

Zdzisław Adamczyk, Barbara Białecka, Aleksandra Pasewicz

HYDROTHERMALNA SYNTEZA ANALCYMU Z POPIOŁÓW ELEKTROWNI „HALEMBA”

Streszczenie

Na podstawie badań popiołu pochodzącego z Elektrowni „Halemba” stwierdzono, że jednym ze sposobów jego utylizacji może być uzyskiwanie zeolitów, a głównie jednego przedstawiciela z tej grupy minerałów – analcymu. Hydrotermalna synteza wymaga aktywacji popiołu roztworem NaOH. Syntezę taką wykonano w temperaturze 170°C. Popioły lotne aktywowano roztworem 3,6% Na₂O w czasie 6 godzin. Uzyskano produkt zawierający analcym. Aktywacja chemiczna popiołu roztworem NaCl o stężeniu 3,6% w przeliczeniu na Na₂O nie dała zadowalających efektów.

Hydrothermal synthesis of analcime from ash fly of “Halemba” Power Station

Abstract

It is ascertained on base of carried research of ash fly from “Halemba” Power Station, that zeolite production can be alternative direction of its utilization, but mainly representative as analcime. This synthesis requires chemical activation of ash solution NaOH. Zeolite hydrothermal synthesis was conducted at temperature 170°C on the basis of activated with 3,6% Na₂O solution ash fly in 6 hours time reaction. Finally obtain product include analcime. Chemical activation of NaCl solution (3,6% Na₂O) ash fly does not give conversion to zeolite.

WSTĘP

Dobór metody utylizacji odpadów jest uzależniony przede wszystkim od ich pochodzenia. Jednym ze sposobów wykorzystania odpadów mineralnych, do których należą m.in. odpady paleniskowe z elektrowni, jest wytwarzanie z nich zeolitów, co zostało przedstawione w wielu publikacjach (Adamczyk, Białecka 2003, 2005; Adamczyk i in. 2005; Majchrzak-Kuceba, Nowak 2004; Michalik, Wilczyska-Michalik 1998; Querol i in. 1995, 1997; Vucinic i in. 2003; Xiaochun i in. 2004).

Zeolity z odpadów paleniskowych mogą być uzyskiwane w przypadku, kiedy odpad charakteryzuje się odpowiednim składem mineralnym i chemicznym. Zdarza się jednak, że zachodzi konieczność uzupełnienia składu chemicznego odpadu.

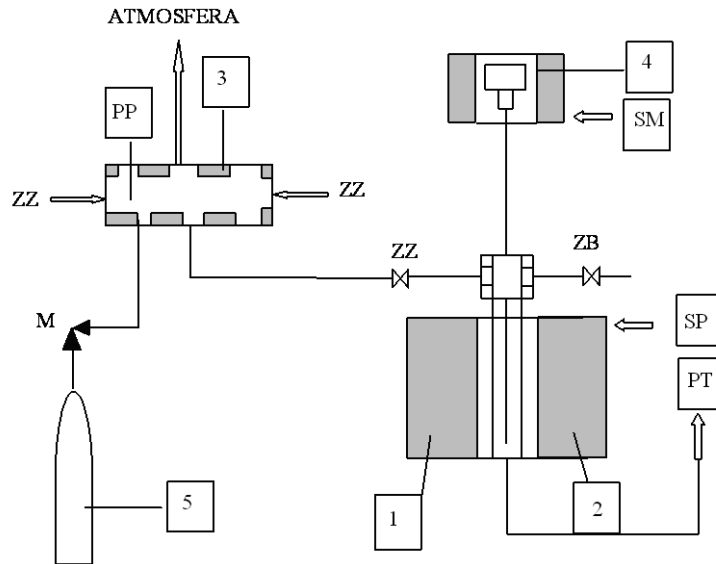
W artykule omówiono próbę hydrotermalnej syntezy zeolitów z odpadów paleniskowych z Elektrowni „Halemba” SA aktywowanych roztworami NaOH i NaCl.

1. OPRÓBOWANIE I METODYKA BADAŃ

Do badań wykorzystano odpad paleniskowy pochodzący z Elektrowni „Halemba” SA; był to popiół (kod 10 01 02) zmieszany z wodą, pobrany ze zbiornika spod elektrofiltra.

