

# **Materiał zeolitowy typu X otrzymany z popiołu lotnego w wyniku syntezy hydrotermalnej i niskotemperaturowej**

**Wojciech Franus**

*Politechnika Lubelska, Wydział Budownictwa i Architektury, Katedra Geotechniki,  
Nadbystrzycka 40, 20-618 Lublin*

**Streszczenie:** W pracy przedstawiono wyniki badań nad możliwością transformacji popiołu lotnego klasy F w materiał zeolitowy. Wykorzystano dwie metody syntezy: hydrotermalną i niskotemperaturową. W wyniku alkalicznych reakcji popiołów lotnych z NaOH w obu przypadkach otrzymano materiał zeolitowy bogaty w fazę Na-X. Zbadano charakter mineralogiczny i właściwości fizykochemiczne otrzymanego materiału oraz przedstawiono możliwości praktycznego wykorzystania.

**Słowa kluczowe:** popiół lotny, zeolit X, synteza.

## **1. Wprowadzenie**

Wytworzone w elektrociepłowniach, elektrowniach i kotłowniach żużle i pyły lotne stanowią zagrożenie dla środowiska i zdrowia ludności, głównie z powodu wymywania metali ciężkich do gleb oraz uwalniania lekkich frakcji do atmosfery [1-3].

Składowanie UPS (Ubocznych Produktów Spalania) na hałdach czy mokrych osadnikach jest szczególnie uciążliwe i kosztowne, głównie ze względu na niezbędne zabezpieczenia zapobiegające wywiewaniu pyłu i izolację gruntów.

Zdecydowaną większość tych odpadów stanowią popioły lotne [4], co sprawia iż problem ich utylizacji jest coraz istotniejszy i ciągle wymaga poszukiwania nowych wyrafinowanych zastosowań.

W trakcie poszukiwania nowych kierunków praktycznego wykorzystania popiołów lotnych, stwierdzono podobieństwo ich składu chemicznego i mineralnego do niektórych materiałów naturalnych. Na podstawie tych obserwacji zostały zapoczątkowane prace dotyczące syntezy zeolitów i innych glinokrzemianów z popiołów lotnych [5-9].

Zeolity to w głównej mierze uwodnione glinokrzemiany pierwiastków alkalicznych, ziem alkalicznych lub znacznie rzadziej innych kationów. Bardzo cenne ich właściwości (sorpcyjne, katalityczne, molekularno-sitowe, jonowymienne i inne) wynikają z specyficznej budowy ich szkieletu glinokrzemianowego tworzącego strukturę zeolitów w której obecne są systemy kanałów i komór powstające w wyniku sekwencyjnego łączenia się ze sobą równocząłonowych pierścieni zbudowanych z tetraedrów glino- i krzemotlenowych. Pierścienie te tworzą tzw. wtórne

jednostki strukturalne (SBU), które stanowią najczęstsze kryterium ich podziału na różne typy strukturalne.

Jednym z wyróżnionych typów strukturalnych zeolitów naturalnych jest faujasyt (FAU), którego syntetycznym analogiem jest zeolit Na-X (handlowe nazwy tego zeolitu to: X i 13X) [10]. Strukturę tego minerału charakteryzuje duża średnica kanałów 0,74 nm i wysoka zawartość sodu co czyni go atrakcyjnym materiałem w przemysłowym wykorzystaniu jako sito molekularne i wymiennicz jonowe.

Szeroki wachlarz aplikacji przemysłowych spowodował iż podjęto próbę syntezy tego materiału z popiołów lotnych wykorzystując prowadzenie procesu w warunkach hydrotermalnych pod ciśnieniem atmosferycznym jak w warunkach niskotemperaturowych (ciśnienie atmosferyczne i temperatura pokojowa).

