PARAMETRY CHARAKTERYZUJĄCE POPIOŁY LOTNE, ISTOTNE W KONTEKŚCIE ICH PROEKOLOGICZNEGO WYKORZYSTANIA

Paweł Rybowicz[1], Artur Łagosz[2], Łukasz Uruski[3], Andrzej Adamski[1]

[1] *Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Kraków*
e-mail: adamski@chemia.uj.edu.pl
[2] *Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Kraków*
[3] *PGE Energia Cieplna S.A., R&D, Kraków*

STRESZCZENIE

W szeroko rozumianych procesach zrównoważonych, ze szczególnym uwzględnieniem gospodarki obiegu zamkniętego, bardzo istotną rolę odgrywają technologie, które umożliwiają powtórne wykorzystanie surowców odpadowych. Do tego rodzaju materiałów zaliczyć można popioły lotne, stanowiące uboczne produkty procesów spalania, generowane głównie przez wielkoskalowy przemysł energetyczny. Powtórne wykorzystanie takich materiałów jest możliwe jedynie po dokonaniu wnikliwej oceny ich właściwości fizykochemicznych, determinujących zarówno właściwości mechaniczne, jak i cechy funkcjonalne docelowych produktów, w technologii produkcji których wykorzystano materiały odpadowe. W niniejszej pracy omówione zostaną kluczowe parametry popiołów lotnych, pochodzących z sektora energetycznego, szczególnie istotne przy ich kwalifikacji do proekologicznego wykorzystania zarówno, w dominującym obecnie, obszarze materiałów budowlanych, jak również w nowych sferach aplikacyjnych, takich, jak: synteza zeolitów i materiałów dla procesów katalitycznych, produkcja farb i powłok izolacyjnych czy też zaawansowane technologie dla ochrony środowiska. W szczególności zaprezentowana zostanie kierunkowa charakterystyka popiołów lotnych z sektora energetycznego w oparciu o wyniki badań XRF, XRD, RS, SEM, BET oraz DRIFT.

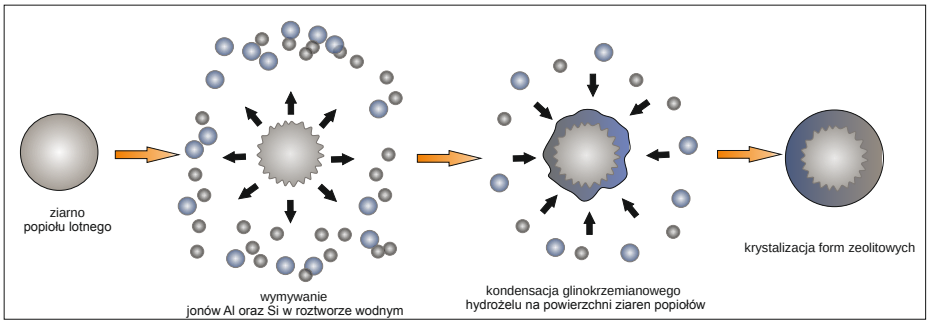
1. WPROWADZENIE

Obecnie głównym sektorem wykorzystującym popioły lotne jest przemysł materiałów budowlanych. Takie wykorzystanie popiołów wpisuje się w koncepcję zrównoważonego rozwoju oraz gospodarki obiegu zamkniętego i pozwala zmniejszyć konieczność składowania popiołów, ogranicza wydobycie surowców naturalnych oraz emisję dwutlenku węgla, np. poprzez możliwość częściowego zastąpienia popiołem lotnym klinkieru portlandzkiego, wymagającego intensywnej obróbki termicznej, której towarzyszy znaczna emisja CO_2. Poszukiwanie nowych zastosowań pozwala opracowywać coraz bardziej zaawansowane sposoby wykorzystania popiołów do syntezy materiałów o interesujących właściwościach i szerokim spektrum aplikacyjnym. Przykładem takiego działania może być np. synteza zeolitów czy adsorbentów. Wiele z nowych ścieżek zagospodarowania popiołów lotnych może poszerzać proekologiczny aspekt ich utylizacji. Modyfikacja popiołów lotnych lub synteza nowych materiałów z popiołami jako surowcami wyjściowymi może nie tylko zmniejszyć niekorzystny wpływ na środowisko samych popiołów, ale również przyczynić się do ograniczenia negatywnego wpływu powiązanych z nimi zanieczyszczeń wody czy powietrza. W niniejszym artykule podjęto próbę analizy parametrów popiołów lotnych pod kątem ich potencjalnych zastosowań. Starano się przy tym wyodrębnić parametry kluczowe, determinujące dany rodzaj preferowanych zastosowań. Popioły lotne są materiałem dość zróżnicowanym zarówno pod względem składu chemicznego, składu fazowego, właściwości strukturalnych, tekstualnych oraz cech funkcjonalnych. Potwierdzone różnice we właściwościach popiołów wynikają głównie ze zróżnicowania parametrów spalanego węgla oraz warunków i technologii jego spalania. Zróżnicowanie to powinno wymuszać każdorazowo szczegółową analizę parametrów popiołów lotnych, w celu doboru najefektywniejszej metody ich wykorzystania. Najbardziej obiecujące sposoby zagospodarowania popiołów omówiono w dalszej części artykułu.

