



Parametry charakteryzujące popioły lotne, istotne w kontekście ich proekologicznego wykorzystania

Paweł Rybowicz, Łukasz Uruski, Artur Łagosz, Andrzej Adamski

Plan prezentacji

1. Wybrane proekologiczne metody zagospodarowania popiołów lotnych

- 1.1 dodatki do materiałów budowlanych i konstrukcyjnych
- 1.2 synteza zeolitów
- 1.3 otrzymywanie materiałów katalitycznych
- 1.4 sorbenty do oczyszczania gazów i cieczy
- 1.5 wypełniacze do farb i tworzyw sztucznych

2. Motywacja i cel badań

3. Metodologia badawcza

4. Kluczowe właściwości fizykochemiczne popiołów lotnych z sektora energetycznego

- 4.1 skład chemiczny
- 4.2 struktura, skład fazowy i krystaliczność
- 4.3 właściwości teksturalne
- 4.4 parametry funkcjonalne

5. Najważniejsze wnioski

Główne dotychczasowe obszary wykorzystania popiołów lotnych

materiały budowlane

- cement
- beton
- ceramika budowlana
- kruszywa lekkie

budowa dróg

- spoiwa drogowe
- stabilizacja podłoży
- nasypy drogowe

górnictwo

- Podsadzki
- doszczelnianie, zabezpieczanie przeciwpożarowe
- rekultywacja terenów przekształconych

Nowe kierunki wykorzystania popiołów lotnych

Poszukiwanie nowych zastosowań pozwala opracowywać coraz bardziej zaawansowane sposoby wykorzystania popiołów do syntezy materiałów o interesujących właściwościach i coraz szerszym spektrum aplikacyjnym.

Przykładem takiego działania może być np. synteza zeolitów czy adsorbentów. Wiele z nowych ścieżek zagospodarowania popiołów lotnych może poszerzać proekologiczny aspekt ich wykorzystania. Modyfikacja popiołów lotnych lub synteza nowych materiałów z popiołami jako surowcami wyjściowymi może nie tylko zmniejszyć niekorzystny wpływ samych popiołów na środowisko, ale również przyczynić się do ograniczenia negatywnego wpływu powiązanych z nimi zanieczyszczeń wody czy powietrza.

Zeolity

Geopolimery

Odzysk metali

Adsorbenty

Sialony

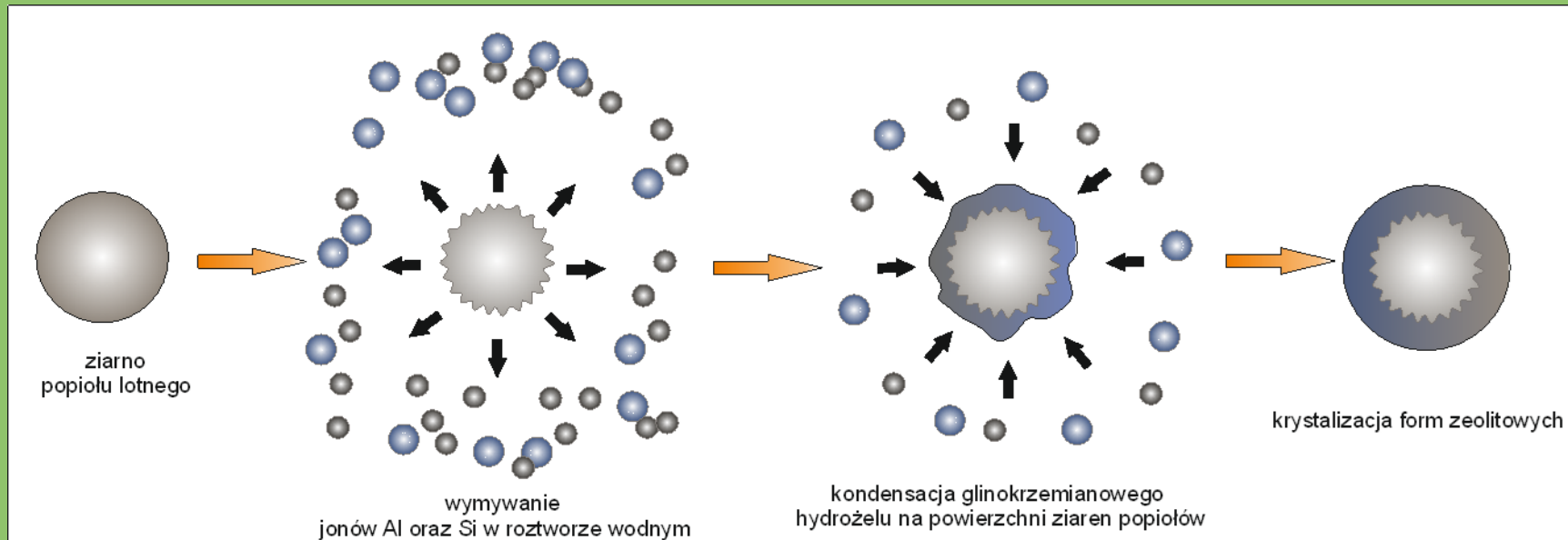
Nawozy

Katalizatory

**Dodatek do farby
i tworzywa sztuczne**

Synteza zeolitów

W ostatnich latach synteza zeolitów zyskuje na znaczeniu jako jeden z efektywnych i bardzo interesujących sposobów wykorzystania popiołów lotnych, wykazujących naturalnie skład chemiczny zbliżony do materiałów pochodzenia wulkanicznego, będących naturalnym surowcem do syntezy zeolitów - mikroporowatych uwodnionych glinokrzemianów. Ich proces syntezy najczęściej prowadzony jest w warunkach hydrotermalnych w środowisku alkalicznym.



Uzyskane z popiołów zeolity mogą zostać wykorzystane np. do oczyszczania wód z metali ciężkich oraz gazów z lotnych związków organicznych. Zeolity syntezowane z popiołów lotnych testowano również jako katalizatory do produkcji paliw, np. biodiesla, jako nawozy o przedłużonym uwalnianiu, a także jako absorbenty do pochłaniania CO₂. W tym ostatnim przypadku wyniki badań wskazują na wysoką skuteczność materiałów otrzymywanych z użyciem popiołów, przewyższającą komercyjnie dostępne zeolity.