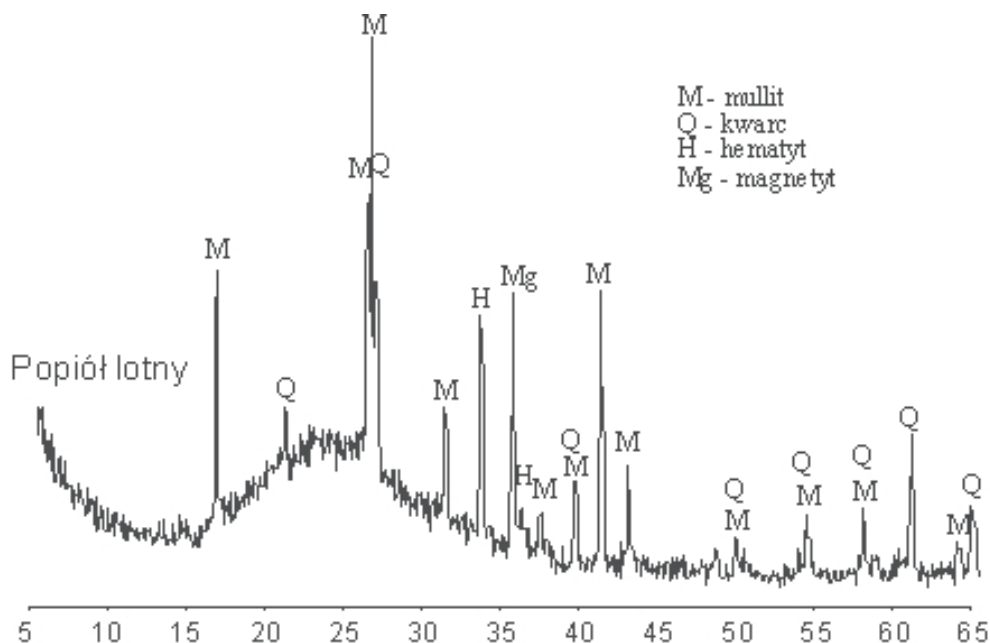
## 2. Materiał badawczy

Próbki popiołów lotnych użytych do syntez pochodziły z Zakład Usług Technicznych i Recyklingu S.A. „ZUTER” Popiół lotny powstał w wyniku energetycznego spalania węgla kamiennego w Elektrowni Kozienice.

Oznaczenie składu chemicznego w laboratorium Ancaster Laboratories, Canada popiołu lotnego wykorzystanego do transformacji w zeolit Na-X wykazało iż dominuje w nim  $\text{SiO}_2$  52.12,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  32.19,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  5.17, pozostałe składniki to: MgO 1.29, CaO 1.16,  $\text{Na}_2\text{O}$  0.49,  $\text{K}_2\text{O}$  2.87,  $\text{TiO}_2$  1.38,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0.43. LOI = 2.60 %. Stosunek  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  wynosi 1.62, a suma głównych tlenków wskazuje jednoznacznie iż badany popiół zaliczany jest wg ASTM C618-89 do klasy F (glinianowo-krzemianowych).

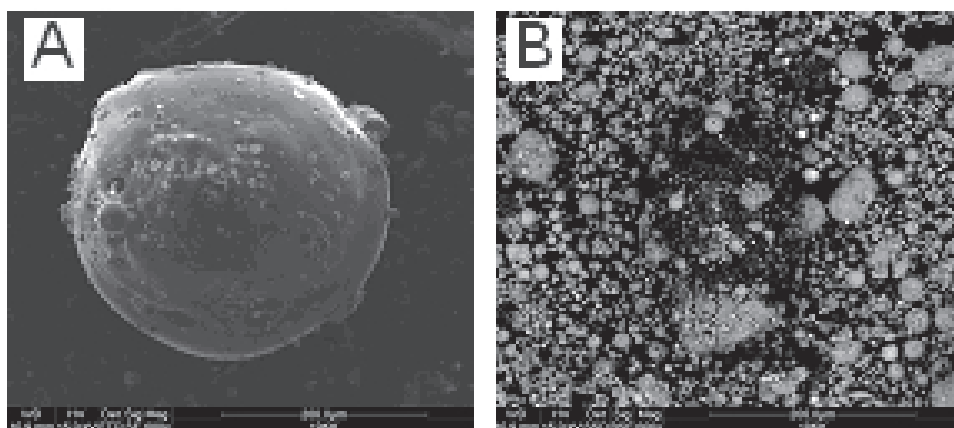
Zawartość chlorków 0,001-0.01 wt. % [11], wolnego CaO (0.02-0.10) wt. [12], pH 10.7.