Synteza zeolitów

W ostatnich latach synteza zeolitów zyskuje na znaczeniu jako jeden z efektywnych i bardzo interesujących sposobów wykorzystania popiołów lotnych, wykazujących skład chemiczny zbliżony do materiałów pochodzenia wulkanicznego, będących naturalnym surowcem do syntezy zeolitów – mikroporowatych uwodnionych glinokrzemianów [1]. Ich proces syntezy najczęściej prowadzony jest w warunkach hydrotermalnych w środowisku alkalicznym. Najczęściej stanowi on trójetapową sekwencję (Rys. 1.), podczas której w warunkach wysokiego pH dochodzi do wymywania jonów glinu oraz krzemu z powierzchni ziaren popiołów. W kolejnym etapie następuje kondensacja materiału glinokrzemianowego na powierzchni ziaren popiołów, prowadząca do uzyskania formy hydrożelowej. Ostatnim etapem jest krystalizacja struktur zeolitowych na powierzchni popiołów lotnych. W efekcie powstaje ziarno składające się z zeolitowej otoczki oraz rdzenia, stanowiącego nieprzereagowaną część pierwotnego ziarna popiołu. Jednak fazy krystaliczne zawarte w popiołach, takie jak kwarc i mulit, są uznawane za trudnorozpuszczalne. Niekiedy synteza zeolitów nie przebiega zatem wydajnie,

a rezultatem procesu są materiały kompozytowe typu core-shell, złożone z zeolitów oraz faz pierwotnych, pochodzących z nieprzetworzonych popiołów. Szybkość rozpuszczania faz występujących w popiołach spada w szeregu: faza szklista > kwarc > mulit. W związku z tym możliwe jest uzyskanie różnych efektów syntezy z popiołów o zbliżonym stosunku molowym Si/Al, ale wykazujących różnice w fazowym składzie mineralnym przy zachowaniu tych samych warunków syntezy. Wynika to również ze zróżnicowanego składu szklistej matrycy, na której zachodzą procesy zarodkowania [1,2] I tak, przykładowo, końcowa zawartość zeolitów litowych, typu ABW, wzrasta w produktach syntezy kosztem zawartości kwarcu oraz mulitu wraz ze wzrostem zawartości alkaliów w roztworze macierzystym. Ostatnio konwencjonalne metody otrzymywania zeolitów z popiołów wspomagane są np. poprzez użycie mikrofal lub ultradźwięków. Powodują one wzrost szybkości wymywania, nukleacji oraz kondensacji struktur glinokrzemianów [3-5]. Opracowano również proces dwufazowy, polegający na początkowej ekstrakcji krzemu z popiołu lotnego, po którym następowała optymalizacja stosunku molowego Si/Al, poprzez dodawanie prekursora glinu. Metoda ta pozwala znacznie poprawić proces zeolityzacji, co skutkuje uzyskaniem produktów finalnych o wysokiej czystości. Uzyskane z popiołów zeolity mogą zostać wykorzystane np. do oczyszczanie wód z metali ciężkich oraz gazów z lotnych związków organicznych. Kluczowymi parametrami pozwalającymi zakwalifikować popioły, jako surowiec do syntezy zeolitów są zatem: skład chemiczny, w szczególności stosunek zawartości Si/Al, udział faz krystalicznych – trudniej rozpuszczalnych niż amorficzna faza szklista. Zeolity syntezowane z popiołów lotnych testowano dotychczas jako katalizatory do produkcji paliw, np. biodesla, jako nawozy o przedłużonym uwalnianiu, a także jako absorbenty do pochłaniania CO_2 [4]. W tym ostatnim przypadku wyniki badań wskazują na wysoką skuteczność materiałów otrzymywanych z użyciem popiołów, przewyższającą komercyjnie dostępne zeolity.



Rys. 1. *Trzyetapowy proces syntezy zeolitów z popiołów lotnych (na podstawie [3])*

Popioły jako materiał do syntezy katalizatorów

Tlenki metali, takie jak Al_2O_3, SiO_2, TiO_2 czy MgO są szeroko stosowane jako nośniki katalityczne. Pożądanymi cechami nośników są wysoka powierzchnia właściwa, stabilność termiczna i dobry kontakt z fazą naniesioną. Popioły lotne o wysokiej zawartości składników mineralnych, przede wszystkim Al_2O_3 oraz SiO_2, które w trakcie powstawania popiołów poddawane były działaniu wysokiej temperatury, mają odpowiedni skład i stanowią bardzo stabilny termicznie materiał, który stosowany jako nośnik nie wymaga powtórnej kalcynacji. Dodatkowo, cechy teksturalne, takie jak: stosunkowo wysoka powierzchnia właściwa, sferyczny kształt ziaren oraz niska gęstość determinują możliwość wykorzystania popiołów lotnych jako nośników katalitycznych [3]. Ze względu na wysokie powinowactwo chemiczne popioły najczęściej stosuje się jako nośniki dla faz aktywnych zawierających TiO_2 lub CaO [3]. I tak, przykładowo, układy katalityczne, zawierające CaO jako fazę aktywną, naniesioną na popiół lotny, zostały wykorzystane w reakcji kondensacji Knoevenagela do syntezy cyjanocynamonianu etylu z cyjanooctanu etylu i aldehydu benzoesowego [3,4]. W innych badaniach wykorzystano podobny układ w procesie transestryfikacji oleju sojowego [3,4]. Wykazał on wysoką (97%-ową) wydajność katalityczną w konwersji oleju do biodiesla. Prowadzono również badania nad selektywną katalityczną redukcją (SCR) NO amoniakiem za pomocą układu złożonego z metali przejściowych (Cu, Fe, Ni oraz V) osadzonych na nośnikach z popiołu lotnego [5]. Uzyskane wyniki potwierdziły skuteczność takiego rozwiązania w odniesieniu do odazotowania gazów spalinowych emitowanych w wyniku spalania paliw. Popioły z wprowadzonymi jonami srebra wykazały dobrą aktywność katalityczną w usuwaniu H_2S oraz SO_2 z gazów odlotowych, natomiast pokrycie popiołów warstwa TiO_2 pozwoliło na fotokatalityczne usuwanie NO [5].