Synteza zeolitów cd.

popiół lotny +
3M NaOH
(1g/4ml)



ogrzewanie
czas 8h
temperatura
125°C



chłodzenie do
temperatury
pokojowej oraz
filtracja



płukanie
wodą
destylowaną
do pH 10



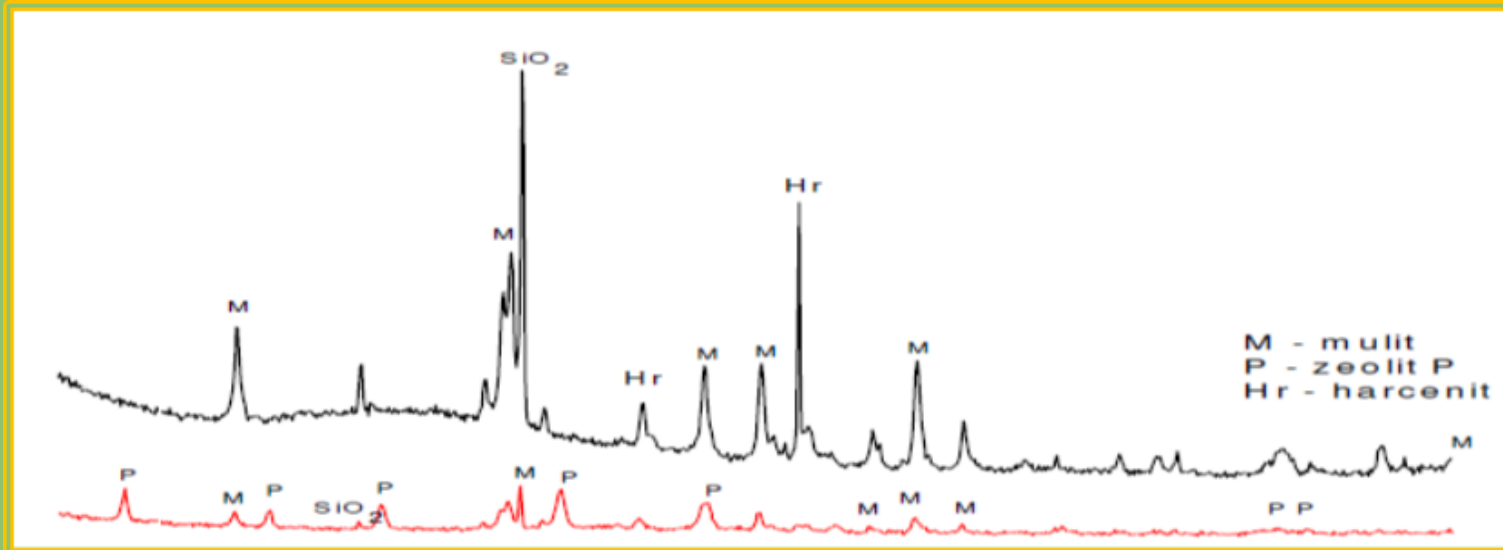
suszenie w
temp. 90°C

rozpuszczanie

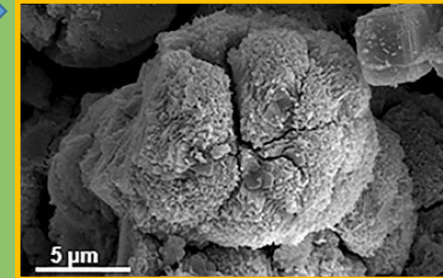
kondensacja

krystalizacja

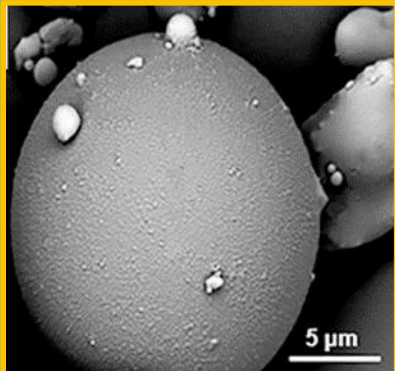
usuwanie pozostałości roztworu



http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532016001102034



Zeolit typu Na-P1

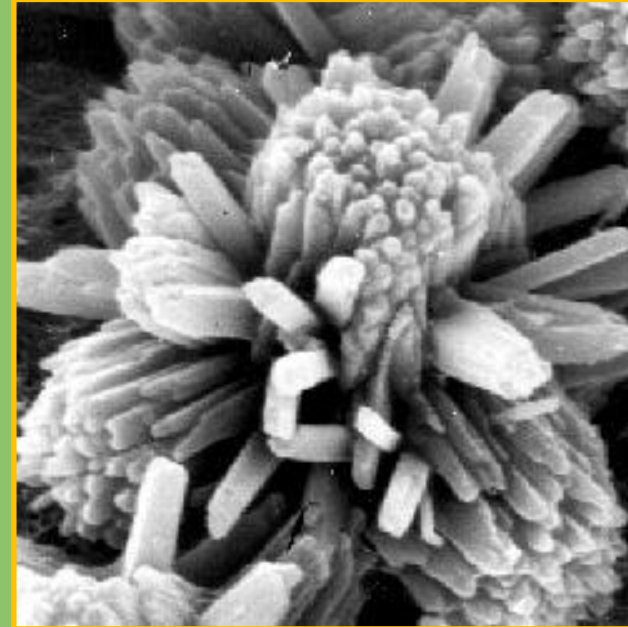
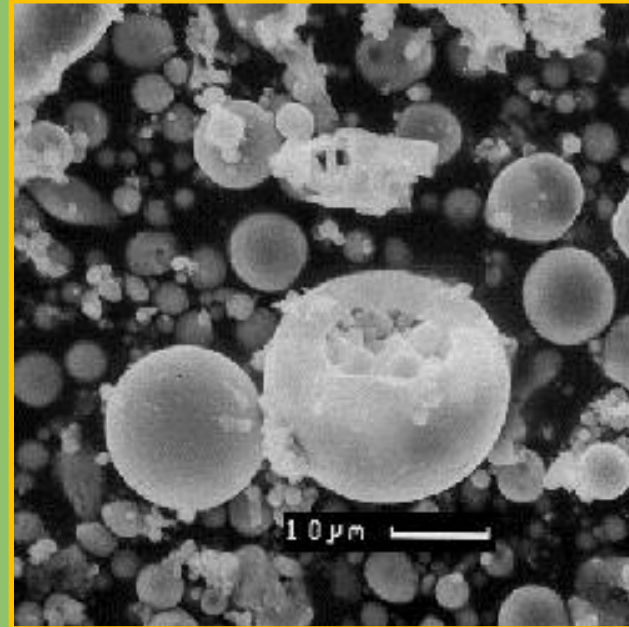


Stosunek Si/Al 2,43

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.

