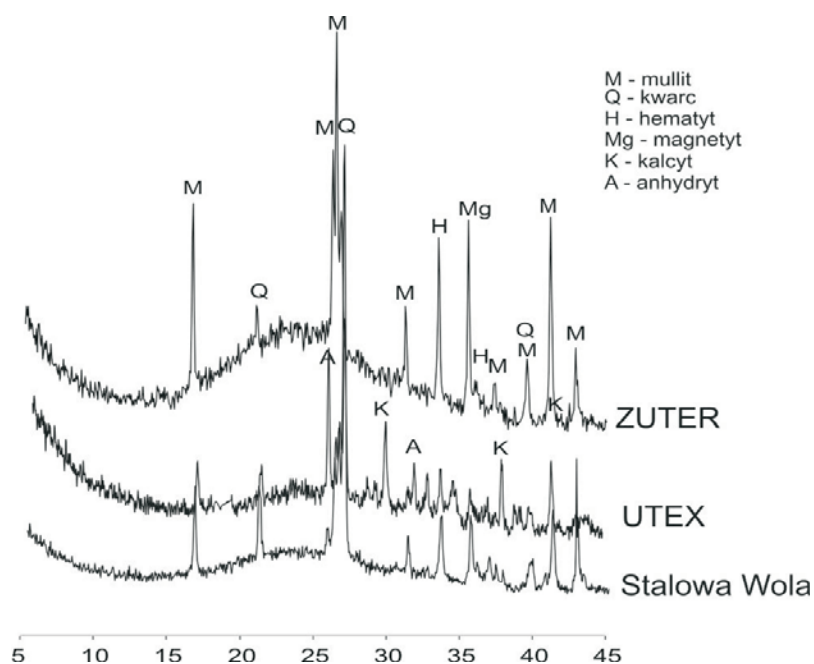
Dyfraktogramy składu mineralnego badanych popiołów przedstawia rysunek 1. Wszystkie badane popioły lotne w swym ilościowym składzie mineralnym określonym metodą Rietveld’a zawierają dwa zasadnicze elementy: szkliwo glinokrzemianowe, które stanowi do 60% wt., oraz fazę krystaliczną, w której dominuje mullit, w podrzędnych ilościach występują tlenki żelaza (hematyt, magnetyt) oraz kwarc. W przypadku popiołu lotnego zawierającego produkty odsiarczania spalin w podrzędnych ilościach występuje dodatkowo anhydryt i kalcyt. Najwyższy udział faz bezpostaciowych, zaznaczających swoją obecność na dyfraktogramach poprzez podniesienie tła w zakresie kątowym od 15 do 35 (2θ), stwierdzono dla popiołu pochodzącego z Zakładu Usług Technicznych i Recyklingu ZUTER.

W obrazach elektronowego mikroskopu skaningowego we wszystkich badanych próbkach dominują sferyczne formy szkliwa glinokrzemianowego (rys. 2); niekiedy widoczne są

TABELA 1. Skład chemiczny popiołów lotnych użytych do syntezy zeolitów

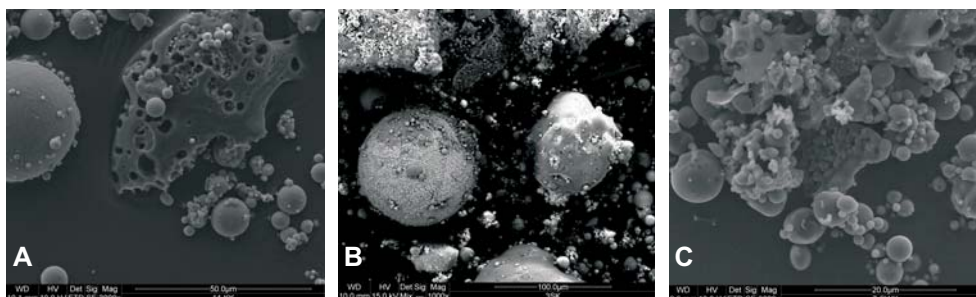
TABLE 1. Chemical composition of fly ashes applied to synthesis of zeolites