Popioły lotne w technologiach ochrony środowiska

Ze względu na obecność wapnia, sodu, potasu czy magnezu większość popiołów lotnych wykazuje własności alkaliczne. Ich powierzchnia pozostaje jednocześnie ujemnie naładowana przy wysokim pH na skutek abstrakcji jonów H^+ z grup Si-OH stabilizowanych obecnych na powierzchni ziaren popiołów przez jony OH^- w fazie ciekłej, w ten sposób na powierzchni tworzą się grupy SiO^-. W związku z tym, można oczekiwać, że stanowiące częste zanieczyszczenia wód różne kationy metali mogą być usuwane poprzez elektrostatyczną adsorpcję na powierzchni popiołów lub wytrącanie w ich obecności. Dodatkowo, z uwagi na dobrze rozwiniętą powierzchnię właściwą, obecność niespalonego węgla poprawia zdolność adsorpcyjną popiołów. I tak, wykazano potencjalną skuteczność popiołów w usuwaniu jonów Cu^{2+} ze ścieków przemysłowych [4,7]. Popioły wykazały również skuteczność oczyszczania wody z takich jonów metali ciężkich, jak: Zn^{2+}, Pb^{2+} czy Cd^{2+} [4,7,8]. Parametrami popiołów lotnych mającymi największy wpływ na adsorpcje metali ma powierzchnia właściwa, zawartość krzemionki oraz składników alkalicznych (głównie CaO). Badania wykazały również możliwość wykorzystania popiołów jako skutecznych adsorbentów do usuwania zanieczyszczeń organicznych, takich jak: matrybuzyt, metachlor oraz atrazyna [4,7]. Możliwe

jest również zastosowanie popiołów do usuwania herbicydów oraz polichlorowanych bifenyli [4]. Właściwości sorpcyjne popiołów można także wykorzystać w niekatalitycznych technologiach oczyszczania gazów odlotowych z CO_2, SO_2 oraz NO_x. Niespalony węgiel obecny w popiołach zwiększa ich efektywną powierzchnię właściwą, istotnie poprawiając zdolności adsorpcyjne [9,10]. Badania nad modyfikacją popiołów z utworzeniem kompozytu z aminami wykazały ponadto możliwość stworzenia taniego i wydajnego adsorbentu do wychwytu CO_2 [11].

Popioły jako wypełniacze do farb, tworzyw sztucznych oraz warstw izolacyjnych

Ze względu na dużą wytrzymałość, sferyczny kształt ziaren, czy stosunkowo niską gęstość, popioły lotne mogą być rozważane jako składnik farb, tworzyw sztucznych czy warstw izolacyjnych [12]. Popioły dodane do farb czy powłok chroniących zwiększają ich wytrzymałość na ścieranie oraz odporność na czynniki chemiczne. Charakteryzują się niską absorpcją olejów, nie wchłaniają więc nadmiernie ciekłych składników farb. Sferyczność ziaren oraz ich niewielkie rozmiary ułatwiają dyspersję popiołów jako dodatków do farb. Dodatkowo niska gęstość cenosfer nie powoduje zwiększenia gęstości produktu końcowego, a nawet może ją obniżać. Popioły mogą być również stosowane w warstwach izolacyjnych (niskie przewodnictwo cieplne).

2. METODOLOGIA PRZEPROWADZONYCH BADAŃ ORAZ MATERIAŁ BADAWCZY

Ocenę potencjalnych możliwości proekologicznego wykorzystania popiołów lotnych przeprowadzono w odniesieniu do próbek pochodzących z polskich elektrociepłowni, zasilanych węglem kamiennym, wyposażonych w kotły pyłowe. Próbki pochodziły z dwóch lokalizacji: próbki z serii A zostały zebrane z elektrofiltrów sekcji pierwszej i drugiej, natomiast próbki z serii B – ze wszystkich trzech stref odpylania. Analiza właściwości parametrów popiołów lotnych, na podstawie której dokonano oceny potencjalnych możliwości ich wykorzystania została wykonana w oparciu o wyniki badań właściwości fizykochemicznych z wykorzystaniem następujących technik badawczych: fluorescencji rentgenowskiej (XRF) z użyciem spektrometru *ARL Quant'X EDXRF* firmy *Thermo Scientific*, proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) przy użyciu dyfraktometru *XPert3 Powder* wyposażonego w lampę rentgenowską CuK_{α}, spektroskopii Ramana (RS) z użyciem mikroskopu ramanowskiego firmy *Renishaw* (długość linii wzbudzającej 532 nm), spektroskopii DRIFT, wykorzystując spektrometr FTIR *Bruker Tensor,* porozymetrii/BET opartej na sorpcji azotu w temperaturze -196 ^{o}C, przy użyciu zestawu *Micromeritics 3flex* oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) z analizą EDS z użyciem mikroskopu *Hitachi S-4700 Scaning Microscope*.