Skład mineralny badanego popiołu przedstawia figura 1. Dominującym składnikiem jest szkliwo glinokrzemianowe, którego zawartość waha się w granicach od 50 do 60 % wykształcone w bardzo dla siebie charakterystyczny kulisty formach (Fot. 1), mullit (<30 %), kwarc (5-8 %), którym towarzyszą podrzędne ilości niespalonej substancji węglowej, tlenki Fe – hematyt i magnetyt.



Rys. 1. Dyfraktogram składu mineralnego popiołu lotnego użytego do syntez.

Fig. 1. XRD diffraction pattern mineral composition of fly ash used for synthesis.



Fot. 1. Mikrofotografie popiołu lotnego. A – kulista forma szkliska glinokrzemianowego, B- agregaty szkliska, SEM, pow. 600X.

Phot. 1. Microphotograph of fly ash. A - spherical forms of aluminosilicated glass SEM, zoom 3000X, B – spherical form of glass, iron oxides on the glass surface, SEM, zoom 600X.

### 3. Warunki syntezy

W przypadku syntezy hydrotermalnej materiału zeolitowego zastosowano opracowane metodologicznie warunki prowadzenia procesu tj.: 20 g popiołu lotnego zalewano 400 ml 3M roztworu NaOH; proces syntezy prowadzono przez okres 24 h w temperaturze 75 °C. Po takim cyklu reakcji materiał zeolitowy kilkakrotnie przepłukiwano wodą destylowaną w celu odmycia nadmiaru NaOH [13].

Niskotemperaturowy proces syntezy przebiegał w następujących warunkach: 20 g popiołu lotnego zalewano 800 ml 3M roztworu NaOH, proces syntezy prowadzono przez 12 miesięcy (co jakiś czas mieszając substraty reakcji) pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze pokojowej [14].

#### 4. Metody badań

Skład mineralny produktów reakcji analizowano przy pomocy 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 5-65 2 $\theta$ . Do obróbki danych dyfrakcyjnych użyto oprogramowania Philips X'Pert oraz programu ClayLab ver. 1.0. Identyfikację faz mineralnych oparto na bazie danych PCPDFWIN ver. 1.30 sformalizowanej przez JCPDS - ICDD.

Morfologię i skład chemiczny w mikroobszarze głównych składników mineralnych badanych materiałów oznaczono za pomocą mikroskopu skaningowego (SEM). Wykorzystano mikroskop skaningowy FEI Quanta 250 FEG wyposażony w system analizy składu chemicznego oparty na dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego – EDS firmy EDAX.

Pojemność wymiany kationów (CEC) materiału zeolitowego oznaczono na podstawie ilości jonów Ba<sup>2+</sup> w próbce nimi nasyconej i zdesorbowanych 1M MgCl<sub>2</sub>. Metoda rekomendowana przez międzynarodową organizację AIPEA [15].

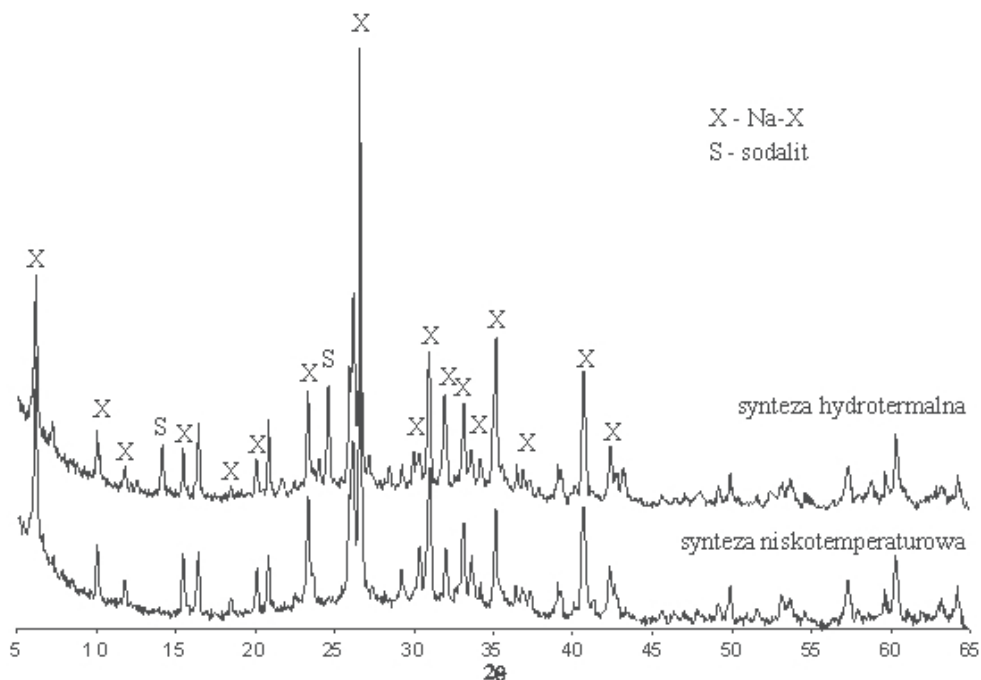
Powierzchnię właściwą, pomiar wielkości i rozkład porów w zależności od promienia oznaczono na podstawie przebiegu izotermy adsorpcji/desorpcji par azotu w temperaturze -194,85 °C. Wymienione parametry tekstury popiołu i materiału zeolitowego oznaczono po wcześniejszym odgazowaniu próbki w warunkach ściśle kontrolowanej temperatury (250 °C przez okres 24h) i obniżonego ciśnienia (10<sup>-3</sup> hPa).