	Stalowa Wola	ZUTER	UTEX
SiO ₂	53,25	52,12	44,39
Al ₂ O ₃	26,67	32,19	21,89
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,00	1,62	2,03
Fe ₂ O ₃	5,98	5,17	4,17
MgO	2,29	1,29	2,05
CaO	2,88	1,16	16,75
Na ₂ O	0,74	0,49	0,74
K ₂ O	2,82	2,87	2,67
TiO ₂	1,15	1,38	0,85
P ₂ O ₅	0,47	1,38	0,89
LOI	3,40	2,60	5,59
Total	99,65	99,70	99,99



Rys. 1. Dyfraktogramy składu mineralnego popiołów lotnych użytych do procesu syntezy zeolitów

Fig. 1. XRD diffraction patterns of fly ashes mineral composition applied to synthesis of zeolites



Rys. 2. Mikrofotografie SEM popiołów lotnych użytych do procesu syntezy zeolitów
 A – popiół lotny z firmy ZUTER, B – popiół lotny z firmy UTEX, C – popiół lotny z elektrowni Stalowa Wola

Fig. 2. SEM microphotographs of fly ashes applied to synthesis of zeolites
 A – fly ash from ZUTER, B – fly ash from UTEX, C – fly ash from Stalowa Wola power plant

na powierzchniach drobne ziarna tlenków żelaza, którym towarzyszą niespalone szczątki węgla. W przypadku popiołu z UTEX-u (Elektrownia Rybnik S.A.) widoczne są także agregaty kryształów kalcytu i anhydrytu.

Analizy teksturalne (tab. 2) wykazały, że badane popioły lotne charakteryzują się bardzo niską powierzchnią właściwą BET, gdzie wartości wahają się w granicach 12–16 m²/g. Podobne niskie wartości uzyskano w przypadku oznaczania pojemności jonowymiennej CEC gdzie wartości te wynoszą od 9 do 12 meq/100 g.

TABELA 2. Parametry teksturalne i pojemność jonowymienna otrzymanych materiałów zeolitycznych oraz odpowiadających im popiołów lotnych

TABLE 2. Textural parameters and CEC of obtained zeolitic materials and corresponding to them fly ashes

Materiał	S _{BET} [m ² g ⁻¹]	V _{mic} [cm ³ g ⁻¹]	S _{mic} [m ² g ⁻¹]	CEC [meq/100 g]
Na-X/popiół lotny, ZUTER	272/16	0.1241/0.0005	192.44/2.04	252/12
Na-X/popiół lotny, Stalowa Wola	238/12	0.1023/0.0003	145.20/1.89	208/9
Na-X/popiół lotny, UTEX	212/13	0.0927/0.0004	139.79/2.05	200/10

S_{BET} – powierzchnia właściwa.

V_{mic} – objętość mikroporów.

S_{mic} – powierzchnia mikroporów.

3. Linia technologiczna produkująca syntetyczne zeolity

Wcześniej przeprowadzone eksperymenty laboratoryjne reakcji chemicznej przemiany popiołu lotnego w zeolit (typu Na-X) pozwoliły opracować najbardziej efektywne warunki reakcji syntezy dla tego produktu [6, 7, 10–13]. Obiecujące wyniki otrzymywania syntetycznego zeolitu na skalę laboratoryjną skłoniły autorów do przeniesienia produkcji syntetycznego zeolitu na skalę półtechniczną. W tym celu zaprojektowano i zbudowano linię technologiczną. Głównym elementem jest zbiornik reakcyjny, w którym prowadzony jest proces przemiany popiołu lotnego w materiał zeolitowy. Objętość całkowita zbiornika wynosi $1,3 \text{ m}^3$ (co stanowi $1,0 \text{ m}^3$ objętości roboczej). Zbiornik wyposażony jest w trzy grzałki, sondę kontroli temperatury reakcji, sondę poziomą wypełnienia reaktora i mieszadło, które włączane jest sekwencyjnie i odpowiedzialne za homogenizację materiału oraz przeciwdziałanie zbrylaniu się materiału podczas procesu reakcji. Na wylocie tego zbiornika zamontowana jest pompa membranowa, która podczas trwania reakcji i po jej zakończeniu przepompowuje materiał zeolitowy.

Nad zbiornikiem reakcyjnym umieszczony jest zbiornik wagowy podwieszony na wadze tensorowej, gdzie ważone są substraty do reakcji syntezy (popiół lotny i NaOH), które transportowane są ze zbiorników magazynowych za pomocą przekładni ślimakowych. Woda niezbędna do procesu syntezy dawkowana jest za pomocą przepływomierza.