3. WYNIKI PRZEPROWADZONYCH BADAŃ

3.1. Skład chemiczny

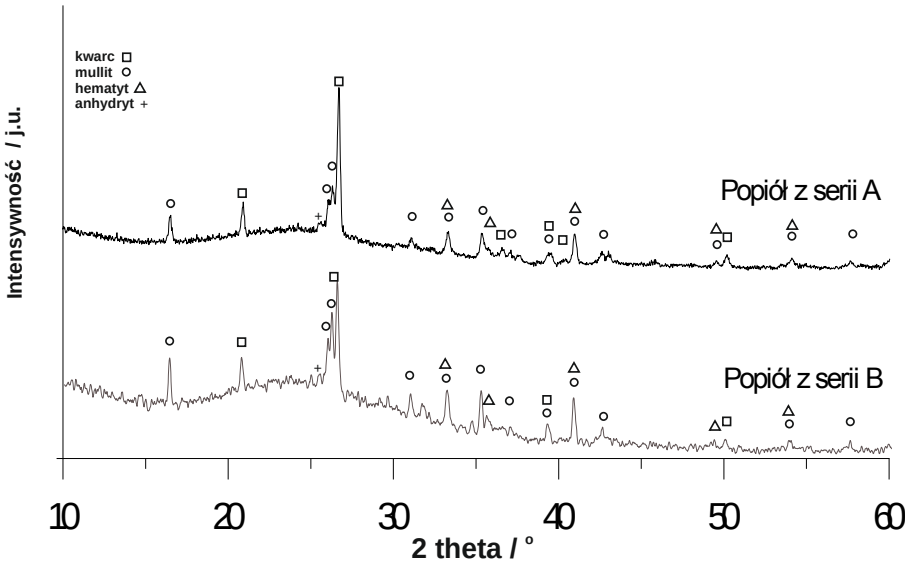
W tabeli poniżej (Tab. 1.) zestawiono zawartości poszczególnych składników w badanych próbkach popiołów lotnych określone metodą XRF. Składniki większościowe wszystkich analizowanych próbek stanowiły: SiO_2 (48 – 56%), Al_2O_3 (14 – 20%), Fe_2O_3 (8 – 13%), Dodatkowo w badanych popiołach występowały takie składniki, jak: CaO (3 – 5%), K_2O (3 – 5%), MgO (2 – 6%) oraz TiO_2 (1 – 2%). Próbki z serii A wykazywały wyraźnie wyższe straty prażenia, co wskazuje na zawartość niespalonego węgla. Jednocześnie, nie stwierdzono wyraźnych zależności składu popiołów od strefy poboru próbek. Wyjątek stanowią straty prażenia, których udział wyraźnie rośnie dla próbek z kolejnych stref odpylania. Wynikać to może z rozkładu wielkości cząstek węglowych, ich niewielkie rozmiary pozwalają im na przechodzenie i gromadzenie się w dalszych strefach odpylania.

Tab. 1. Zawartość procentowa poszczególnych składników badanych popiołów lotnych oraz odpowiednie straty prażenia.

składnik	popiół z serii A		popiół z serii B		
	strefa 1	strefa 2	strefa 1	strefa 2	strefa 3
	zawartość %				
SiO_2	52,15	48,26	55,69	56,22	53,85
Al_2O_3	18,66	17,86	18,22	20,46	14,05
Fe_2O_3	9,82	10,14	13,13	8,62	13,22
CaO	4,75	4,38	4,59	2,99	4,49
K_2O	3,02	3,13	5,60	2,87	3,44
MgO	2,77	2,26	–	6,43	5,19
TiO_2	1,70	1,79	1,87	1,24	1,54
straty prażenia	6,82	14,07	3,47	6,17	6,62

3.2. Skład fazowy i właściwości strukturalne

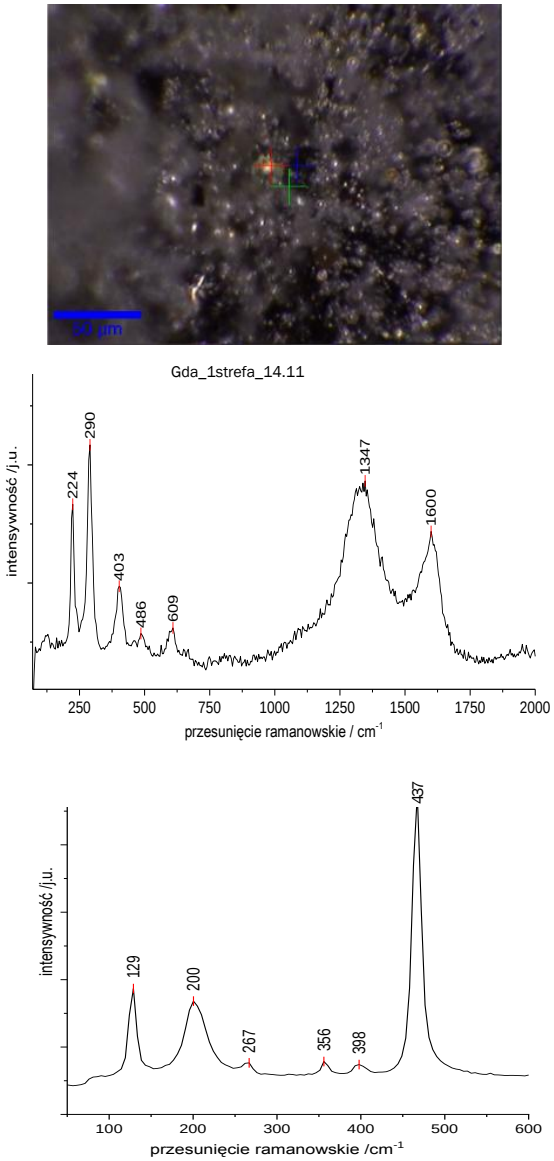
Skład fazowy badanych popiołów określono na podstawie pomiarów XRD, uzupełnionych pomiarami widm ramanowskich.