Synteza zeolitów cd.

obraz SEM popiołów lotnych



obraz SEM
zeolitów syntezowanych
z popiołów lotnych

<https://www.tudelft.nl/en/faculty-of-applied-sciences/about-faculty/departments/chemical-engineering/scientific-staff/henk-nugteren/>

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. Ostatnio konwencjonalne metody otrzymywania zeolitów z popiołów wspomagane są np. poprzez użycie mikrofal lub ultradźwięków.

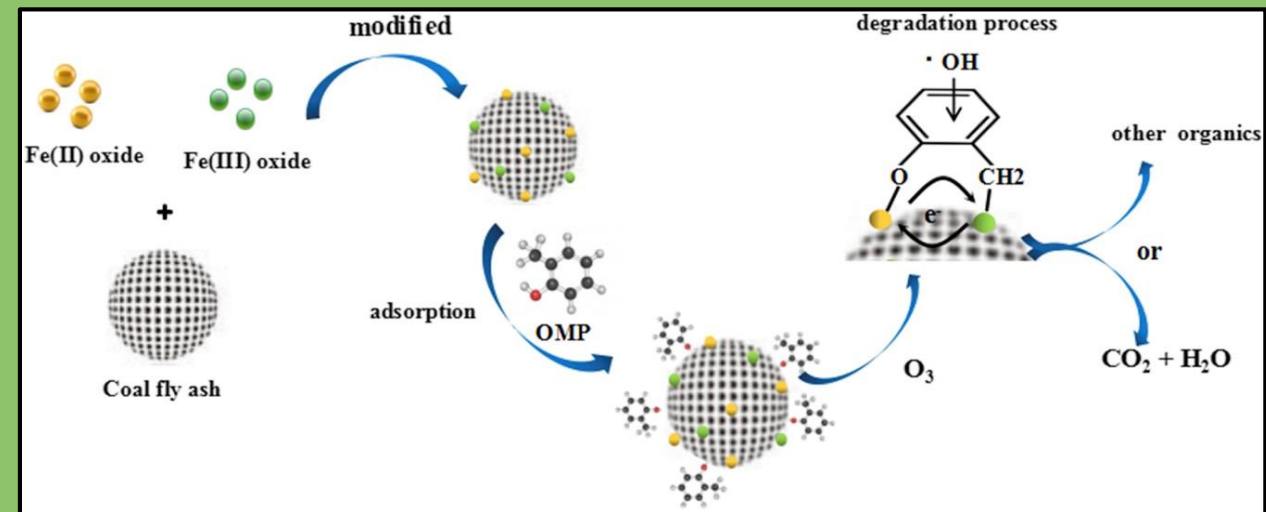
Otrzymywanie materiałów katalitycznych

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.

przykładowe wyniki konwersji wybranych układów katalitycznych w reakcji redukcji NO

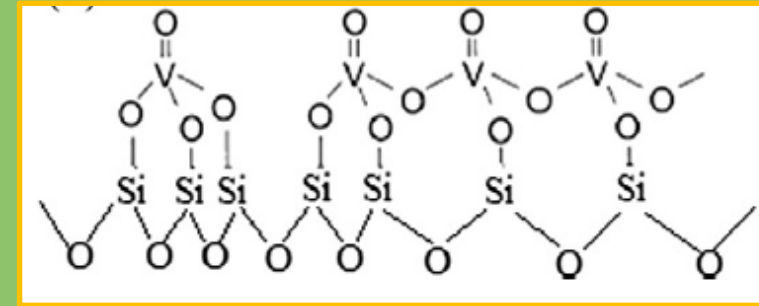
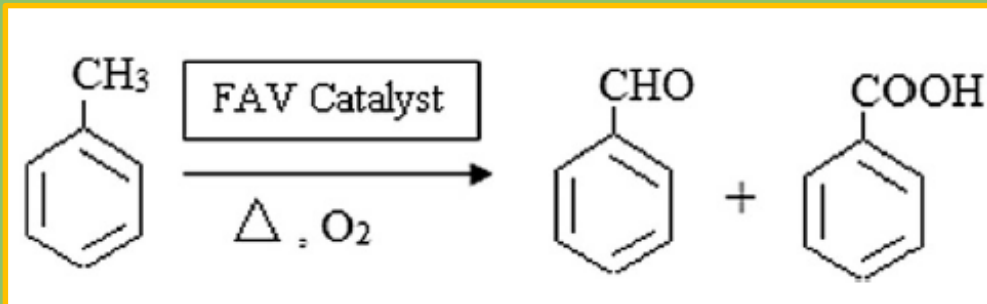
reakcja	układ katalityczny	temperatura (°C)	stopień konwersji NO (%)
redukcja NO amoniakiem	Fe/popiół lotny	450	90
	Cu/popiół lotny	300	90
	Ni/popiół lotny	350	70
	V/ popiół lotny	350	90
	TiO ₂ - popiół lotny	25	90

przykładowy układ katalityczny Fe (II)/(III) na nośniku z popiołu lotnego użyty w reakcji utleniania *o*-metylofenolu do CO₂



Otrzymywanie materiałów katalitycznych cd.

Przykładem wykorzystania popiołów w katalizie są katalizatory wanadowe na nośniku z popiołów lotnych aktywne np. w reakcji rozkładu toluenu do aldehydu benzoesowego i kwasu benzoesowego



Postulowane formy wanadu na powierzchni popiołu formy mono- oraz polimeryczne

Popioły przed naniesieniem fazy aktywnej zostały zmielone w celu zwiększenia powierzchni właściwej. Finalnie odpowiadającej ok. 15 m²/g. Najwyższy stopień konwersji toluenu ok. 80% (w temperaturze 260 °C) uzyskano dla próbek o zawartość wanadu ok. 6% wag.