Po zakończeniu załadunku reaktora substratami reakcji uruchamiany jest system grzania dla zadanych warunków prowadzenia procesu ($70\text{--}95^\circ\text{C}$). Proces łączenia wodorotlenku sodu jest reakcją egzotermiczną (substraty w momencie łączenia się podgrzewają się do temperatury ok. 50°C), zatem grzałki dogrzewają jedynie substraty do zadanej temperatury.

W chwili osiągnięcia w reaktorze zadanej temperatury włącza się system odmierzenia czasu reakcji (średni czas reakcji waha się od 18 do 36 h).

Po zakończeniu cyklu reakcyjnego produkty reakcji kierowane są na prasę hydrauliczną, na której oddzielany jest materiał zeolitowy od roztworu wodnego NaOH. Roztwór ten jest pompowany do zbiornika, a następnie odpowiednia jego objętość (kontrolowana przepływomierzem), po wcześniejszym załadunku reaktora popiołem lotnym, odpowiednią masą NaOH oraz objętością wody (tak aby warunki kolejnej reakcji były takie same jak reakcji startowej), trafia do kolejnego procesu syntezy (recykling roztworu reakcyjnego). Ilość wody i NaOH, jaka powinna być dodana do reaktora wyliczana jest, a następnie dozowana elektronicznie.

W prasie hydraulicznej materiał zeolitowy jest przepłukiwany z nadmiaru NaOH_{aq} , a następnie podawany do kalcynatora, gdzie jest suszony i wyprażony do temperatury 300°C w celu pozbycia się wilgoci ze struktury powstałych materiałów zeolitowych i wody zeolitowej. Proces ten pełni rolę aktywacji powierzchniowej otrzymanego materiału. Następnie uzyskany materiał zeolitowy, jako produkt finalny i handlowy, pakowany jest w szczelnie zamknięte beczki.

4. Charakterystyka otrzymanych materiałów zeolitowych

Na bazie prototypu wyżej opisanej linii technologicznej przeprowadzono serię reakcji chemicznych, w których skład produktu końcowego uzależniony był od następujących parametrów prowadzenia procesu: rodzaju popiołu, jego udziału w stosunku do roztworu wodnego NaOH, stężenia NaOH, temperatury prowadzenia procesu i czasu trwania reakcji.

Na potrzeby otrzymywania materiału zeolitowego typu Na-X zastosowano poniższe warunki syntezy:

- ✧ popiół lotny 10–15 kg (w zależności od stosunku $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$),
- ✧ NaOH 11 kg,
- ✧ woda technologiczna 0,9 m³,
- ✧ temperatura reakcji 80°C,
- ✧ czas prowadzenia procesu syntezy 24 h.

W wyniku tak prowadzonego procesu syntezy ze wszystkich trzech popiołów uzyskano materiał zeolitowy zasobny w fazę Na-X. Jego zawartość ilościowa mieści się w granicach od 55% (dla popiołu lotnego UTEX) do 65% (dla popiołu lotnego ZUTER). W skład residuum produktów reakcji we wszystkich przypadkach wchodzi: resztki nieprzereagowanego szkliwa glinokrzemianowego, mulit i kwarc.

Parametry techniczne (pojemność jonowymienna i właściwości tekstualne) ważne ze względu na możliwości zastosowań otrzymanych materiałów zeolitowych przedstawia tabela 2.

Porównując wybrane parametry popiołów lotnych z otrzymanymi na ich bazie materiałami zeolitowymi wyraźnie zauważa się, że powierzchnia właściwa dla popiołów lotnych stanowiących materiał wyjściowy do reakcji syntezy wynosi średnio 14 m²/g natomiast w produktach reakcji (zeolitach) jest około 20 razy większa. Podobne tendencje wzrostowe obserwuje się przy wartościach pojemności jonowymiennej CEC gdzie dla popiołów wynosi ona około 10 meq/100 g, a poszczególnych produktów zeolitowych waha się od 200 do 252 meq/100 g. Zatem wyraźnie uwidacznia się wzrost podstawowych parametrów technologicznych istotnych w przemysłowym zastosowaniu otrzymanych materiałów zeolitowych w stosunku do popiołu lotnego.