Odpad po wysuszeniu analizowano metodami: dyfrakcji rentgenowskiej, mikroskopii optycznej oraz wykonywano standardową analizę chemiczną. Analizę rentgenowską wykonano na dyfraktometrze HZG-4, przy zastosowaniu lampy Cu (napięcie 30 kV, natężenie 16 mA, zakres kąta 2theta 4–64°). Badania mikroskopowe przeprowadzono na mikroskopie polaryzacyjnym AXIOSKOP firmy Zeiss w świetle przechodzącym.

Syntezę przeprowadzono w temperaturze 170°C, w instalacji przedstawionej na rysunku 1; czas reakcji wynosił 6 h. Instalacja składała się z autoklawu (2) wyposażonego w element grzewczy (1) z pomiarem temperatury (PT) na sterowniku pieca (SP) oraz pomiarem ciśnienia w autoklawie (PP) sterowanym stacją przyłączeniową (3), która dodatkowo służyła do kontroli sterownika (SM) mieszadła (4).



Rys. 1. Schemat instalacji z autoklawem (Adamczyk, Białecka 2005): 1 – piec, 2 – autoklaw, 3 – stacja 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. Scheme of installation with autoclave (Adamczyk, Białecka 2005): 1 – furnace, 2 – autoclave, 3 – switching station, 4 – mixer drive, 5 – large bottle, SM – mixer controller, SP – furnace controller, ZZ – cut-off valve, ZB – safety-valve, PT – temperature measurement, PP – pressure measurement

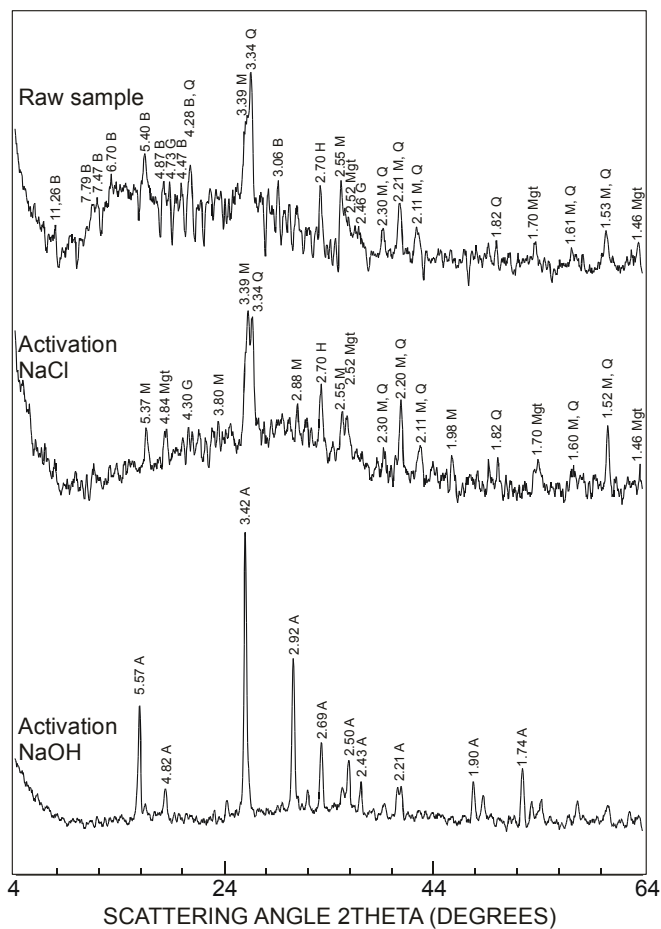
Instalacja była również wyposażona w układ chłodzenia wodnego (chłodzenie mieszadła) z zaworami bezpieczeństwa (ZZ i ZB) do ograniczenia gwałtownego wzrostu ciśnienia w autoklawie. Dodatkowym wyposażeniem instalacji był manometr (M) zamontowany na butli (5) do kontroli ciśnienia całego układu. Według wyników dotychczasowych doświadczeń, były to optymalne warunki syntezy zeolitów z popiołów uzyskiwanych w polskich elektrowniach opalanych węglem kamiennym (Adamczyk, Białecka 2005).

Popiół aktywowano roztworem NaOH i roztworem NaCl, uzyskując stężenie Na_2O – 3,6% w roztworze. Identyfikację produktów po syntezie wykonano metodą dyfrakcji rentgenowskiej i przy użyciu mikroskopu.