Powierzchnię właściwą oznaczono w oparciu o teorię 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 azotu). Objętość porów  $V_p$  została określona z objętości zaadsorbowanego azotu przy ciśnieniu  $p/p_0 = 0,98$ .

Średnice porów  $D_p$  obliczono wg. wzoru  $D_p = 4V_p/S_{BET}$ . Rozkład objętości porów  $R_p$  wyliczono korzystając z ogólnego równania izotermy opartego na połączeniu zmodyfikowanego równania Kelvina i statystycznej grubości adsorbowanego filmu. Badania tekstury popiołu i materiału zeolitowego przeprowadzono przy użyciu sorptomatu ASAP 2020 firmy Micromeritics.

#### 5. Wyniki

Według zaproponowanego w metodyce prowadzenia procesu reakcji popiołu lotnego z NaOH otrzymano materiał zeolitowy w którym dominował Na-X w przypadku reakcji niskotemperaturowej oraz dodatkowo sodalit w ilościach podrzędnych w przypadku reakcji hydrotermalnej. Residum obu prowadzonych reakcji stanowił kwarc, mulit, oraz resztki nieprzereagowanej substancji amorficznej (dyfraktogram) (Fig. 2).



Rys. 2. Dyfraktogramy składu mineralnego produktów syntezy. X – główne refleksy charakterystyczne dla zeolitu Na-X; S – główne refleksy charakterystyczne dla sodalitu.