5. Wybrane aspekty ekonomiczne możliwości wdrożenia technologii pozyskiwania zeolitów syntetycznych z popiołów lotnych

Przed rozpoczęciem tworzenia linii do produkcji zeolitów rozważone zostały dwa czynniki ekonomiczne: analiza popytu na zeolity, jakie będą produkowane przez zaprojektowaną

linię technologiczną oraz analiza finansowa tego przedsięwzięcia. Podjęto także próbę oszacowania korzyści finansowych, jakie może przynieść wdrożenie tego typu linii technologicznej w potencjalnym przedsiębiorstwie produkcyjnym.

W analizie popytu zwrócono uwagę na fakt, że zeolity wykorzystywane są w wielu gałęziach przemysłu i nie tylko. Do głównych obszarów zastosowań zeolitu syntetycznego w Polsce należy zaliczyć przede wszystkim: budownictwo (jako dodatek do betonu i tynków), rolnictwo (jako suplement pasz), inżynieria środowiska (m.in. do remediacji gleb terenów zdegradowanych), przemysł okienny (do produkcji szyb zespolonych).

Określając możliwość praktycznego zastosowania uzyskanych wyników zwrócono uwagę na fakt, że zaprojektowana linia technologiczna wykorzystuje materiał odpadowy jakim jest popiół lotny. Dlatego też praktycznym wdrożeniem rezultatów projektu mogą być zainteresowane różne przedsiębiorstwa przemysłowe, m.in. elektrownie, elektrociepłownie czy kotłownie. Ponadto linią tą mogą być zainteresowane przedsiębiorstwa, które w swojej działalności wykorzystują lub produkują sorbenty.

Wdrożenie nowej technologii produkcji zeolitów syntetycznych wpłynąć może również na poprawę konkurencyjności polskiej gospodarki poprzez zwiększenie konkurencyjności przedsiębiorstw zajmujących się w Polsce produkcją zeolitów syntetycznych. Taki profil działalności na chwilę obecną mają w Polsce tylko dwa przedsiębiorstwa: Soda Polska Ciech sp. z o.o. oraz Arkema sp. z o.o [3].

Istotny jest również fakt, że Polska nie dysponuje do końca udokumentowanymi złożami kopalni zeolitowych. Występują one jedynie w postaci iłów montmorilinitowo-klinoptilolitowych w złożach Dylągówka i Ulanica (rejon Rzeszowa), gdzie zasoby ich są odpowiednio 900 i 600 tys. ton [3]. Dlatego też krajowa produkcja syntetycznych zeolitów jest jak najbardziej uzasadniona.

Uwzględniając powyższe czynniki należy rozumieć, że popyt na wyniki uzyskane przy tworzeniu linii do produkcji zeolitów jest określany przede wszystkim przez lukę technologiczną występującą po stronie podaży rynku zeolitów, tj. istnieją zasoby istotne dla tego rynku (popioły lotne), które mogą być jeszcze efektywniej wykorzystane. Natomiast pozytywne wyniki badań zapewniają na szerszą niż dotychczas skalę, nowe wydajne wykorzystanie popiołów lotnych.

Dla zaprojektowanej i wykonanej linii technologicznej przeprowadzono również próbę oszacowania korzyści finansowych (uproszczony biznes plan), jakie przynieść może zastosowanie w praktyce życia gospodarczego tego typu instalacja.

Założono, że rozwój produkcji zeolitów odbywać się będzie w ramach dodatkowej działalności danego zakładu produkcyjnego, wykorzystującego istniejące już zaplecze. Rozwinięcie działalności przez zakład sprowadzać się będzie do zakupu technologii oraz stworzenie linii produkcyjnej wykorzystującej kilka reaktorów. Termin realizacji przyjęto na koniec roku 2011, natomiast ostateczny termin uruchomienia produkcji w pełnym planowanym wymiarze oszacowano na początek roku 2012. Okres analiz obejmuje sześć lat: 2011–2017.

Rozważono również rozwój produkcji zeolitów w ramach możliwości zakładania nowych przedsiębiorstw, dla których produkcja taka będzie podstawową działalnością gospodarczą.