2. WYNIKI BADAŃ

Zastosowany w badaniach popiół (próbka PE) miał barwę jasnoszarą miejscami popielatą. Charakteryzował się luźną teksturą, w obecności wody tworzył konglomeraty o wielkości do 45 mm, które łatwo ulegały skruszeniu w palcach. Miał strukturę drobnoziarnistą, średnica ziarn nie przekraczała 0,1 mm wielkości. Z uwagi na takie rozdrobnienie niemożliwa była identyfikacja makroskopowa składników. Popiół zawierał niewielkie ilości nieprzepalonego węgla.

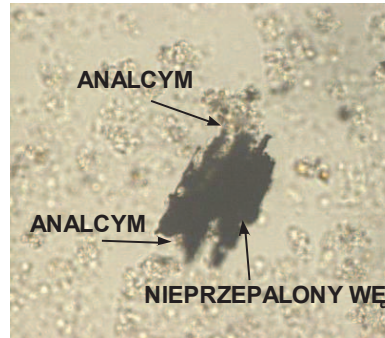
Podczas badań popiołu, w stanie surowym, metodą dyfrakcji rentgenowskiej (rys. 2), stwierdzono obecność mullitu, kwarcu, gipsu, magnetytu, hematytu oraz minerału z grupy SiO_2 – boggsitu ($\text{SiO}_2 \cdot 0,14\text{H}_2\text{O}$), za czym przemawiały charakterystyczne dla tych faz refleksy na dyfraktogramach (Baerlocher i in. 2001; Bayliss i in. 1986).



Rys. 2. Dyfraktogramy rentgenowskie popiołu surowego z Elektrowni „Halemba” oraz produktów po syntezie (aktywacja NaCl i NaOH)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of raw ash from the “Halemba” Power Plant and products after synthesis (NaCl and NaOH activation)

W wyniku obserwacji mikroskopowych w świetle przechodzącym w próbce popiołu rozpoznano składniki mineralne, zidentyfikowane metodą dyfrakcji rentgenowskiej oraz dodatkowo szkliwo. Szkliwo występowało najczęściej w postaci kulistych form lub miało nieregularne kształty. Było ono bezbarwne, żółte lub brunatne, a ziarna wykazywały ujemny relief (rys. 3). Największe rozmiary ziaren osiągały nawet 0,081 mm średnicy. W szkliwie obserwowano niekiedy wrostki magnetytu o średnicy ziaren maksymalnie do 0,032 mm (rys. 4).



Rys. 3. Obraz mikroskopowy popiołu, próbka PE; światło przechodzące, równoległe nikole, powiększenie 400×

Fig. 3. Microscopic picture of ash, sample PE; passing light, parallel nicols, enlargement 400×

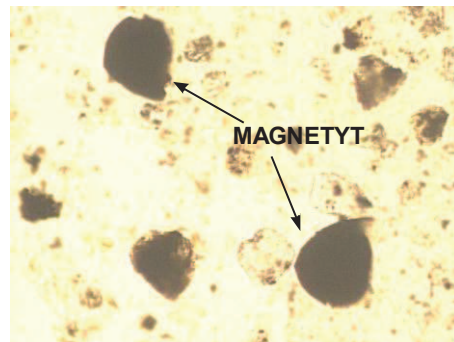


Rys. 4. Obraz mikroskopowy popiołu, próbka PE; światło przechodzące, równoległe nikole, powiększenie 400×

Fig. 4. Microscopic picture of ash, sample PE; passing light, parallel nicols, enlargement 400×

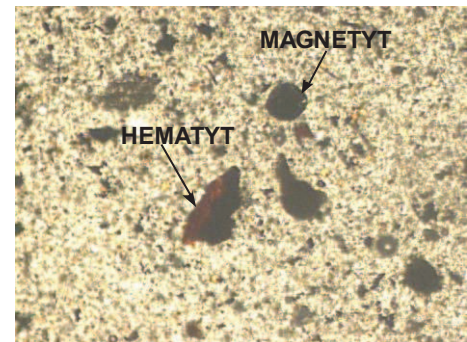
Kwarc trudno było odróżnić od pozostałych składników ze względu na bardzo małe wymiary ziaren, zwłaszcza od najdrobniejszych form szkliwa. Anizotropia w tych najdrobniejszych ziarnach kwarcu była słabo dostrzegalna.

Magnetyt charakteryzował się kulistymi lub nieregularnymi, nieprzezroczystymi ziarnami, które osiągały 0,065 mm średnicy (rys. 3, 5 i 6).