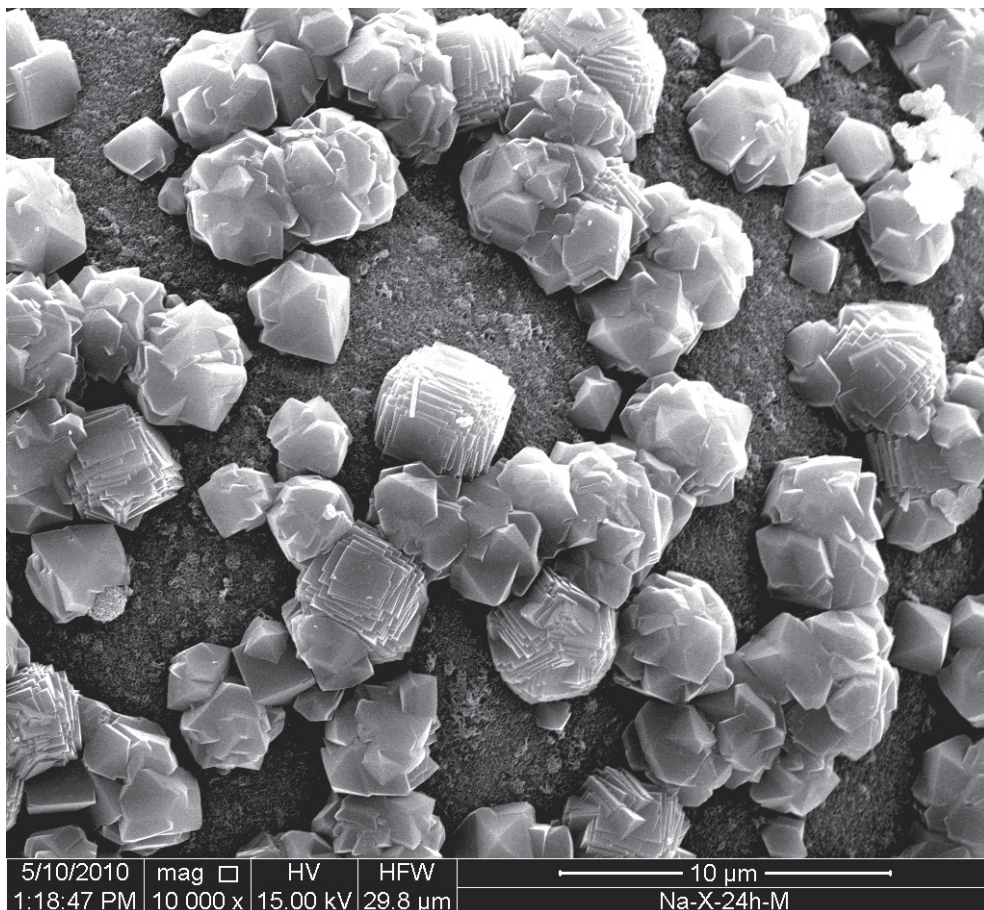
Fig. 2. The X-ray diffraction patterns of synthesis products mineral composition; X – main reflections are characteristic for Na-X zeolite; S – main reflections are characteristic for sodalite.

Formy morfologiczne jakie reprezentuje zeolit Na-X dla syntezy hydrotermalnej to najczęściej kryształy o pokroju izometrycznym i oktaedralnym, osiągające rozmiary 5-7  $\mu\text{m}$  (Fot. 2). W materiale uzyskanym poprzez syntezę niskotemperaturową kryształy Na-X występują w znaczącej przewadze w formie igieł, obok których występują agregaty mineralne o bardzo nieregularnych kształtach z niekiedy zaznaczającym się pokrojem płytkowym/łuseczkowym (Fot. 3). Materiały zeolitowe otrzymane przy pomocy obu metod syntezy charakteryzują się bardzo podobnym składem chemicznym. Sód jest głównym kationem wymiennym w strukturze równoważącym ładunek sieci glinokrzemianowej. Uśrednione stosunki poszczególnych kationów otrzymane w wyniku punktowych analiz mikrochemicznych EDS są następujące:  $\text{Na}+\text{K}/\text{Si} = 0.55$ ,  $\text{Na}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Mg}/\text{Si} = 0.60$ ,  $\text{Na}+\text{K}/\text{Si} = 0.65$ ,  $\text{Na}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Mg}/\text{Si} = 0.79$ ,  $\text{Si}/\text{Al} = 1.12$  dla reakcji hydrotermalnej i  $\text{Na}+\text{K}/\text{Si} = 0.52$ ,  $\text{Na}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Mg}/\text{Si} = 0.68$ ,  $\text{Na}+\text{K}/\text{Si} = 0.56$ ,  $\text{Na}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Mg}/\text{Si} = 0.70$ ,  $\text{Si}/\text{Al} = 1.04$  dla reakcji niskotemperaturowej.