Planowana w oszacowaniu korzyści finansowych instalacja, aby przynieść najlepsze zyski, powinna składać się z przynajmniej sześciu reaktorów o pojemności 130 litrów.

W kalkulacji wielkości kosztów wzięto pod uwagę cztery podstawowe kategorie kosztów: koszt zakupu technologii (*know-how*), koszt wybudowania linii produkcyjnej, koszty związane z niezbędnym odtworzeniem zużytych elementów reaktorów oraz koszty operacyjne, pojawiające się w trakcie produkcji (zużycie mediów, zaopatrzenie w potrzebne do produkcji surowce, koszty wynagrodzeń dla dodatkowych pracowników).

Przeprowadzono kalkulacje przychodów, uwzględniając produktywność linii oraz (na podstawie danych z Bilansu Gospodarki Surowcami i Mineralami 2009 [3] Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN) popyt zgłaszany przez rynek. W kalkulacji przychodów w latach 2011–2017 uwzględniono następujące czynniki: efektywność linii produkcyjnej, popyt zgłaszany przez rynek, ustalenie ceny na produkowany materiał zeolitowy, przychody operacyjne.

Na podstawie wcześniejszych doświadczeń Politechniki Lubelskiej przyjęto, że produkcja odbywać się będzie stale przez 22 dni każdego miesiąca, natomiast wydajność każdego z reaktorów wyniesie około 9 Mg. Zakładając wystąpienie możliwości drobnych przestojów obliczono, że roczny poziom produkcji dla sześciu reaktorów wynosić będzie około 50 Mg.

Opierając się na informacjach cenowych dla zeolitów syntetycznych zawartych w Bilansie Gospodarki Surowcami i Mineralami 2009 [2] (IGSMiE PAN) ustalono cenę sprzedaży produkowanego zeolitu na 14 000 zł za Mg.

Uwzględniając wszystkie te czynniki ustalono przychody operacyjne gdzie stwierdzono, że przychód ze sprzedaży zeolitów w pierwszym roku działania linii technologicznej wynosić będzie 568 860 zł, natomiast w kolejnych latach 711 018 zł na rok.

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych analiz chemicznych i mineralogicznych badanych popiołów lotnych stwierdzono, że produkowany przez następujące przedsiębiorstwa: Zakładu Usług Technicznych i Recyklingu ZUTER (Elektrownia Koziencice S.A), Przedsiębiorstwo Usługowo-Produkcyjne UTEX (Elektrownia Rybnik S.A) i Elektrownię Stalowa Wola S.A. popiół lotny klasy F nadaje się do produkcji syntetycznych zeolitów typu X. Badania tych zeolitów (uzyskiwanych w wyniku reakcji popiołu lotnego z NaOH) wykazują, że charakteryzują się one bardzo dobrymi właściwościami powierzchniowo-sorpcyjnymi [6, 7] w związku z czym mogą znaleźć szerokie zastosowanie jako sorbenty mineralne czy też sita molekularne.

Uzyskanie pozytywnych wyników badań laboratoryjnych skłoniło autorów do uruchomienia/budowy linii technologicznej do produkcji zeolitów na skalę półtechniczną. Linia tego typu pozwoliła zweryfikować błędy i udoskonalić linię technologiczną, która na chwilę obecną może być przeniesiona na skalę przemysłową.

Przeprowadzone analizy finansowe oraz oszacowania korzyści finansowych dla przeniesienia wyników badań na skalę przemysłową dały optymistyczne rezultaty. Praktycznie

już w trzecim roku działania instalacji z przyjętymi sześcioma reaktorami pozwoli ustabilizować przychód z produkcji na poziomie 711 018 zł.

Analiza finansowa przedstawiona w projekcie oraz oszacowanie korzyści finansowych, jakie może przynieść wdrożenie technologii jest jedynie uogólnioną symulacją, a każdy z omówionych czynników może się zmienić w zależności od potrzeb oraz sytuacji finansowej podmiotów zainteresowanych wdrożeniem technologii.