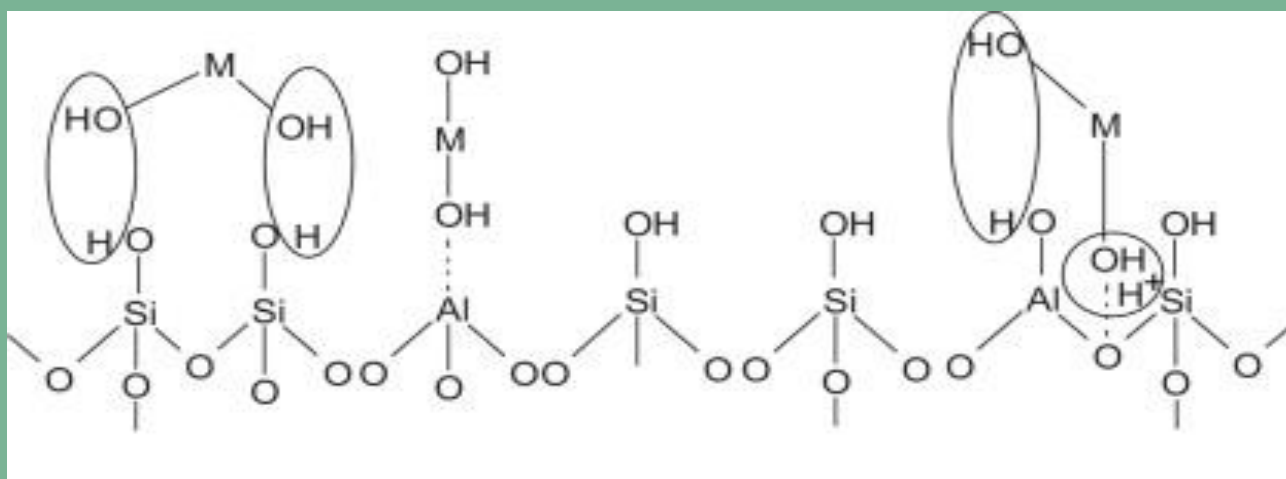
Popioły jako adsorbenty w technologiach ochrony wód

Ze względu na obecność wapnia, sodu, potasu czy magnezu większość popiołów lotnych wykazuje odczyn alkaliczny. Wysokie pH sprzyja deprotonacji powierzchniowych grup hydroksylowych, wskutek czego centra te zyskują ładunek ujemny.

Można zatem oczekiwać, że stanowiące częste zanieczyszczenia wód, kationy metali mogą być usuwane poprzez elektrostatyczną adsorpcję na powierzchni popiołów lub też wytrącanie w ich obecności.

Badania wykazały również możliwość wykorzystania popiołów jako skutecznych adsorbentów do usuwania zanieczyszczeń organicznych, herbicydów oraz polichlorowanych bifenyli.

*E. Soćo, J. Kalembkiewicz,
J. Env. Chem. Eng.
1 (2013) 581*



model adsorpcji jonów metali (M^{2+}) wiązanych z grupami hydroksylowymi na powierzchni popiołów lotnych

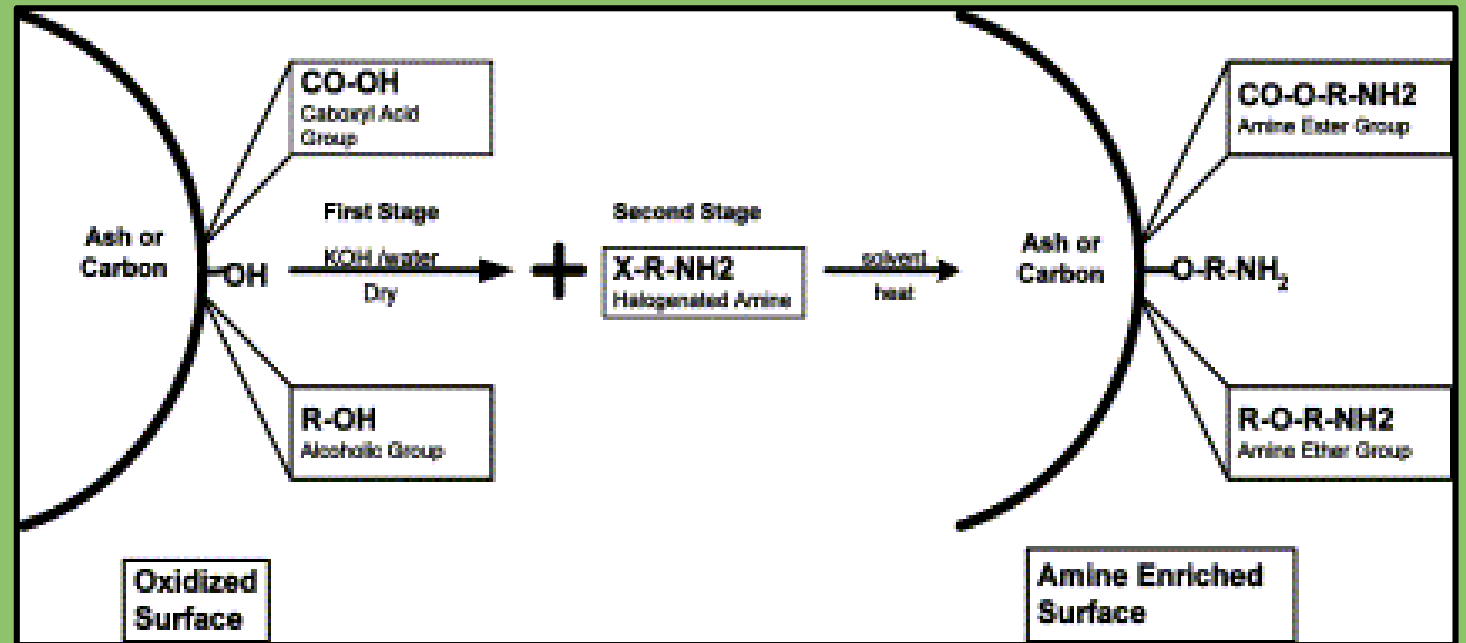
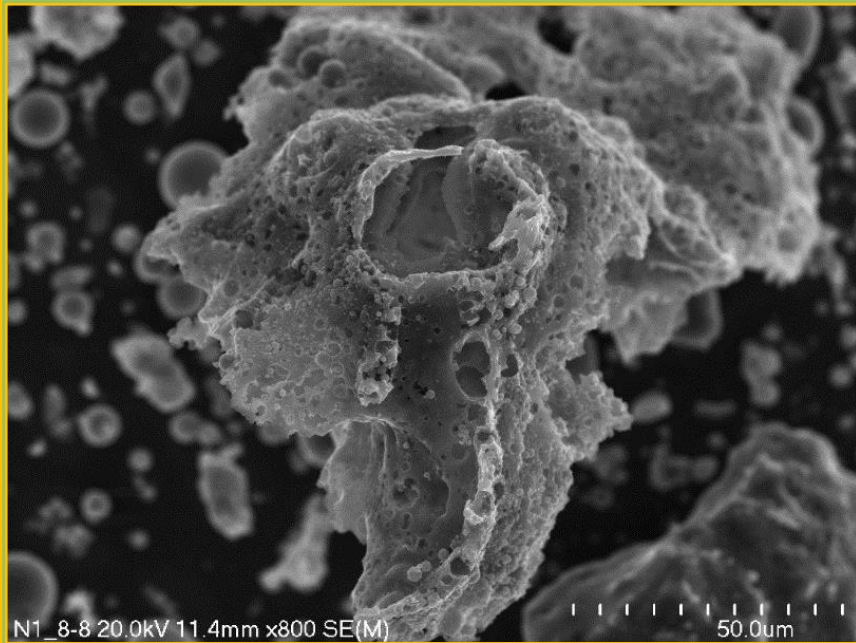
Parametrami popiołów lotnych, mającymi największy wpływ na adsorpcję metali są powierzchnia właściwa, zawartość krzemionki oraz składników alkalicznych (głównie CaO).