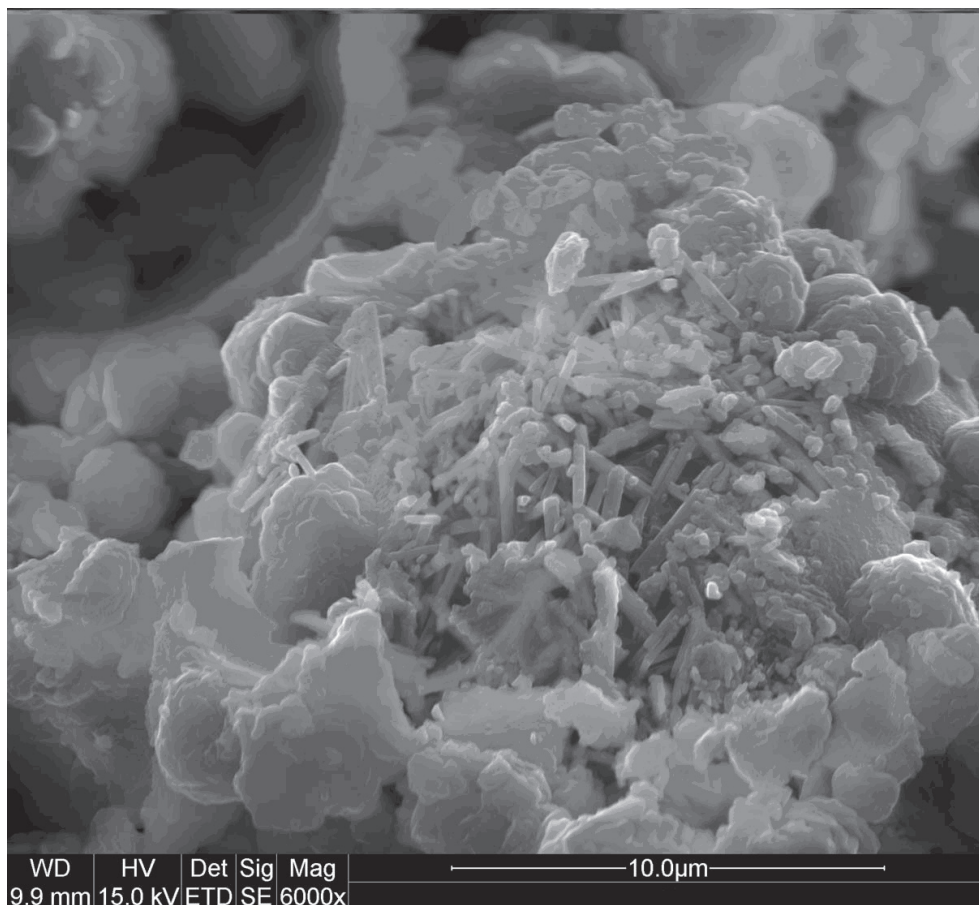
O możliwości praktycznego wykorzystania materiału zeolitowego w głównej mierze decyduje pojemność wymiany kationów i parametry teksturalne otrzymanego materiału – co pośrednio związane jest z zawartością danego zeolitu w materiale badawczym.

Pojemność jonowymienna CEC materiału zeolitowego otrzymanego przy użyciu hydrotermalnej metody syntezy jest nieznacznie wyższa i osiąga 240 meq/100g, a dla odmian niskotemperaturowych waha się w granicach od 180 do 220 meq/100g.

Parametr ten jest około 20 razy większy od pojemności jonowymiennej popiołu lotnego która w tym przypadku wynosiła od 10 do 12 meq/100 g. Pomimo pewnego potencjału jonowymiennego samego popiołu produkty jego zeolityzacji zapewniają o wiele lepsze możliwości jonowymienne co przekłada się na możliwość oczyszczania różnego rodzaju ścieków i odpadów przemysłowych na otrzymanych materiałach.



Fot. 2. Materiał zeolitowy otrzymany metodą syntezy hydrotermalnej.  
Phot. 2. Zeolitic material obtained through hydrothermal synthesis.



Fot. 3. Materiał zeolitowy otrzymany metodą syntezy niskotemperaturowej.  
 Phot. 3. Zeolitic material obtained through low-temperature synthesis.

Właściwości teksturalne otrzymanych materiałów zeolitowych przedstawia tabela 1. Izoterma adsorpcji – desorpcji  $N_2$  dla popiołu lotnego reprezentuje II typ (wg IUPAC). Ten rodzaj izotermy charakterystyczny jest dla makroporowatych materiałów i odpowiada sytuacji, kiedy przy niskich prężnościach względem adsorbtywu na powierzchni adsorbentu (popiołu lotnego) tworzy się warstewka monomolekularna cząstek ( $N_2$ ), a przy wyższych prężnościach zachodzi formowanie się warstwy wielomolekularnej. Na zdecydowanie makroporowatą strukturę popiołu lotnego użytego do reakcji syntez wskazuje jednoznacznie mała powierzchnia właściwa i niska objętość porów przy względnie dużej ich średnicy (Fig. 3a)

Izotermy adsorpcji uzyskane dla badanych materiałów zeolitowych można sklasyfikować jako typ I (tzw. izoterma Langmuira) z histerezą H3 lub H2/H3, adsorpcja wzrasta bardziej w zakresie niższych ciśnień względnych niż w przypadku popiołu lotnego. Świadczy to o zdecydowanym wzroście liczby mikroporów co jest jedną z charakterystycznych cech minerałów zeolitowych (Fig. 3b, c, Tab. 1).