Praca została sfinansowana w ramach środków przyznanych przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu N R14 0013 06/2009

Literatura

- [1] ASTM C618 - 08 Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. ASTM International. Retrieved 2008-09-18.
- [2] BELVISO C., CAVALCANTE F., FIORE S., 2010 – Synthesis of zeolite from Italian coal fly ash: Differences in crystallization temperature using sea water instead of distilled water. *Waste Management* 30, s. 839–847.
- [3] Bilans gospodarki surowcami mineralnymi Polski i świata 2009 [red. T. Smakowski, R. Ney, K. Galos]. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków 2010, s. 1011–1016.
- [4] CHANG H.L., SHIH W.H., 1998 – A General Method for the Conversion of Fly Ash into Zeolites as Ion Exchangers for Cesium. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, s. 71-78
- [5] CHUDEK M., HYCINAR J., JANICZEK S., PLEWA F., 1999 – Węgiel brunatny. Utylizacja surowców towarzyszących i odpadów elektrownianych. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- [6] DERKOWSKI A., FRANUS W., BERAN E., CZÍMEROVÁ A., 2006 – Properties and potential applications of zeolitic materials produced from fly ash using simple method of synthesis, *powder Technology*, Volume 166, Issue 1, 3 August 2006, s. 47–54.
- [7] DERKOWSKI A., FRANUS W., WANIĄK-NOWICKA H., CZÍMEROVÁ A., 2007 – Textural properties vs. CEC and EGME retention of Na-X zeolite prepared from fly ash at room temperature. *Int. J. Miner. Process.* 82, s. 57–68.
- [8] ECOBA, 2009 – Production and Utilisation of CCPs in 2007 in Europe (EU 15). Retrieved April 9, 2010.
- [9] FOTOVAT F., KAZEMIAN H., KAZEMEINI M., 2009 – Synthesis of Na-A and faujasitic zeolites from high silicon fly ash. *Mater. Res. Bull.* 44, s. 913–917.
- [10] FRANUS W., FRANUS M., WDOWIN M., 2010 – Na-X zeolite synthesis on a industrial scale – assumption and preliminary results, 16th International Zeolite Conference joint with the 7th International Mesoporous Materials Symposium. IZC-IMMS 2010, Sorrento, July 4–9, Abstracts. Edited by: C. Collella, P. Aprea, B. de Gennaro, B. Liguori. A. De Frede – Napoli s. 24.
- [11] FRANUS W., KALOTKA P., WDOWIN M., 2008 – Synthesis of zeolitic material from fly ash – laboratory and technological tests. International Conference of PhD, students and young scientists. Zawoja, Polska, 3–6 kwietnia, Abstrakt, *Mineralia Slovaca Journal* 3–4, s. 259.
- [12] FRANUS W., WDOWIN M., 2009 – Synthesis of (Na-X) zeolitic material from F class fly ash – laboratory and pilot plant tests. International Clay Conference: Castellaneta Marina, Włochy, 14–20 czerwca 2009, *Micro et Nano Scientiae Mare Magnum*, XIV International Clay Conference, Book of Abstracts, vol. II., s. 105.