Popioły jako adsorbenty w technologiach ochrony powietrza

Właściwości sorpcyjne popiołów można także wykorzystać w niekatalitycznych technologiach oczyszczania gazów odlotowych z CO_2 , SO_2 oraz NO_x .

Niedopalony węgiel obecny w popiołach zwiększa ich efektywną powierzchnię właściwą, istotnie poprawiając zdolności sorpcyjne.

Badania nad modyfikacją powierzchni ziaren popiołów z poprzez tworzenie kompozytów z aminami wykazały ponadto możliwość powstawania taniego i wydajnego adsorbentu do wychwytu CO_2 .

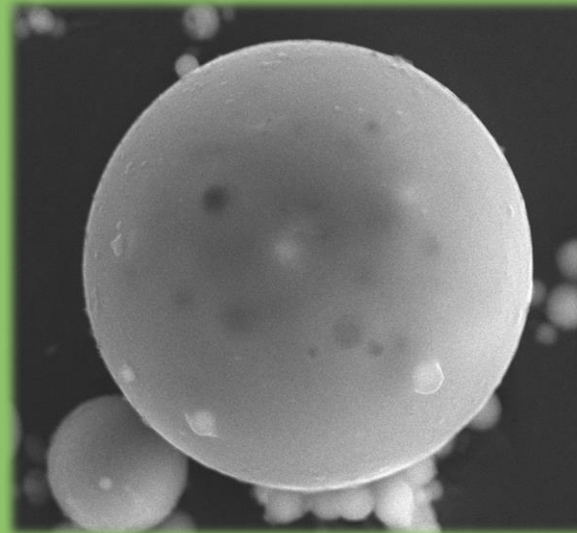


Popioły jako dodatki do produkcji farb oraz tworzyw sztucznych

Najbardziej wartościowym składnikiem popiołów w kontekście użycia ich jako wypełniacz do farb oraz tworzyw sztucznych są cenosfery.

Zwiększają wytrzymałość na ścieranie oraz podnoszą odporność na czynniki chemiczne.

Sferyczność ziaren oraz ich niewielkie rozmiary ułatwiają dyspersję.



Możliwość stosowania w warstwach izolacyjnych (ze względu na niskie przewodnictwo cieplne).

Charakteryzują się niską absorpcją olejów, nie wchłaniają więc nadmiernie ciekłych składników farb.

Niska gęstość cenosfer nie powoduje zwiększenia gęstości produktu końcowego, a nawet może ją obniżyć.

Motywacja i cel prowadzonych badań

Motywacja do badań

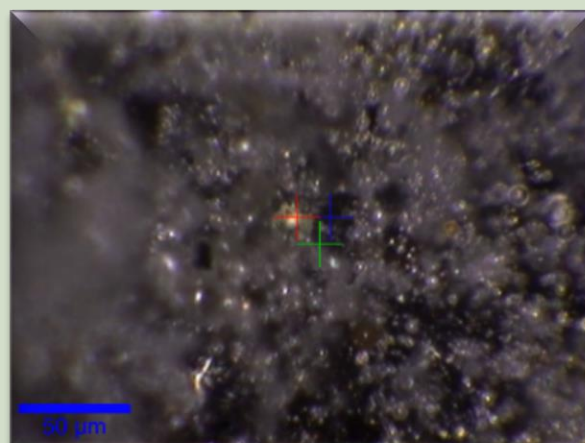
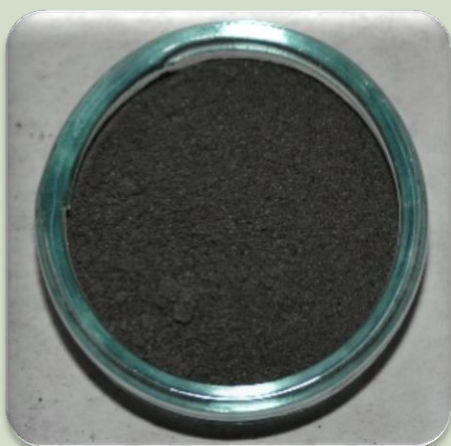
Ponowne wykorzystanie popiołów lotnych jest istotnym elementem gospodarki o obiegu zamkniętym. Popioły lotne jako materiał o zmiennych właściwościach, zależnych w dużej mierze od m.in. właściwości paliwa, warunków spalania czy metod separacji z gazów odlotowych. W związku z tym konieczne jest dokładne rozpoznanie właściwości fizykochemicznych tego materiału, aby możliwe było dobranie najlepszej metody ich zagospodarowania.

Cel badań

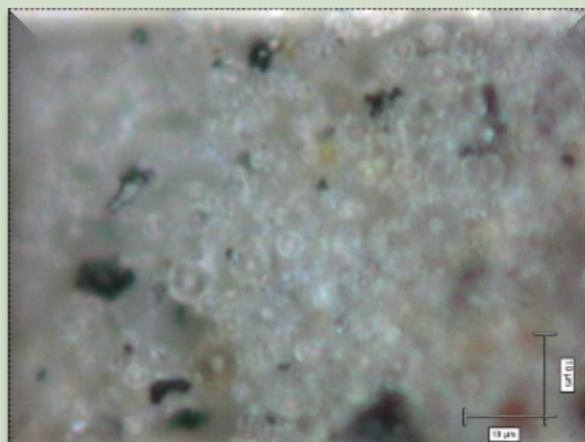
Określenie najistotniejszych parametrów fizykochemicznych popiołów, które powinny być brane pod uwagę przy dobieraniu konkretnych metod ich zagospodarowania.