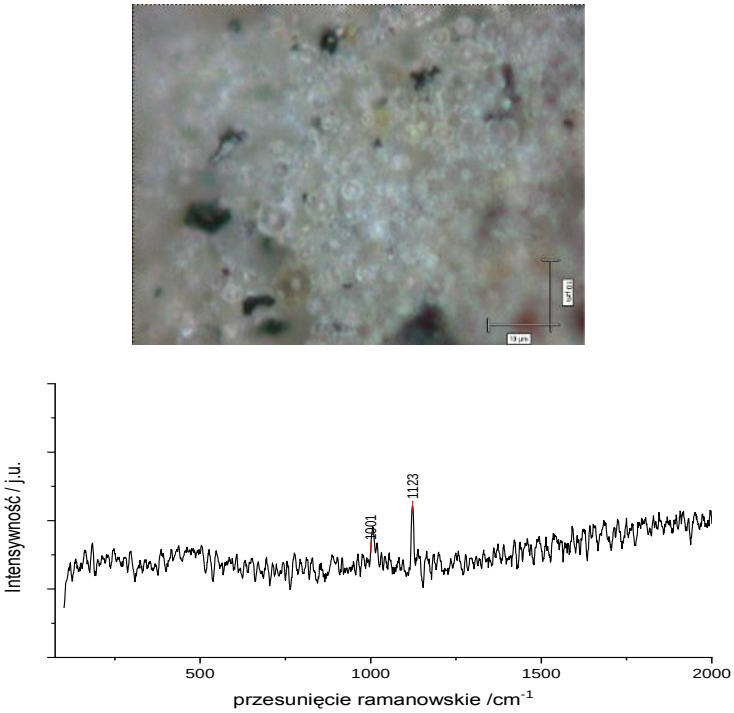
Rys. 2. Dyfraktogramy badanych popiołów lotnych

Zarejestrowane dyfraktogramy (Rys. 2.) wyraźnie wskazują na obecność kwarcu oraz mullitu jako głównych faz krystalicznych występujących we wszystkich badanych próbkach. Najintensywniejsze refleksy charakterystyczne dla wspomnianych faz występują przy ok. 21 i 26,5° (kwarc) oraz przy 25,5 i 26,2° (mullit). Dodatkowo zidentyfikowano refleksy pochodzące od hematytu dające wkład do linii przy 33,1 oraz 35,6° oraz bardzo słabe refleksy, pochodzące od anhydrytu przy 25°. Podniesie linii bazowej w zakresie pomiędzy 15 a 35° wskazuje na obecność fazy amorficznej. Intensywność względna refleksów wskazuje na zdecydowanie wyższą zawartość kwarcu w popiołach z serii A w porównaniu z popiołami z serii B oraz niższą zawartość mullitu, hematytu oraz fazy amorficznej [13]. W związku z tym można się spodziewać różnic w ewentualnej przydatności popiołów z serii A oraz B do syntezy zeolitów z uwagi na różnice w rozpuszczalności faz amorficznych oraz krystalicznych. Proces syntezy zeolitów z popiołów powinien zachodzić szybciej w przypadku popiołów z serii B bogatszej w łatwiej rozpuszczalną fazę amorficzną. W widmach ramanowskich próbek popiołów z serii A (Rys. 3.) zaobserwowano pasma przy 128, 200, 265, 355 oraz 467 cm^{-1}, przypisywane drganiom deformacyjnym O-Si-O oraz symetrycznym rozciągającym drganiom Si-O-Si, charakterystycznym dla SiO_2 [14,15]. Drugą fazą krystaliczną zidentyfikowaną na widmach ramanowskich był hematyt. Pasma przy 224, 403, 486 oraz 609 cm^{-1} są zwykle przypisywane drganiom symetrycznym Fe-O [14,15]. Żadnych z wymienionych pasm nie zaobserwowano w widmach RS popiołów z serii B. W widmach tych (Rys. 4.) pojawiają się natomiast pasma pochodzące prawdopodobnie od anhydrytu przy ok. 1020 cm^{-1} ($\nu_1[SO_4^{2-}]$) oraz kalcytu

przy ok. 1120 cm^{-1} (ν_1 [CO_3^{2-}])[15]. W obu seriach popiołów pojawiają się ponadto charakterystyczne pasma przy ok. 1350 oraz 1600 cm^{-1}. Są one przypisywane formom o charakterze grafitu (C=C) oraz grafenu (C=O) występującym w węglowej fazie amorficznej [15]. Fotografie mikroramanowskie potwierdzają zróżnicowaną zawartość niespalonego węgla w analizowanych próbkach [14,15]