Rys. 5. Obraz mikroskopowy żużla, próbka ŻW; światło przechodzące, równoległe nikole, powiększenie 200×

Fig. 5. Microscopic picture of slag, sample ŻW; passing light, parallel nicols, enlargement 200×



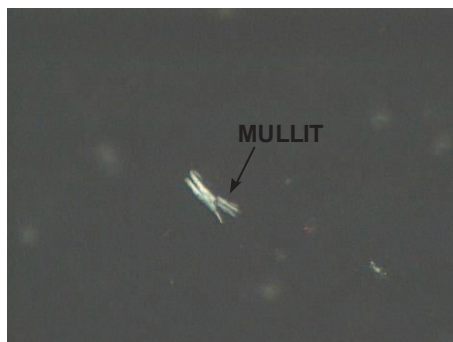
Rys. 6. Obraz mikroskopowy popiołu, próbka PE; światło przechodzące, równoległe nikole, powiększenie 200×

Fig. 6. Microscopic picture of ash, sample PE; passing light, parallel nicols, enlargement 200×

Hematyt występował w dwóch formach. Pierwsza odznaczała się nieregularnym kształtem oraz barwą brunatną i bardzo małymi rozmiarami $< 0,02$ mm, zaś druga tworzyła brunatnoczerwoną obwódkę wokół ziaren magnetytu. Wielkość ziaren osiągała $0,100$ mm średnicy (rys. 6).

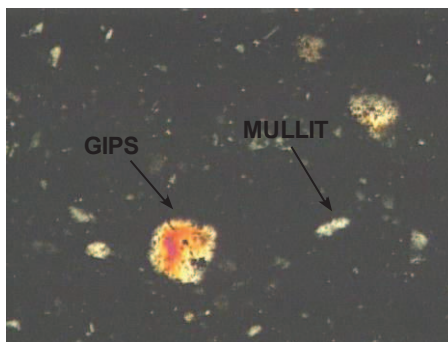
Mullit miał kształt pręcików o wielkości maksymalnej do $0,425$ mm. Występował w postaci pojedynczych słupków lub tworzył agregaty (rys. 7 i 8). Wykazywał barwy interferencyjne I rzędu. Niekiedy w większych kryształach zauważono łupliwość o kierunku równoległym do wydłużenia ziarna.

Gips tworzył kryształy tabliczkowe o kształtach nieregularnych (rys. 9) lub bardziej kulistych (rys. 10) o wymiarach maksymalnie do $0,100$ mm i barwach interferencyjnych I rzędu. Charakteryzował się łupliwością.



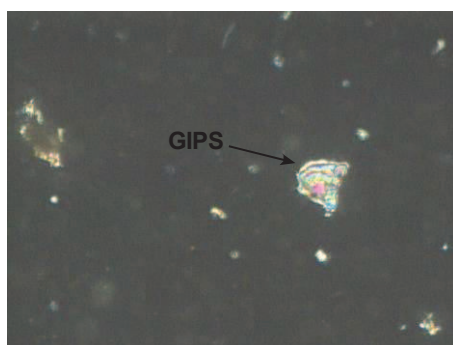
Rys. 7. Obraz mikroskopowy popiołu, próbka PE; światło przechodzące, skrzyżowane nikole, powiększenie $400\times$

Fig. 7. Microscopic picture of ash, sample PE; passing light, crossed nicols, enlargement $400\times$



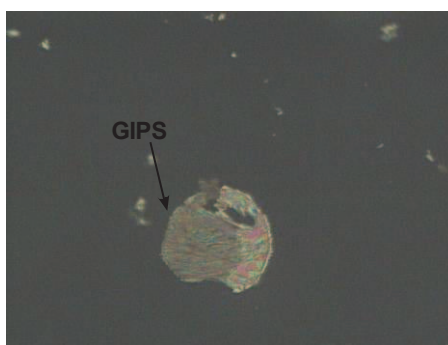
Rys. 8. Obraz mikroskopowy żużla, próbka ŻW; światło przechodzące, skrzyżowane nikole, powiększenie $100\times$

Fig. 8. Microscopic picture of slag, sample ŻW; passing light, crossed nicols, enlargement $100\times$



Rys. 9. Obraz mikroskopowy popiołu, próbka PE; światło przechodzące, skrzyżowane nikole, powiększenie $400\times$

Fig. 9. Microscopic picture of ash, sample PE; passing light, crossed nicols, enlargement $400\times$



Rys. 10. Obraz mikroskopowy popioło-żużla, próbka PŻS; światło przechodzące, skrzyżowane nikole, powiększenie $200\times$

Fig. 10. Microscopic picture of ash-slag, sample PŻS, passing light, crossed nicols, enlargement $200\times$

W popiele zauważono również obecność dużej ilości nieprzepalonego węgla, który przybierał nieregularne, strzępiaste kształty i był nieprzezroczysty (rys. 4).

