

Zdzisław Adamczyk, Barbara Białecka, Mikołaj Halski

HYDROTHERMALNA SYNTEZA ZEOLITÓW Z ODPADÓW PALENISKOWYCH ELEKTROWNI ŁAZISKA

Streszczenie

W artykule przedstawiono sposób otrzymywania zeolitów typu Na-Pl, analcymu i gmelinitu z popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgla kamiennych w kotłach pyłowych. Syntezę zeolitów prowadzono na bazie aktywowanych 3,6% roztworem Na_2O , popiołów lotnych z Elektrowni Łaziska w temperaturze 100–240°C, czas reakcji syntezy wynosił 6 godzin. Znaczenie możliwości syntezy zeolitów z popiołów lotnych polega głównie na wykorzystaniu odpadów powstających w wyniku spalania paliw stałych jako wartościowych surowców, co sprzyja działaniom na rzecz ochrony litosfery.

Hydrothermal synthesis of zeolites from furnace waste material of Łaziska Power Station

Abstract

Process of Na-Pl type zeolites, analcyme and gmelinite making from fly-ashes originating from combustion of hard coals in pulverized-fuel boilers was presented. Zeolite synthesis was conducted at temperature 100–240°C on the basis of activated with 3.6% Na_2O solution fly-ashes from Łaziska Power Station, synthesis reaction time was 6 hours. Significance of the possibility of zeolite synthesis from fly-ashes relies mostly on utilisation of arising in process of solid fuels combustion waste materials in character of valuable raw materials, and this is conducive to activities in the field of lithosphere protection.

WPROWADZENIE

Usuwanie, wykorzystywanie i składowanie odpadów ze spalania węgla w przemyśle energetycznym stanowi duży problem. W latach 2000–2002 wytworzono w Polsce 39,7 mln ton odpadów paleniskowych z węgla, przy czym największą ich część stanowiły mieszanki popiołowo-żużłowe (68,5%, to jest 27,2 mln ton). Pozostała część to popioły lotne z węgla kamiennego – 12,5 mln ton. Aktualnie odpady paleniskowe wykorzystane są w około 65%.

Odpady elektrowniane zarówno z bieżącej produkcji, jak również zdeponowane na składowiskach, mogą być stosowane do produkcji zeolitów. Synteza zeolitów na drodze hydrotermicznej, alkalicznej aktywacji popiołów lotnych wytwarzanych przez energetykę na całym świecie, to alternatywa ich zagospodarowania. Wskazują na to liczne badania i próby syntezy minerałów z tej grupy (Adamczyk, Białecka 2003a i b).

Zeolity z powodu wewnętrznej struktury (puste kanaliki) znajdują szerokie zastosowanie w: przemyśle chemicznym, mikroelektronice, optyce, medycynie, ochronie środowiska i rolnictwie.

Warunki syntezy były następujące:

- temperatura 100, 140, 170, 200, 240°C,
- czas reakcji 6 godzin,
- ciśnienie procesu odpowiadało ciśnieniu pary wytwarzanej w czasie ogrzewania zawiesiny.

Proces prowadzono w określonej temperaturze w celu optymalizacji warunków syntezy zeolitów. Pozostałe parametry, tj. czas syntezy, stężenie roztworu nie ulegały zmianie. Po syntezie, roztwór, zawierający jej produkty, chłodzono do temperatury pokojowej, a następnie dekantowano. Osad po dekantacji przemywano trzykrotnie dwoma litrami gorącej wody destylowanej w celu usunięcia nadmiaru NaOH i suszono w temperaturze 80°C, następnie przeprowadzono identyfikację składników mineralnych. Identyfikację zarówno popiołu i żużla przed syntezą, jak i produktów syntezy prowadzono metodami:

- dyfrakcji rentgenowskiej na dyfraktografie Philips, przy użyciu lampy Cu, w zakresie kąta 2theta 8–38°,
- mikroskopii optycznej, z zastosowaniem mikroskopu mineralogicznego w świetle przechodzącym.

2. WYNIKI BADAŃ LABORATORYJNYCH

Na podstawie przeprowadzonej identyfikacji mikroskopowej w świetle przechodzącym, w próbkach popiołu i żużla przeznaczonych do syntezy zidentyfikowano następujące składniki: kwarc, szkliwo, mullit, hematyt, magnetyt i inne spinele oraz nieprzepalone paliwo w postaci ziaren węgla. Składniki te miały postać pojedynczych ziaren lub agregatów.