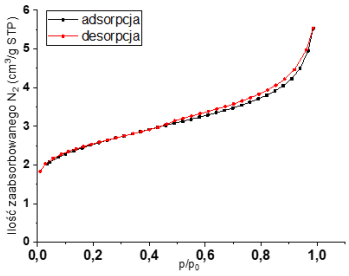
Rys. 3. Fotografia mikroramanowska oraz widma ramanowskie próbki popiołu z serii A



Rys. 4. Fotografia mikroramanowska oraz widmo ramanowskie próbki popiołu z serii B

3.3. Analiza teksturalna

Analiza BET oparta na niskotemperaturowej sorpcji azotu pozwoliła wyznaczyć powierzchnie właściwe badanych popiołów lotnych. Uzyskane wyniki zebrano w Tabeli 2 poniżej. Wyznaczone wartości powierzchni właściwych mieszczą się w zakresie od 2,95 do 19,02 m^2/g. Popioły z serii A charakteryzują się przy tym wyższą powierzchnią właściwą, niż popioły ze strefy B. Może się to wiązać z wyższą zawartością niespalonego węgla w pierwszej grupie próbek, na co wskazują przytaczane powyżej zwiększone straty prażenia popiołów A, szczególnie tych, pochodzących z 2 strefy elektrofiltru. Na wzrost powierzchni właściwej w kolejnych strefach odpylania wpływ ma także zmniejszanie się średnicy ziaren wychwytywanych w poszczególnych strefach elektrofiltru. Analiza izoterm adsorpcji wskazuje na obecność porów szczelinowych w obrębie ziaren badanych popiołów. Podobnie jak w przypadku wielkości powierzchni właściwej, wydaje się istnieć dla badanych próbek korelacja, pomiędzy objętością porów a wielkością strat prażenia. Potwierdza to tezę o istotnym znaczeniu niedopalonego węgla jako czynnika determinującego zdolności adsorpcyjne popiołów poprzez rozwinięcie powierzchni i silniejszą porowatość.

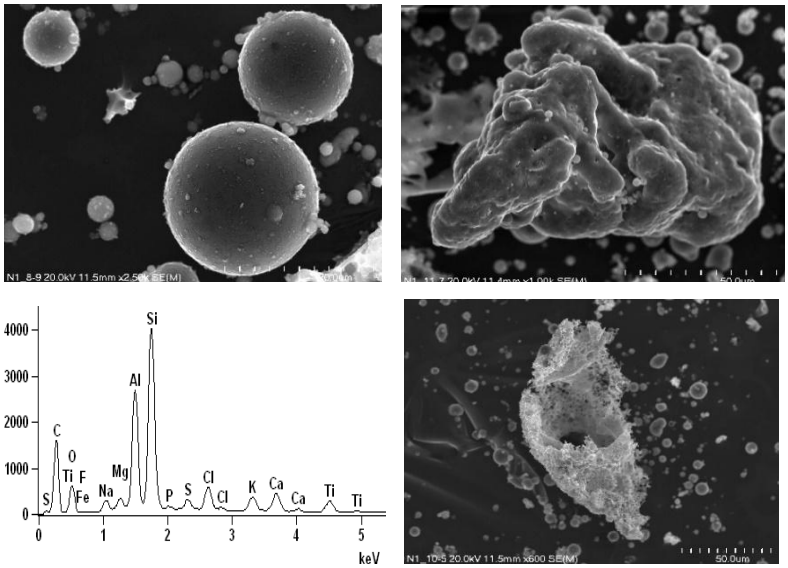


Rys. 5. Przykładowa izoterma adsorpcji badanych popiołów lotnych

Powierzchnia właściwa badanych popiołów lotnych (S_{BET}) cm^2/g		
Strefa elektrofiltru	**Popioł A**	**Popiół B**
1	10,87	2,95
2	19,02	5,89
3	-	12,01

Tab. 2. Powierzchnie właściwe badanych popiołów lotnych

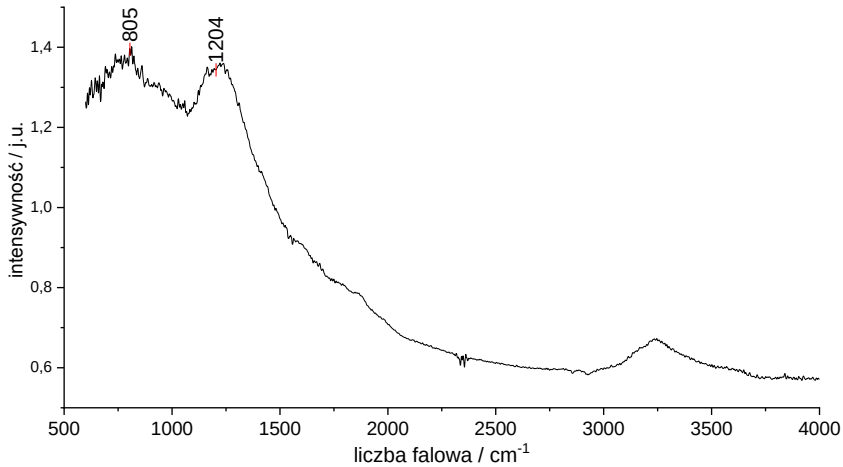
Obrazy SEM uzyskane dla badanych próbek potwierdzają występowanie trzech głównych typów ziaren popiołów (Rys. 6.). Jednym z nich są sferyczne cenosfery, dla których analiza EDS potwierdziła obecność krzemu, glinu, tlenu, składników alkalicznych oraz Ti. Drugim typem ziaren są amorficzne ziarna składem przypominające cenosfery (u góry po prawej). Niedopalone cząstki węglowe stanowią trzeci rodzaj ziaren, występujących zarówno w formie gąbczastej (na dole po prawej), jak i zwartej, ostrokrawędzistej.