Tabela 1. Parametry tekstury badanych materiałów zeolitycznych i popiołu lotnego.  
Table 1. Textural properties of tested zeolitic materials and fly ash.

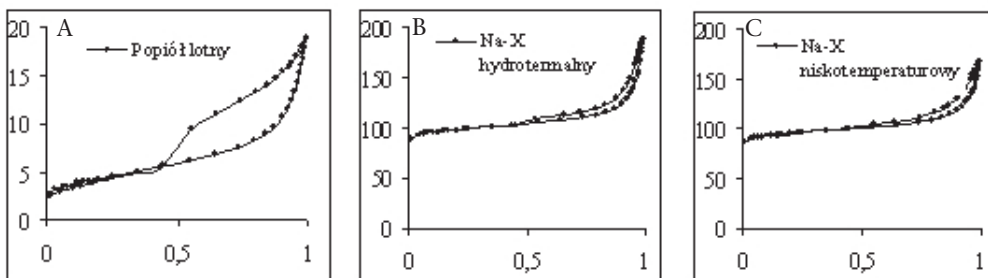
Materiał	$S_{BET}$ [ $m^2g^{-1}$ ]	$V_{mic}$ [ $cm^3g^{-1}$ ]	$S_{mic}$ [ $m^2g^{-1}$ ]
Popiół lotny	16.2	0.0005	2.04
Na-X hydrotermalny	332.5	0.1426	238.04
Na-X niskotemperaturowy	259.9	0.1123	176.60

$S_{BET}$  – powierzchnia właściwa,

$V_{mic}$  – objętość mikroporów,

$S_{mic}$  – powierzchnia mikroporów.

Powierzchnia właściwa obliczona metodą BET dla materiału hydrotermalnego wynosi 332,5  $m^2/g$  i jest wyższa od odmiany niskotemperaturowej o około 73  $m^2/g$ . Stosując metodologię określenia ilościowego zawartości Na-X w otrzymanym materiale na podstawie powierzchni właściwej, objętości mikroporów i powierzchni mikroporów [14]. Zawartość fazy Na-X w materiale otrzymanym przy pomocy syntezy hydrotermalnej wynosi około 60% zaś dla syntezy niskotemperaturowej 42 do 55%.



Rys. 3. Izotermy adsorpcji i desorpcji  $N_2$  (77K): A – popiół lotny. B – Na-X hydrotermalny. C – Na-X niskotemperaturowy.

Fig. 3. Adsorption/desorption isotherm of  $N_2$  (-196.15°C): A – fly ash, B – hydrothermal Na-X, C – low-temperature Na-X.

Rozkład struktury porów (PSD) otrzymanych materiałów zeolitycznych wyznaczony na podstawie równania BJH (Barreta Joynera i Halendy) uwidacznia tri modalne zróżnicowanie w którym dominują pory o średnicy około 40 Å.

## 6. Potencjalne aplikacje otrzymanych materiałów zeolitycznych

Materiał zeolityczny (bogaty w fazę Na-X) dzięki obecnym mikroporom oraz ich dużej objętości jak również wysokiej termostabilności może być użyty na potrzeby oczyszczania wód i ścieków z metali ciężkich [13], remediacji gruntów [16], uwięzienia  $^{137}Cs$  [8], jak również jako adsorbent gazów przemysłowych  $SO_2$ ,  $CO_2$  i  $NH_3$  [17-19].

Jednak trzeba pamiętać iż materiał zeolityczny bogaty w fazę Na-X otrzymany z popiołu lotnego nie osiąga takiej jakości i efektywności w zastosowaniach praktycznych jak komercyjny zeolit 13X produkowany z czystych odczynników. Aczkolwiek



może zastępować go jako zdecydowanie tańszy produkt w technologiach których produkt końcowy nie wymaga najwyższej czystości.