Analiza parametrów fizykochemicznych przykładowych próbek popiołów – materiał badawczy

Próbki serii A



Próbki serii B



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.

Metodologia badawcza

Analiza właściwości parametrów popiołów lotnych (**skład chemiczny**, **skład fazowy**, **właściwości tekturalne**, **właściwości funkcjonalne**), 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 (Thermo Scientific)*



proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) przy użyciu dyfraktometru *XPert3 Powder* wyposażonego w lampę rentgenowską CuK_{α}



skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) z analizą EDS z użyciem mikroskopu *Hitachi S-4700 Scanning Microscope*.



spektroskopii DRIFT, przy wykorzystaniu spektrometru *FTIR Bruker Tensor*

<http://www.warsash.com.au/Raman-spectroscopy/research-grade-raman-spectrometers.php>



spektroskopii Ramana (RS) z użyciem mikroskopu ramanowskiego firmy *Renishaw*

<http://www.zch.chemia.uj.edu.pl/aparatatura>



porozymetrii/BET opartej na sorpcji azotu w temperaturze $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, przy użyciu zestawu *Micromeritics 3flex*

Skład chemiczny badanych próbek

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 ₂ O ₃	18,66	17,86	18,22	20,46	14,05
Fe ₂ O ₃	9,82	10,14	13,13	8,62	13,22
CaO	4,75	4,38	4,59	2,99	4,49
K ₂ O	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

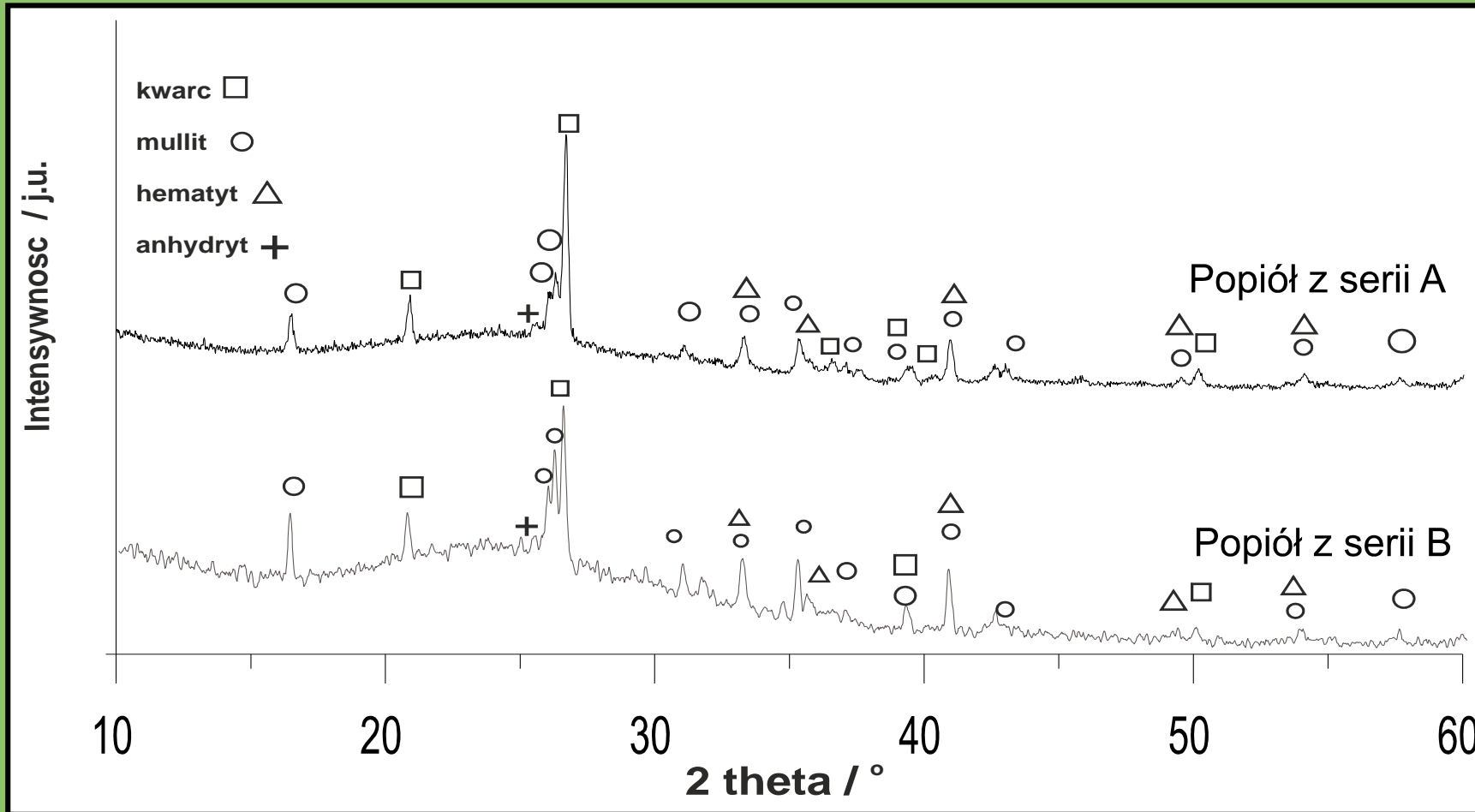
Wysoki procent strat prażenia popiołów serii A sugeruje podwyższoną zawartość niedopalonego węgla, co może poprawiać właściwości sorpcyjne popiołów.

Stosunek molowy	popiół z serii A		popiół z serii B		
	strefa 1	strefa 2	strefa 1	strefa 2	strefa 3
Si/Al	2,5	2,4	2,7	2,4	3,4

Wyznaczony stosunek głównych składników wskazuje na możliwość wykorzystania badanych popiołów w syntezie zeolitów. Popioły serii B strefy 3 nadają się do zastosowania w syntezie zeolitów typu P.

Pozostałe popioły wymagają modyfikacji składu do Si/Al powyżej 2,8.