Rys. 6. Obrazy SEM/EDS przykładowych ziaren popiołów lotnych (góra od lewej) cenosfera (seria B), amorficzne ziarna glinokrzemianowe (seria A), (dół od lewej) analiza EDS cenosfery (seria B), cząstki niedopalonego węgla (seria A).

Porównując zawartość poszczególnych typów ziaren w badanych seriach popiołów, zaobserwowano, że w popiołach z serii A występowała zwiększona zawartość amorficznych ziaren glinokrzemianowych oraz niedopalonego węgla. Zaś główny typ ziaren w popiołach z serii B stanowiły cenosfery.

3.4. Cechy funkcjonalne badanych popiołów



Rys.7. Przykładowe widmo DRIFT badanych popiołów lotnych

Przy użyciu spektroskopii w podczerwieni DRIFT dokonano analizy funkcjonalnej badanych popiołów. W widmach DRIFT zarejestrowanych dla wszystkich próbek (Rys.7.) występują szerokie pasma w przedziale 600-1100 cm^{-1} z wyraźnym maksimum w okolicach 800 cm^{-1}, jest ono prawdopodobnie wynikiem nałożenia na siebie szeregu pasm pochodzących od drgań rozciągających wiązań S–O (988 cm^{1}), Al–O (909 cm^{-1}, 828 cm^{-1}), drgań deformacyjnych Al–O–Al lub Si–O–Si (737) oraz drgań O–Al–O (620 cm^{-1}) [16]. Nieco węższe pasmo z maksimum w okolicach 1230 cm^{-1} może być związane z drganiami rozciągającymi wiązań Si – O (1131 cm^{-1}, 1168 cm^{-1}). Szerokie pasmo z maksimum okolicach 3250 cm^{-1} jest prawdopodobnie związane z grupami hydroksylowymi stabilizowanymi na powierzchni popiołów[16]. Sugeruje to łatwość zwilżania powierzchni badanych popiołów.

4. DYSKUSJA UZYSKANYCH WYNIKÓW

Przy wykorzystaniu popiołów lotnych w syntezie zeolitów, najistotniejszymi parametrami są: stosunek molowy Si/Al oraz zawartość fazy krystalicznej i amorficznej. Naturalnie, finalny typ syntezowanego zeolitu zależy również od

odpowiedniego doboru parametrów syntezy, takich jak czas i temperatura. Stosunek molowy Si/Al determinuje rodzaj zeolitu krystalizujący z alkalicznego roztworu macierzystego. Przykładowo, synteza zeolitu P możliwa jest wyłącznie z popiołów o stosunku molowym Si/Al powyżej 2.8 [7]. W badaniach dotyczący syntezy zeolitu NA-A najlepsze wyniki uzyskano dla stosunku molowego 1,3 [17]. Badane popioły charakteryzują się stosunkiem molowym Si/Al w przedziale 2,4 – 3,4 a zatem możliwe jest zastosowanie ich w syntezie np. zeolitów P.

Kolejnym wzmiankowanym powyżej czynnikiem, wpływającym na przebieg syntezy zeolitów z popiołów lotnych jest zawartość fazy krystalicznej oraz amorficznej. Wyniki XRD oraz RS wskazują na większy udział faz amorficznych w popiołach z serii B. Potencjalnie stanowią one więc lepsze źródło jonów glinu i krzemu z racji łatwiejszego ich uwalniania z fazy amorficznej, niż z fazy krystalicznej [17,18]. W kontekście zastosowania popiołów jako nośników katalitycznych, istotnym parametrem teksturalnym jest forma ziaren występujących w popiele. Amorficzne ziarna glinokrzemianowe mogą utrudniać równomierne naniesienie fazy aktywnej, dlatego korzystniejsze właściwości wykazują popioły z serii B – bogate w cenosfery. Podobnie, obecność cenosfer jest istotna w kontekście użycia popiołów do produkcji farb. Dodatek cenosfer poprawia takie właściwości farb jak odporność na ścierane czy też czynniki chemiczne. Niska chłonność substancji oleistych przez cenosfery zapobiega nadmiernemu wchłanianiu farby przez taki wypełniacz. Sferyczny kształt wpływa również korzystnie na płynność. Niekorzystna jest natomiast wysoka zawartość węgla potwierdzona w popiołach z serii A. Ze względu na ciemną barwę, popioły takie nie mogą być użyte w produkcji jasnych farb. Wyższa powierzchnia właściwa związana z wyższą zawartością cząstek węgla wskazuje na możliwość wykorzystania popiołów z serii A jako adsorbentów. W czasie badań wykazywały one wyraźnie wyższą pojemność adsorpcyjną.