## 7. Podsumowanie

Opisane metody transformacji popiołu lotnego prowadzą do otrzymania materiału zeolitowego bogatego w fazę Na-X. Metoda hydrotermalna wymaga 24 godzin reakcji aby wyprodukować sorbent o zawartości fazy zeolitowej około 60%. Materiał otrzymany metodą reakcji niskotemperaturowej potrzeba 100 dni przebiegu procesu syntezy. Reakcję tą charakteryzują niższe zawartości fazy Na-X, aczkolwiek nie wymaga ona ponoszenia dodatkowych kosztów związanych głównie z kosztami energii elektrycznej. Tak więc wydaje się iż metoda ta jest bardziej ekonomicznie opłacalna.

## Podziękowania

Praca była finansowana ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR) w ramach projektu rozwojowego nr N R14 0013 06

## Literatura

- [1] Amrhein Ch., Hagina G.H., Kim T.S., Mosher P.A., Gagajena R.C., Amanios T., de la Torre L., *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 735–742.
- [2] Matsi T., Keramidias V.Z., *Environ. Pollut.* 104 (1999) 107–112.
- [3] Swanepoel J.C., Strydom C.A., *Appl. Geochem.* 17 (2002) 1143–1148.
- [4] Querol X., Moreno N., Umana J.C., Alastuey A., Hernandez E., Lòpez-Soler A., Plana F., *Int. J. Coal Geol.* 50 (2002) 413–423.
- [5] Querol X., Alastuey A., Fernandez-Turiel J.L., Lopez-Soler A., *Fuel* 74 (1995) 1226–1231.
- [6] Berggaut V., Singer A., *Appl. Clay Sci.* 10 (1996) 369–378.
- [7] Querol X., Alastuey A., Lopez-Soler A., Plana F., Andres J.M., Juan R., Ferrer P., Ruiz C.R., *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 2527–2533.
- [8] Chang H.L., Shih W.H., *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 71–78.
- [9] Fotovat F., Kayemian H., Kayemeini M., *Mater. Res. Bull.* 44(1998) 913–917.
- [10] Inada M., Eguchi Y., Enomoto N., Hojo J., *Fuel* 84 (2005) 299–304.
- [11] PN-EN 196-21: 1997.
- [12] PN-EN 451-1:1998.
- [13] Derkowski A., Franus W., Beran E., Czimerová A., *Powder Technol.* 166/1 (2006), 47–54.
- [14] Derkowski A., Franus W., Waniak-Nowicka H., Czimerová A., *Int. J. Miner. Process.* 82 (2007) 57–68.
- [15] Gillman G.P., *Aust. J. Soil Res.* 17 (1979) 129–139.
- [16] Czurda K.A., Haus R., *Appl. Clay Sci.* 21 (2002) 13–20.
- [17] Querol X., Umaña J.C., Plana F., Alastuey A., Lopez-Soler A., Medinaceli A., Valero A., Domingo M.J., Garcia-Rojo E., *Fuel* 80 (2001) 857–865.
- [18] Querol X., Moreno N., Umana J.C., Juan R., Hernandez E., Fernandez-Pereira C., Ayora C., Janssen M., Garcia-Martinez J., Linares-Solano A., Cazorla-Amoros D., *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 (2002) 292–298.
- [19] Ruen-Ngam D., Rungsuk D., Apiratikul R., Pavasant P., *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 59/10 (2009) 1140–1147.

# **X type zeolitic materials synthesized from fly ash using hydrothermal and low-temperature methods**

**Wojciech Franus**

*Lublin University of Technology, Faculty of Civil Engineering and Architecture,  
Department of Geotechnics, e-mail: [w.franus@pollub.pl](mailto:w.franus@pollub.pl)*

**Abstract:** This study presents the results of experiments dealing with the possibility of transforming F class fly ash into a zeolitic material. Two types of synthesis methods were used in the research: hydrothermal and low-temperature synthesis. As a result of alkaline reaction of fly ash with NaOH, all experimental cases yielded zeolitic material which is rich in Na-X phase. The mineralogical composition as well as the physico-chemical properties in Na-X phase was obtained. The mineralogical composition as well as the physico-chemical properties of the obtained material are explored and the feasibility of practical application is shown.

**Keywords:** fly ash, zeolite X, synthesis.