Skład mineralny i fazowy

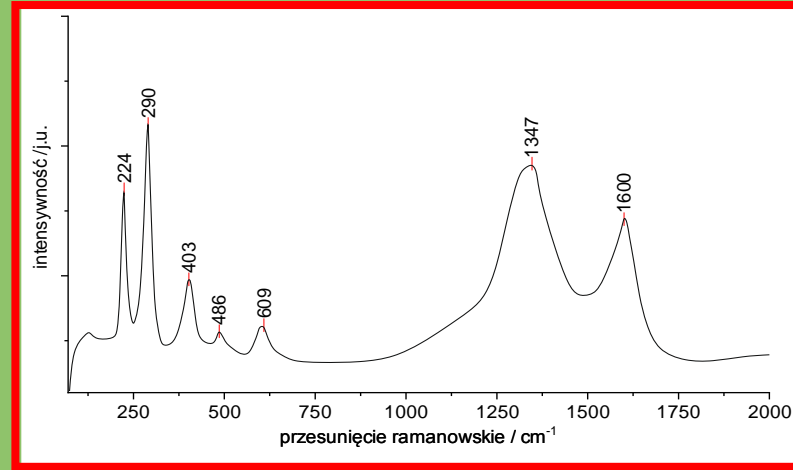
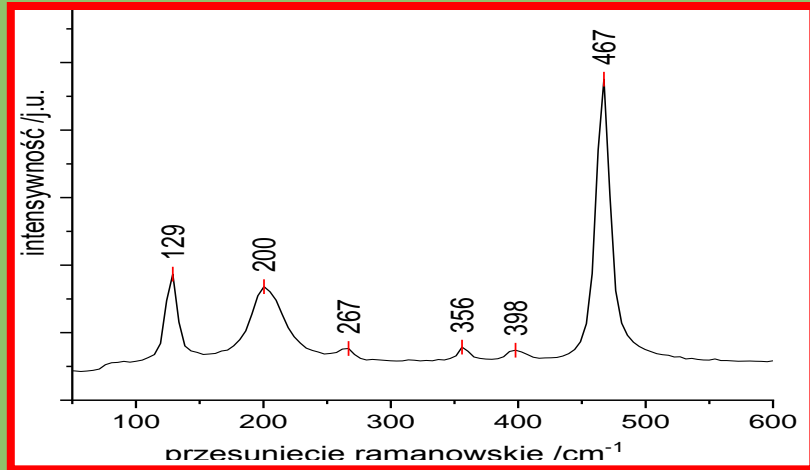


Względne intensywności refleksów pochodzących od kwarcu i mullitu, oraz wyraźne podniesienie poziomu tła, wskazujące na zawartość fazy szklistej, sugerują korzystniejsze właściwości popiołów z serii B do syntezy zeolitów.

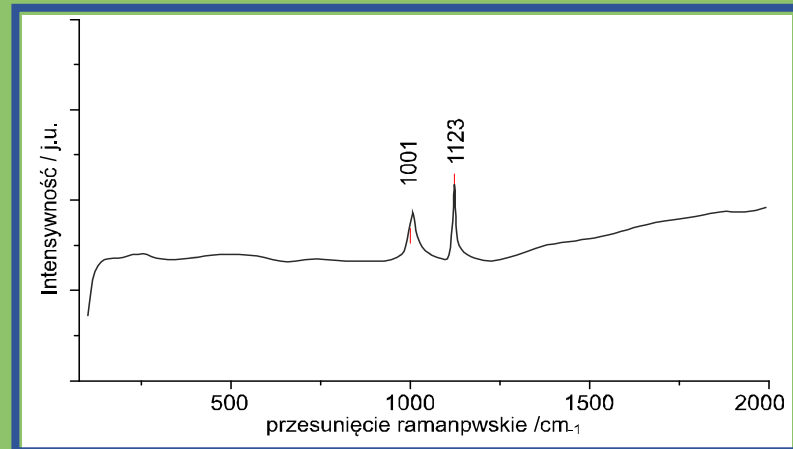
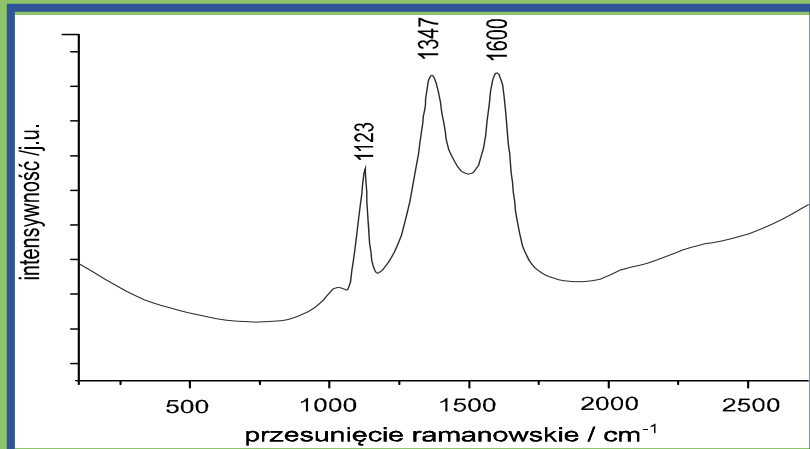
Mullit, kwarc oraz faza szklista mogą stanowić potencjalnie nośnik katalityczny. Hematyt może stanowić natomiast fazę aktywną.

Skład mineralny i fazowy cd.