Skład chemiczny badanej próbki przedstawiono w tablicy 1. Popiół wykazuje korzystny stosunek Si/Al, bliski 1, dla syntezy zeolitów.

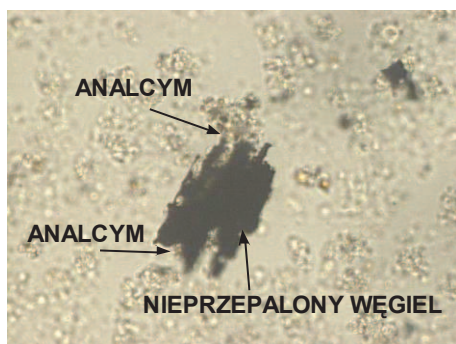
Tablica 1. Skład chemiczny popiołu z Elektrowni „Halemba”

Składnik chemiczny	Zawartość, % wt
SiO ₂	43,30
Al ₂ O ₃	42,28
Fe ₂ O ₃	4,53
MgO	2,25
CaO	4,66
Na ₂ O	0,20
K ₂ O	0,31
S całk.	0,13
Straty prażenia	2,29
Suma	99,93

Na podstawie dyfraktogramów produktów uzyskanych w procesie syntezy popiołu w temperaturze 170°C stwierdzono, że w popiele aktywowanym NaOH wykrył się analcym Na[AlSi₂O₆]·H₂O, o charakterystycznych na dyfraktogramie następujących refleksach (w nawiasach podano intensywność): 5,57(5); 4,82(1); 3,42(10); 2,92(6); 2,69(3); 2,50(2); 2,22(1); 2,20(1); 1,9009(1); 1,7414(2) Å. Charakteryzował się on prawidłową formą kryształów o średnicy do 0,15 mm. Był bezbarwny, o reliefie ujemnym i izotropowy. Zrosty jego kryształów układały się w postaci sznureczkowej (rys. 11). Najdrobniejsze kryształy narastały na ziarnach szkliwa, niezależnie od wyróżnionych w popiele (materiale wyjściowym do syntezy) form tego składnika. Mogło to wskazywać, że głównym składnikiem mineralnym, z którego krystalizował analcym, było szkliwo. Ponadto, najdrobniejsze kryształy analcymu krystalizowały również na strzępiastych formach ziaren nieprzepalonego węgla (rys. 12). Najczęściej ich nagromadzenie występowało w wolnych strzępiastych przestrzeniach. Najprawdopodobniej powodem narastania w tych miejscach zeolitu były dobre warunki dla jego krystalizacji.

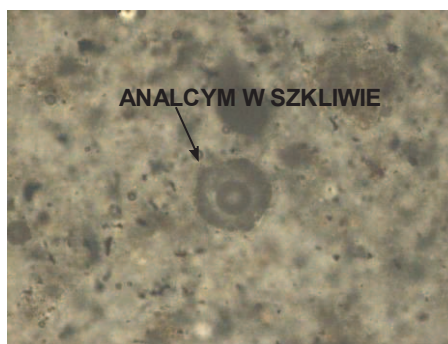
W produktach syntezy w których krystalizował analcym obecne było szkliwo barwy brunatnej (rys. 13). Wskazuje to jednoznacznie, że ten typ szkliwa najprawdopodobniej nie brał udziału w procesie syntezy zeolitów lub był w nim słabo zaangażowany. Znaczne zmniejszenie udziału pozostałych typów szkliwa w produktach po syntezie w porównaniu z próbką wyjściową wskazuje, że są one głównymi składnikami, z których krystalizowały zeolity.

W wyniku aktywacji popiołu roztworem NaCl, w produktach syntezy nie uzyskano minerałów z grupy zeolitów. Skład mineralny produktów po syntezie był zbliżony do składu próbki materiału wyjściowego (rys. 14).