Kwarc rozpoznany został w obu badanych próbkach. Występował w postaci ziaren ostrokrawędzistych o wymiarach do 0,10 mm. Niektóre z ziaren wykazywały faliste ściemnianie światła. Sporadycznie obserwowano ziarna o bardzo słabej anizotropii, które przypominały wysokotemperaturowe odmiany SiO₂, tj. trydymit lub krystobalit.

Szkliwo w obu badanych próbkach stanowiły ziarna o średnicach od 0,03 do 0,08 mm. Najczęściej występowało w formach nieregularnych lub kulistych. Szkliwo najczęściej było bezbarwne, ale szczególnie w formach kulistych miało barwę żółtą lub lekko brązową. Często w szklwie występowały wrostki magnetytu i substancji organicznej.

W analizowanych próbkach dominowały agregaty zbudowane z kilku minerałów o zmiennych kształtach i rozmiarach. Głównym ich składnikiem był prawdopodobnie mullit reprezentowany przez kryształy o pokroju pręcikowym lub igiełkowym. Wielkość tych ziaren wahała się od 0,06 do 0,08 mm. Niektóre z kryształów mullitu miały również postać pojedynczych pręcików.

Hematyt miał postać małych ziaren o ostrych kształtach, przy czym dosyć często występował w formie wrostków w szklwie. Niektóre ziarna hematytu bywają otoczką

dla magnetytu, tworząc czerwono-brunatne obwódki, które świadczą o utlenieniu magnetytu. Wielkość ziaren hematytu wahała się w przedziale od 0,005 do 0,035 mm.

Nie prowadzono szczegółowej identyfikacji spineli z uwagi na niewielkie ich znaczenie w procesie syntezy zeolitów.

Znaczny udział w składzie badanych odpadów miały także cząstki nieprzealonego węgla o różnych formach morfologicznych. Najczęściej spotykaną formą były ziarenka o wielkości od 0,03 do 0,12 mm. Ponadto, nieprzealony węgiel miał postać silnie postrzępionych ziaren.

Skład chemiczny próbki przedstawiono w tablicy 1. Wynika z niej, że dominującymi składnikami chemicznymi były SiO_2 i Al_2O_3 , stanowiące razem ponad 60%. Ich duża zawartość, a szczególnie stosunek Si/Al korzystnie wpływała na proces zeolityzacji. Zawartość Fe_2O_3 wynosiła około 19% wag., CaO i MgO były obecne w nieco mniejszych ilościach od wymienionych wcześniej składników chemicznych. Pozostałe oznaczone zawartości składników nie przekraczały 1% wag. Zwraca również uwagę znaczny udział strat prażenia, wynoszący ponad 3% wag. Mogło to być spowodowane obecnością w próbce składników mineralnych zawierających wodę.

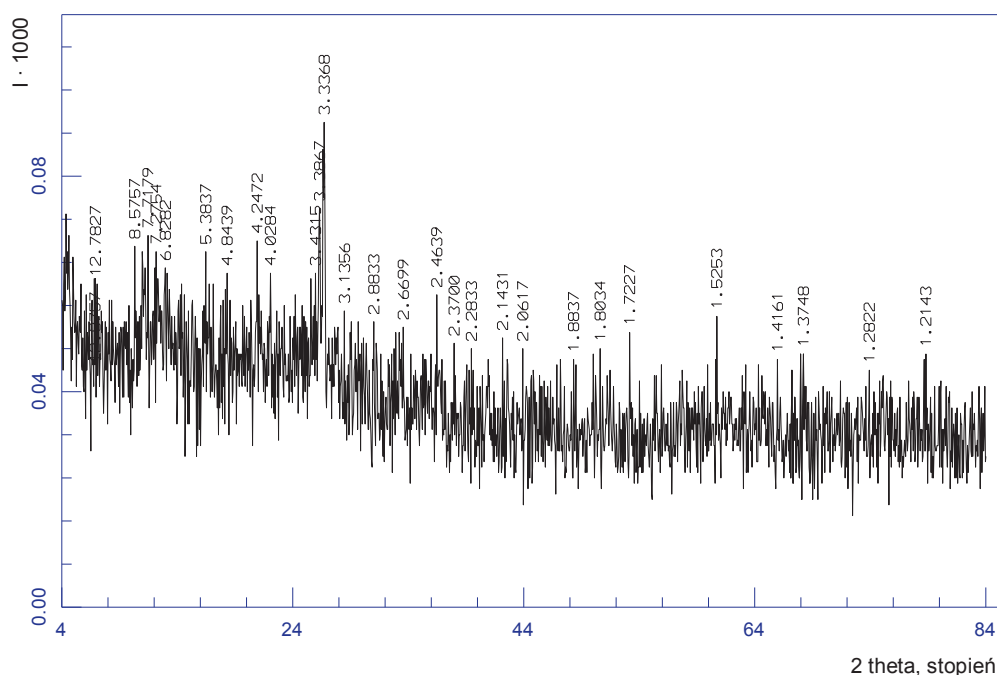
Tablica 1. Skład chemiczny odpadów ze składowiska Elektrowni Łaziska