5. NAJWAŻNIEJSZE WNIOSKI

Badane popioły lotne stanowią materiał złożony o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych. Jedynie wnikliwa analiza tych właściwości pozwala na określenie najbardziej odpowiedniego sposobu wykorzystania takich materiałów. Wyniki analizy badanych popiołów lotnych w świetle przedstawionych we Wprowadzeniu możliwości ich proekologicznego zastosowania pozwalają rozważać niżej wyspecyfikowane obszary zastosowań. Badane popioły stanowią potencjalnie wartościowy materiał wyjściowy do syntezy zeolitów P dzięki stosunkowi molowemu Si/Al w zakresie 2,4 – 3,4. Wyższa zawartość fazy amorficznej w popiołach z serii B sugeruje, iż będą one stanowiły lepszy surowiec do syntezy ze względu na lepszą zdolność uwalniania kluczowych składników. Popioły z serii B ze względu na większą zawartość cenosfer oraz niższą zawartość niedopalonego węgla stanowią potencjalnie bardziej wartościowy materiał do wykorzystania jako nośnik katalityczny czy wypełniacz do farb oraz warstw izolacyjnych. Wyższa powierzchnia właściwa związana z obecnością niedopalonego węgla sugeruje możliwość zastosowania popiołów z serii A jako adsorbentów do oczyszczania wód lub gazów odlotowych.

PODZIĘKOWANIA

za wsparcie finansowe badań prowadzonych w ramach pracy doktorskiej P. Rybowicza w ramach projektu POWR.03.02.00-00-I004/16. oraz dla prof. M. Michalika za wykonanie obrazów SEM, prof. L. Chmielarza za wykonanie pomiarów porozymetrii/BET oraz Pani mgr P. Moskal za wykonie widm ramanowskich

LITERATURA

[1] Pradhan P., Chakraborty R. Fly ash supported Ni—Fe solid acid catalyst for efficient production of diesel additive: intensification through far-infrared radiation, Asia-Pacific J. Chem. Eng. 11 (2016) 4
[2] X. Querol et al. Synthesis zeolites from coal fly ash: an overview, Int. J. Coal Geol. 50 (2002) 413
[3] Mostafa Hosseini S. Porous catalysts fabricated from coal fly ash as cost-effective alternatives for industrial applications: A review Fuel 217 (2018) 320
[4] Yao Z.T. et al. A comprehensive review on the applications of coal fly ash Earth-Sci. Rev. 141 (2015) 105
[5] Bukhari S.S. et al. Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: a review Fuel 140 (2015) 250
[6] Wang S., Application of Solid Ash Based Catalysts in Heterogeneous Catalysis Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 7055
[7] Ahmaruzzaman M. A review on the utilization of fly ash Progr. Energ. Comb. Sci. 36(2010)327
[8] Cho, H., Oh, D., Kim, K., 2005. A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by fly ash. J. Hazard. Mater. B 127, 187
[9] Lu, G.Q., Do, D.D., 1991. Adsorption properties of fly ash particles for NOx removal from flue gases. Fuel Process. Technol. 27, 95
[10] Izquierdo, M.T., Rubio, B., 2008. Carbon-enriched coal fly ash as a precursor of activated carbons for SO2 removal. J. Hazard. Mater. 155, 199
[11] Sarmah,M., Baruah, B.P., Khare, P., 2013. A comparison between CO2 capturing capacities of fly ash based composites of MEA/DMA and DEA/DMA. Fuel Process. Technol. 106, 490
[12] Tiwari, S., Saxena, M. (1999). Use of fly ash in high performance industrial coatings. British Corrosion Journal, 34(3), 184
[13] Bhagath Singh, G.V.P et. al. Quantitative XRD study of amorphous phase in alkali activated low calcium siliceous fly ash Constr. Build. Mater. 124 (2016) 139
[14] Criado M, et al. A Raman spectroscopy study of steel corrosion products in activated fly ash mortar containing chlorides, Constr. Buld. Mater., 96 (2015) 383
[15] Garg N., Wang K, Martin S.W.,A Raman spectroscopic study of the evolution of sulfates and hydroxides in cement–fly ash pastes Cement and Concrete Research 53 (2013) 91

[16] Voll D et al. A new assignment of IR vibrational modes in mullite, Vibrational Spectroscopy, 30 (2002) 237
[17] Bukalak D.; Majchrzak-Kucęba I.; Nowak W.; Wpływ zawartości Si i Al w popiele lotnym na tworzenie się frakcji zeolitowych typu Na-P1; III Ogólnop. Kongres Inż. Środ. 13.-17. 09. 2009; Lublin
[18] Ściubidło A, Majchrzak-Kucęba I., Nowak W; Wpływ składu chemicznego popiołów lotnych na efektywność procesu syntezy zeolitów Na-X; PAN Komitet Inż. Środ., 59 (2009) 225

PARAMETERS CHARACTERIZING FLY ASHES CRUCIAL FOR THEIR USE IN PROECOLOGICAL APPLICATIONS

ABSTRACT

In the broadly understood sustainable processes, including those of circular economy, the very important role is played by technologies that enable the reuse of waste materials. Such materials include fly ash, being by-products of combustion processes, generated mainly by a large-scale energy industry. Reuse of this type of waste materials is possible only after making a thorough evaluation of their physicochemical properties, determining both the mechanical properties and functional characteristics of the target products, in the production technology of which the waste materials are used. This paper will be focused on the crucial parameters of fly ashes, generated by energy sector, especially important in their classification for pro-ecological use, both in the currently dominant field of construction materials, as well as in new application areas, such as: synthesis of zeolites and materials for catalytic processes, production of paints and insulation coatings or advanced technologies for environmental protection. In particular, the directional characteristics of fly ashes from the energy sector will be presented based on the results of XRF, XRD, RS, SEM, BET and DRIFT.