- [13] FRANUS W., WDOWN M., 2010 – The synthesis conditions optimization of obtained from fly ash the zeolite material. 16th International Zeolite Conference joint with the 7th International Mesosstructured Materials Symposium. IZC-IMMS 2010, Sorrento July 4–9. Abstracts. Edited by: C. Collella, P. Aprea, B. de Gennearo, B. Liguori. A. De Frede – Napoli s. 311.
- [14] HAIDOUTI C., 1997 – Inactivation of mercury in contaminated soils using natural zeolites. *Science of the Total Environment* 208, s. 105–109.
- [15] HOLLMAN G.C., STEENBRUGGEN G., JANSSEN-JURKOVICOVA M., 1999 – A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash. *Fuel*, 78, s. 1225–1230.
- [16] <http://minerals.usgs.gov/ds/2005/140/coalcombustionproducts.pdf>
- [17] INADA M., EGUCHI Y., ENOMOTO N., HOJO J., 2005 – Synthesis of zeolite from coal fly ashes with different silica–alumina composition. *Fuel* 84, s. 299–304.
- [18] KLOJZY-KARCZMARCZYK B., 2003 – Zastosowanie odpadów energetycznych w ograniczaniu transportu zanieczyszczeń ze składowisk odpadów górniczych. *Studia, Rozprawy, Monografie nr 117*, Wyd. IGSMiE PAN, ss. 113.
- [19] La ROSA J.L., KWAN S., GRUTZECK M.W., 1992 – Zeolite Formation in Class F Fly Ash Blended Cement Pastes. *J. Am. Ceram. Soc.* 6, s. 1574 – 1580.
- [20] MONDRAGON F., RINCON F., SIERRA L., ESCOBAR J., RAMIREZ J., FERNANDEZ J., 1990 – New perspectives for coal ash utilization: synthesis of zeolitic materials, *Fuel* 69, s. 263–266.
- [21] OUKI S.K., KAVANNAGH M., 1997 – Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents. *Waste Management* 15, s. 383–394.
- [22] PANAYOTOWA M.I., 2003 – Kinetics and thermodynamic of copper ions removal from wastewater by use of zeolite. *Waste Manage.* 23, s. 135–143.
- [23] PAYARA and DUTTA, 2003 – Zeolites: A Primer in: *Handbook of Zeolite Science and Technology* eds. S. M. Auerbach, K.A. Carrado, P. K. Dutta. New York – Basel.
- [24] PLEWA F., POPCZYK M., PIERZYNA P., 2010 – Wykorzystanie UPS z kotłów fluidalnych do likwidacji szybów w górnictwie węgla kamiennego. *Polityka Energetyczna* t. 13, z. 2, s. 377–384.
- [25] PLEWA F., PIERZYNA P., KANAFEK J., 2009 – Ocena porozymetrycznych i filtracyjnych właściwości hydromieszanin popiołu lotnego do budowy barier izolacyjnych podziemnych składowisk. *Polityka Energetyczna* t. 12, z. 2/2, s. 475–484.
- [26] QUANT B., 1996 – Kompozyt krzemianowo-popiołowy w uszczelnianiu gruntów i rekultywacji składowisk odpadów. [W:] *Rekultywacja i makroniwelacja z zastosowaniem popiołów z energetycznego spalania węgla. Aspekty formalno-prawne, techniczne i ekologiczne*. Biuro Inf. Gosp., Szczecin, s. 99–109.
- [27] QUEROL X., MORENO N., UMANA J.C., ALASTUEY A., HERNANDEZ E., LÑPEZ-SOLER A., PLANA F., 2002 – Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *Int. J. Coal Geol.* 50, s. 413–423.
- [28] QUEROL X., MORENO N., UMANA J.C., JUAN R., HERNANDEZ E., FERNANDEZ-PEREIRA C., AYORA C., JANSSEN M., GARCÍA-MÁRTINEZ J., LINARES-SOLANO A., CAZORLA-AMOROS D., 2002 – Application of zeolitic material synthesised from fly ash to the decontamination of wastewater and flue gas. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, s. 292–298.
- [29] SWANEPOEL J.C., STRYDOM C.A., 2002 – Utilisation of fly ash in a geopolymeric material. *App. Geochemistry* 17, s. 1143–1148.

Wojciech FRANUS, Magdalena WDOWIN

Application of F class fly ash to production of zeolitic material at semi-technical scale

Abstract

In the article characteristics of F class fly ash as a potential waste materials to production of synthetic zeolites were performed. The research materials have constituted fly ashes come from three Polish power plants: Elektrownia Kozienice S.A., Elektrownia Rybnik S.A., Elektrownia Stalowa Wola S.A. On selected waste materials basic mineralogical (XRD, SEM), chemical (XRF, CEC) and textural (the BET surface area) analysis were conducted. Previous, synthetic zeolites were obtained at laboratory scale during hydrothermal synthesis of fly ash with soda lye. Because of positive results of conducted synthesis reactions and obtaining high purity zeolitic materials type X, an attempt of conducting this process on semi-technical scale were taken up. For this purpose a prototype full automated technological line to conducting of synthesis process were developed. Obtained at this process zeolitic materials were characterized. Next, the technical parameters (the BET surface area, CEC) of fly ash and obtained zeolitic materials were compared. Results have shown that produced zeolitic materials have about 20 fold higher BET surface area than fly ash (average $14 \text{ m}^2/\text{g}$) and even 25 fold higher CEC values (up to 252 meq/100g) in comparison to initial materials (fly ash), what makes them very good quality sorbents. Also a detailed economic analysis of proposed technological line was performed.

KEY WORDS: fly ash, synthetic zeolites, Na-X