Składnik chemiczny	Zawartość % wag.
SiO_2	48,37
Al_2O_3	18,87
Fe_2O_3	18,80
CaO	4,82
MgO	3,57
Na_2O	0,11
K_2O	0,16
H_2O	0,23
$S_{\text{całk.}}$	0,18
Si/Al. (udz. drob.)	4,35
Straty prażenia	3,17
Suma	98,28

Podsumowując należy stwierdzić, że skład chemiczny badanego odpadu, w szczególności stosunek Si/Al, wynoszący 4,35, wskazywał na możliwość zastosowania go do syntezy zeolitów.

Badania rentgenograficzne posłużyły do identyfikacji składu fazowego popiołów i żużli (rys. 2). Na podstawie dyfraktogramu stwierdzono obecność takich minerałów jak:

- kwarc – refleksy: 4,25; 4,45; 2,28; 1,80; 1,41; 1,28 Å;
- mullit – refleksy: 5,39; 2,88; 2,29; 1,88; 1,52; Å.



Rys. 2. Dyfraktogram próbki odpadu; przedstawione wartości odpowiadają wartościom odległości międzyplaszczynowej dla określonych minerałów w Å

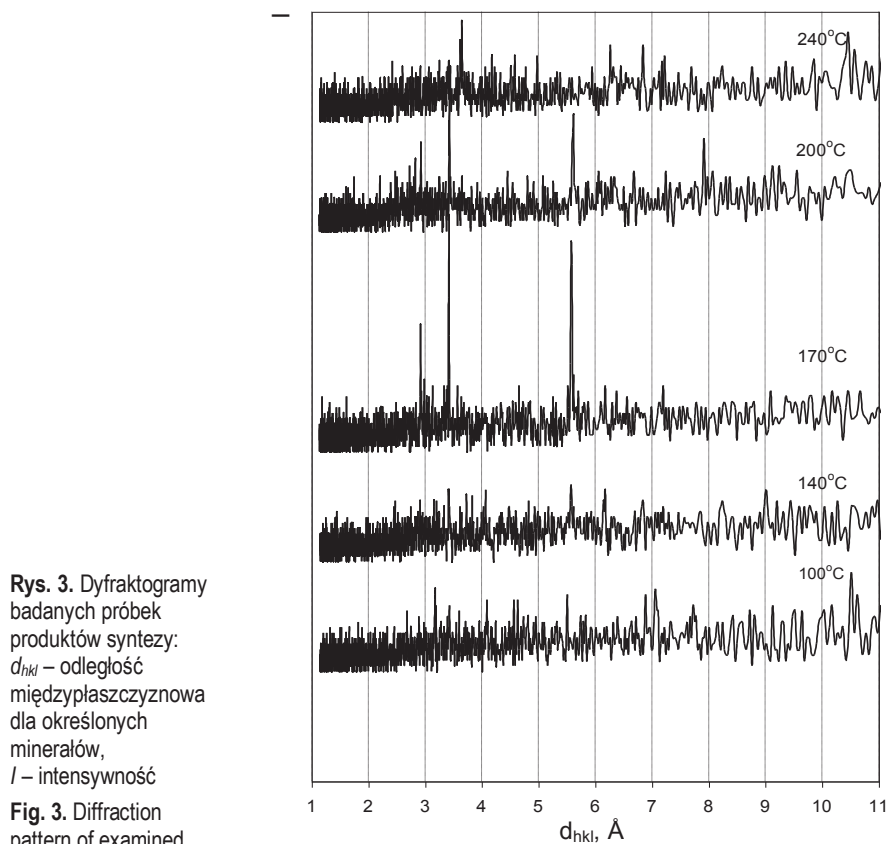
Fig. 2. Diffraction pattern of waste sample; the presented values correspond to interplanar distance values for the specified minerals (Å)

3. WYNIKI BADAŃ PRODUKTÓW SYNTEZY ZEOLITÓW

Syntezę zeolitów prowadzono na próbce surowej, niezmielonej. Z uwagi na trudność w identyfikacji mikroskopowej powstałych zeolitów wykonano badania rentgenostrukturalne, których wyniki przedstawiono na rysunku 3 oraz w tabelicy 2.