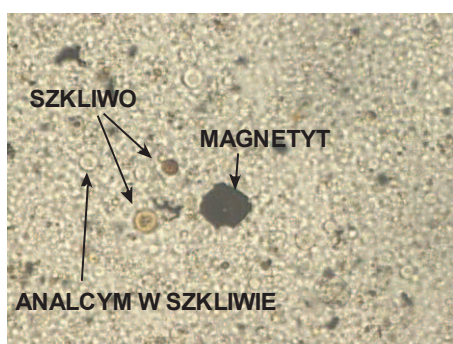
Rys. 11. Obraz mikroskopowy popiołu po syntezy z NaOH; światło przechodzące, równoległe nikole, powiększenie 400×

Fig. 11. Microscopic picture of ash after synthesis with NaOH; passing light, parallel nicols, enlargement 400×



Rys. 12. Obraz mikroskopowy popiołu po syntezy z NaOH; światło przechodzące, równoległe nikole, powiększenie 400×

Fig. 12. Microscopic picture of ash after synthesis with NaOH; passing light, parallel nicols, enlargement 400×



Rys. 13. Obraz mikroskopowy popiołu po syntezy z NaOH; światło przechodzące, równoległe nikole, powiększenie 400×

Fig. 13. Microscopic picture of ash after synthesis with NaOH; passing light, parallel nicols, enlargement 400×



Rys. 14. Obraz mikroskopowy popiołu po syntezy z NaCl; światło przechodzące, skrzyżowane nikole, powiększenie 200×

Fig. 14. Microscopic picture of ash after synthesis with NaCl; passing light, crossed nicols, enlargement 200×

4. WNIOSKI

Na podstawie badań aktywacji popiołu pochodzącego z Elektrowni „Halemba” sformułowano następujące wnioski:

1. W wyniku syntezy przy użyciu roztworu NaOH o stężeniu 3,6%, w przeliczeniu na Na_2O , uzyskano produkt zawierający analcym.
2. Aktywacja chemiczna popiołu roztworem NaCl o stężeniu 3,6%, w przeliczeniu na Na_2O , nie doprowadziła do krystalizacji zeolitów.

Podsumowując, stwierdzono, że jednym ze sposobów utylizacji popiołu z Elektrowni „Halemba” może być produkcja zeolitów, a głównie jednego przedstawiciela z tej grupy minerałów – analcymu. Synteza ta wymaga aktywacji chemicznej popiołu roztworem NaOH.

Literatura

1. Adamczyk Z., Białecka B. (2003): *Możliwość syntezy zeolitów z popiołów z EC Żerań*. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Seria Górnictwo z. 256, s. 15–21.
2. Adamczyk Z., Białecka B. (2005): *Hydrothermal Synthesis of Zeolites from Polish Coal Fly Ash*. Polish Journal of Environmental Studies Vol. 14, No 6, s. 713–719.
3. Adamczyk Z., Białecka B., Halski M. (2005): *Hydrotermalna synteza zeolitów z odpadów paleniskowych Elektrowni Łaziska*. Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko nr 1, s. 49–56.
4. Baerlocher Ch., Meier W.M., Olson D.H. (2001): *Atlas of Zeolites, Framework Types*.
5. Bayliss P., Erd D.C., Mrose M.E., Sobina A.P., Smith D.K. (1986): *Mineral Powder Diffraction File*. Search Manual International.
6. Majchrzak-Kuceba I., Nowak W. (2004): *Application of model-free kinetics to the study of dehydration of fly ash-based zeolite*. Thermochemica Acta Vol. 413, s. 23–29.
7. Michalik M., Wilczyska-Michalik W. (1998): *Synteza zeolitów z popiołów lotnych wytwarzanych w elektrowni jako próba rozszerzenia możliwości utylizacji odpadów*. Przegląd Geologiczny Vol. 46, nr 5.
8. Querol X., Plana F., Alastuey A., Lopez-Soler A. (1997): *Synthesis of Na-zeolites from fly ash*. Institute of Earth Sciences Vol. 76, No 8, s. 793–799.
9. Querol X., Plana F., Alastuey A., Fernandez-Turiel Jose L., Lopez-Soler A. (1995): *Synthesis of zeolites by alkaline activation of ferro-aluminous fly ash*. Fuel, Vol. 74, No 8.
10. Vucinic D., Mijanowic I., Rosic A., Łazić P. (2003): *Effect of Na₂O/SiO₂ mole ratio on the crystal type of zeolite synthesized from coal fly ash*. J. Serb. Chem. Soc. Vol. 68(6), s. 471–478.
11. Xiaochun X., Yun B., Chunshan S., Weishen Y., Jie L., Liwu L. (2004): *Microwave-assisted hydrothermal synthesis of hydroxy-sodalite zeolite membrane*. Microporous and Mesoporous Materials Vol. 75, s. 173–181.

Recenzent: prof. dr hab. inż. Jacek M. Łączny