W obrazie mikroskopowym, niezależnie od temperatury prowadzenia syntezy widoczne były pojedyncze słupki lub skupienia zeolitu typu NaP1. Zeolit ten był bezbarwny, charakteryzował się niskim współczynnikiem załamania światła (relief ujemny), wykazywał łupliwość zgodną z wydłużeniem kryształów oraz niskimi barwami interferencyjnymi I rzędu.

Ponadto, obecny był analcym-zeolit występujący w formie idiomorficznych kryształów, tworzących pojedyncze ziarna lub w skupiskach. Jego cechy optyczne były bardzo typowe: był bezbarwny, charakteryzował się ujemnym reliefem, nie miał widocznej łupliwości i był optycznie izotropowy. Należy jednak podkreślić, że identyfikacja analcymu nie była jednoznaczna, ponieważ jego własności optyczne są niemal identyczne jak sodalitu o wzorze chemicznym $\text{Na}_8(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, minerału należącego do grupy sodalitu. Jednoznaczną identyfikację przeprowadzono na podstawie badań rentgenostrukturalnych.



Rys. 3. Dyfraktogramy badanych próbek produktów syntezy: d_{hkl} – odległość międzyplaszczynowa dla określonych minerałów, I – intensywność

Fig. 3. Diffraction pattern of examined samples of products of synthesis: d_{hkl} – interplanar distance for the specified minerals, I – intensity

Tablica 2. Podstawowe linie dyfrakcyjne zidentyfikowanych zeolitów w produktach syntezy, w Å

Temperatura syntezy									
100°C		140°C		170°C		200°C		240°C	
d_{hkl}	zeolit	d_{hkl}	zeolit	d_{hkl}	zeolit	d_{hkl}	zeolit	d_{hkl}	zeolit
7,73	G	6,84	G	6,72	A	7,92	A	6,45	Ns,S
7,06	N	5,57	A	6,30	S	6,68	A	6,27	S
6,86	G	4,82	A	6,18	A	6,28	S	5,59	A
4,10	G,N	4,07	G,N	5,57	A	5,62	A	5,32	Ns
3,60	S	3,72	A	3,57	S	4,45	S	5,21	Ns
3,43	A	3,63	S	3,43	A	3,81	A	4,58	Ns
3,28	G	3,42	A	3,19	N	3,65	S	4,06	Ns
3,19	N	3,19	G	3,14	S	3,43	A	3,73	Ns
2,98	G	2,91	A,N	2,99	A	3,26	A	3,62	S
2,89	N			2,92	A,N	2,93	A	3,43	A
2,68	G					2,83	S	3,11	S
								3,07	Ns
								2,92	A
								2,77	Ns,S

Objaśnienia: d_{hkl} – odległość międzypłaszczyznowa dla określonych minerałów, N – zeolit typu NaP1, A – analcym, S – sodalit, G – gmelinit, Ns – nosean.

Obserwacje mikroskopowe wykazały, że wzrost temperatury syntezy powodował powiększanie się kryształów zeolitów. W temperaturze 100°C, zeolit typu NaP1 osiągał rozmiary do 0,007 mm, a wraz z temperaturą następował wzrost jego rozmiarów nawet do 0,200 mm (w temperaturze 200°C sporadycznie do 1 mm). W temperaturze 240°C jego kryształy osiągały wielkość 0,200 mm. W przypadku kryształów analcymu i sodalitu wyraźne kryształy obserwowano dopiero w temperaturze 140°C i osiągały one 0,003 mm. Wraz ze wzrostem temperatury wzrastały rozmiary analcymu nawet do 0,060 mm w temperaturze 240°C. Należy również zaznaczyć, że zeolit typu NaP1 oraz analcym występowały w produktach syntezy w różnych proporcjach, zależnie od temperatury, co wynika z intensywności podstawowych ich refleksów na dyfraktogramach. Wydaje się, że krystalizacja analcymu oraz sodalitu w wyższych temperaturach przebiegała kosztem zeolitu typu NaP1. Wskazywały na to obserwacje mikroskopowe, bowiem duże pręciki zeolitu typu NaP1 były zastępowane analcymem lub sodalitem.

Z dyfraktogramów wynika jednoznacznie, że optymalną temperaturą dla krystalizacji zeolitu – NaP1 $\text{Na}_6(\text{Si}_{10} \text{Al}_6 \text{O}_{32}) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ jest temperatura 100 i 170°C, bowiem przy takiej temperaturze obserwowano najwyższe intensywności podstawowych refleksów. Pojawiały się one również na innych dyfraktogramach, ale ich intensywności były mniejsze. W przypadku analcymu – $\text{Na}_{16}(\text{Si}_{32} \text{Al}_{16} \text{O}_{96}) \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ najwyższe intensywności refleksów, wskazujące na jego największy udział, występowały na dyfraktogramie produktów syntezy pochodzących z zakresu temperatur od 140 do 200°C. Refleksy te pojawiały się również na innych dyfraktogramach, ale o mniejszej intensywności.

Dodatkowo na niektórych dyfraktogramach (tabl. 2) zidentyfikowano charakterystyczne refleksy należące do zeolitu – gmelinit $(\text{Na}_2\text{Ca})_4(\text{Si}_{16} \text{Al}_8 \text{O}_{48}) \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ (temperatura 100, 140°C) i noseanu $\text{Na}_8(\text{Si}_6 \text{Al}_6 \text{O}_{24})(\text{SO}_4)$ minerału należącego do grupy sodalitu $\text{Na}_8(\text{Si}_6 \text{Al}_6 \text{O}_{24})\text{Cl}_2$ (temperatura 240°C). Ich identyfikacja mikroskopowa była utrudniona, należy przypuszczać, że wchodzi w skład agregatów z zeolitem typu NaP1 (Nowak, Majchrzak 2001; Romanowski 1990).

Obecność poszczególnych minerałów z grupy zeolitów oraz minerałów z grupy sodalitu w produktach syntezy w zależności od temperatury przedstawiono w tablicy 3.

Tablica 3. Skład jakościowy produktów syntezy

Składnik		Temperatura, °C				
		100	140	170	200	240
Grupa zeolitów	NaP1	■	■	■	□	□
	Analcym	śl.	■	■	■	śl.
	Gmelinit	■	■	□	□	□
Grupa sodalitu	Sodalit	□	śl.	■	■	■
	Nosean	□	□	□	□	■

Objaśnienia:

■ – składnik występujący w produktach syntezy,

- – składnik nie występuje w produktach syntezy,
- śl. – składnik występuje w produktach syntezy w śladowych ilościach.

WNIOSKI

Przeprowadzone badania pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Składnikami mineralnymi badanych odpadów są: kwarc, szkliwo, mullit, hematyt, magnetyt i inne spinele. Zawierają one także nieprzealone paliwo w postaci ziaren węgla.
2. Skład chemiczny odpadów wskazuje, że można syntetyzować z niego zeolity, szczególnie w przypadku, gdy stosunek Si do Al wynosi 4,35.
3. W wyniku przeprowadzenia próby syntezy zeolitów (w ściśle określonych warunkach) z odpadów paleniskowych pochodzących ze składowiska Elektrowni Łaziska, stwierdzono, że istnieje możliwość wytworzenia zeolitów typu NaP1, analcymu oraz gmelinitu.
4. W produktach syntezy, oprócz zeolitów, krystalizują minerały z grupy sodalitu, a mianowicie sodalit i nosean.
5. Krystalizacja minerałów z grupy zeolitów, jak również minerałów z grupy sodalitu uzależniona jest od temperatury syntezy, co wpływa również na rozmiary tworzących się kryształów, jak i ich wzajemne relacje ilościowe.

Literatura

1. Adamczyk. Z., Białecka. B. (2003a): *Sposób otrzymywania zeolitów z popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgla kamiennych w kotłach pyłowych*. Zgłoszenie patentowe.
2. Adamczyk. Z., Białecka. B. (2003b): *Możliwość syntezy zeolitów z popiołów elektrowni Żerań*. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, s. Górnictwo, z. 256.
3. Nowak. W., Majchrzak. I. (2001): *Zeolity syntetyczne z popiołów lotnych przyszłościowym materiałem adsorpcyjnym*. III Konferencja naukowa: Dostosowanie energetyki do standardów europejskich w zakresie techniki i ekologii. Politechnika Częstochowska.
4. Romanowski. W. (1990): *Zeolity syntetyczne i ich zastosowanie w katalizie*. Praca zbiorowa. Katowice, Wydaw. „Śląsk”.

Recenzent: doc. dr hab. inż. Krzysztof Stańczyk