Próbki serii A



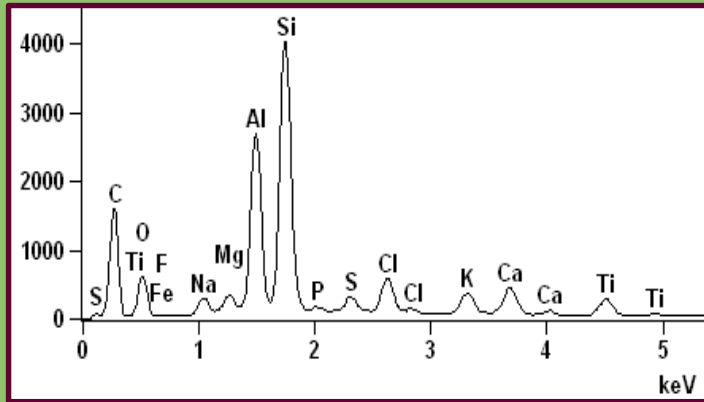
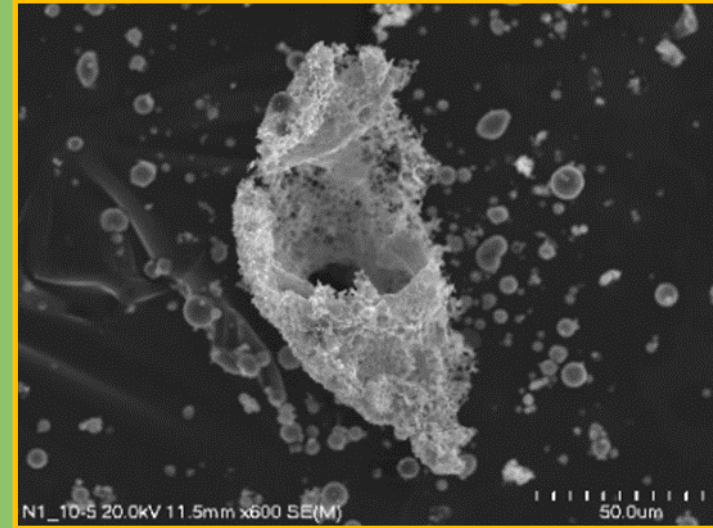
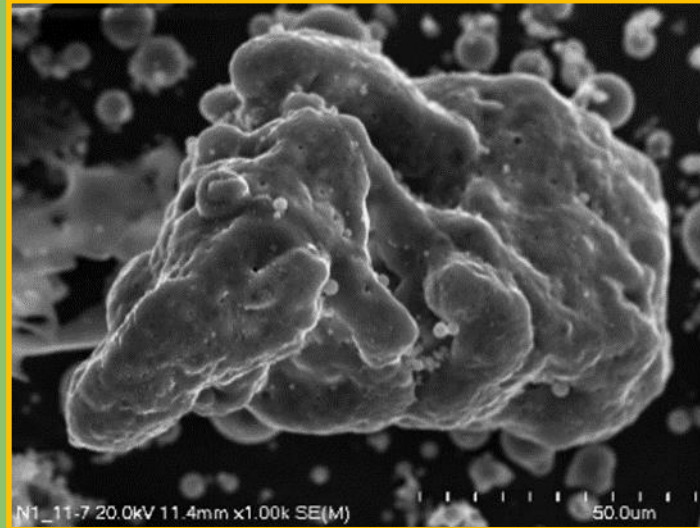
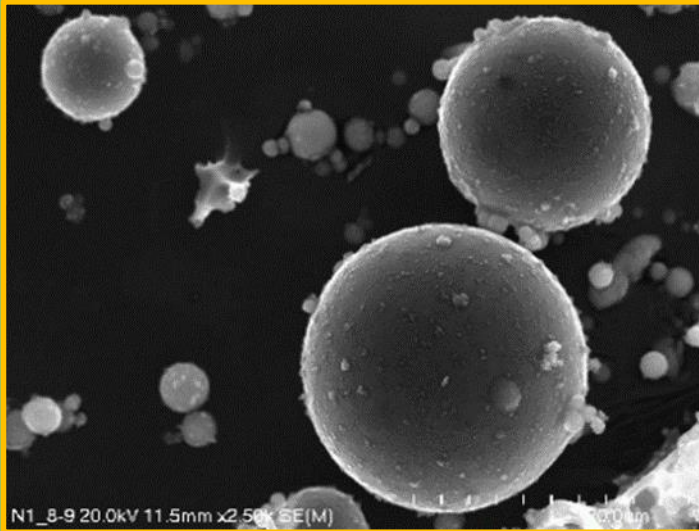
Próbki serii B



Widma ramanowskie potwierdzają obecność kwarcu oraz hematytu w próbkach serii A.

Pasma przy ok. 1350 cm^{-1} oraz 1600 cm^{-1} wskazują na obecność amorficznych form węglowych o charakterze grafitu (C=C) oraz grafenu (C=O). Wskazuje to na potencjał obu serii popiołów do wykorzystania jako sorbenty.

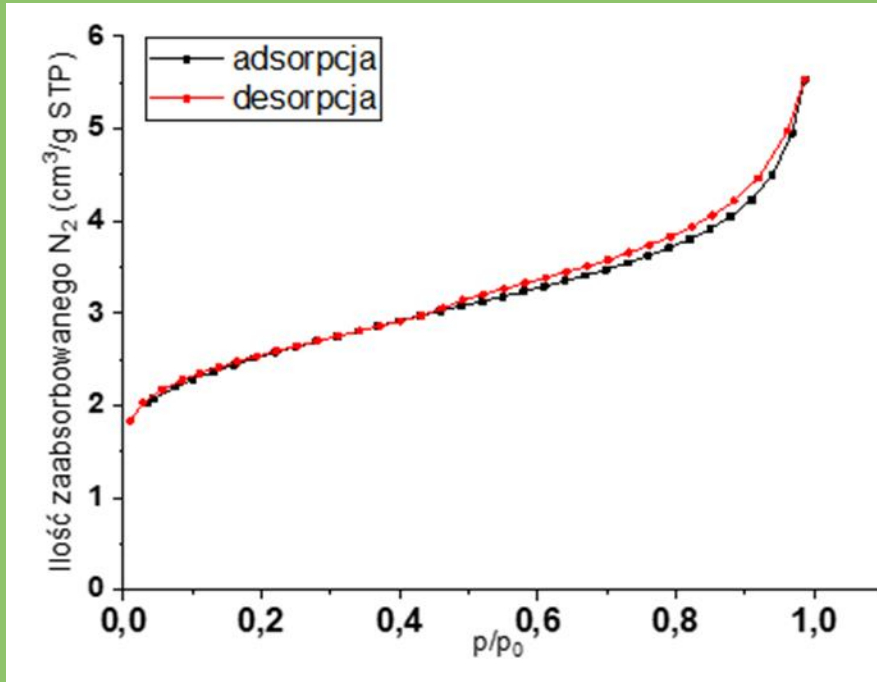
Właściwości teksturalne badanych próbek



Porównując częstość występowania poszczególnych typów ziaren w badanych seriach popiołów, zaobserwowano, że w popiołach z serii A częściej pojawiały się amorficzne ziarna glinokrzemianowe oraz niedopalony węgiel. Obniża to znacznie możliwość zastosowania popiołów w produkcji niektórych typów katalizatorów oraz ich użycia jako dodatku do farb.

W popiołach z serii B główny typ ziaren stanowiły cenosfery, co potencjalnie predestynuje je do wykorzystania w powyższych zastosowaniach.

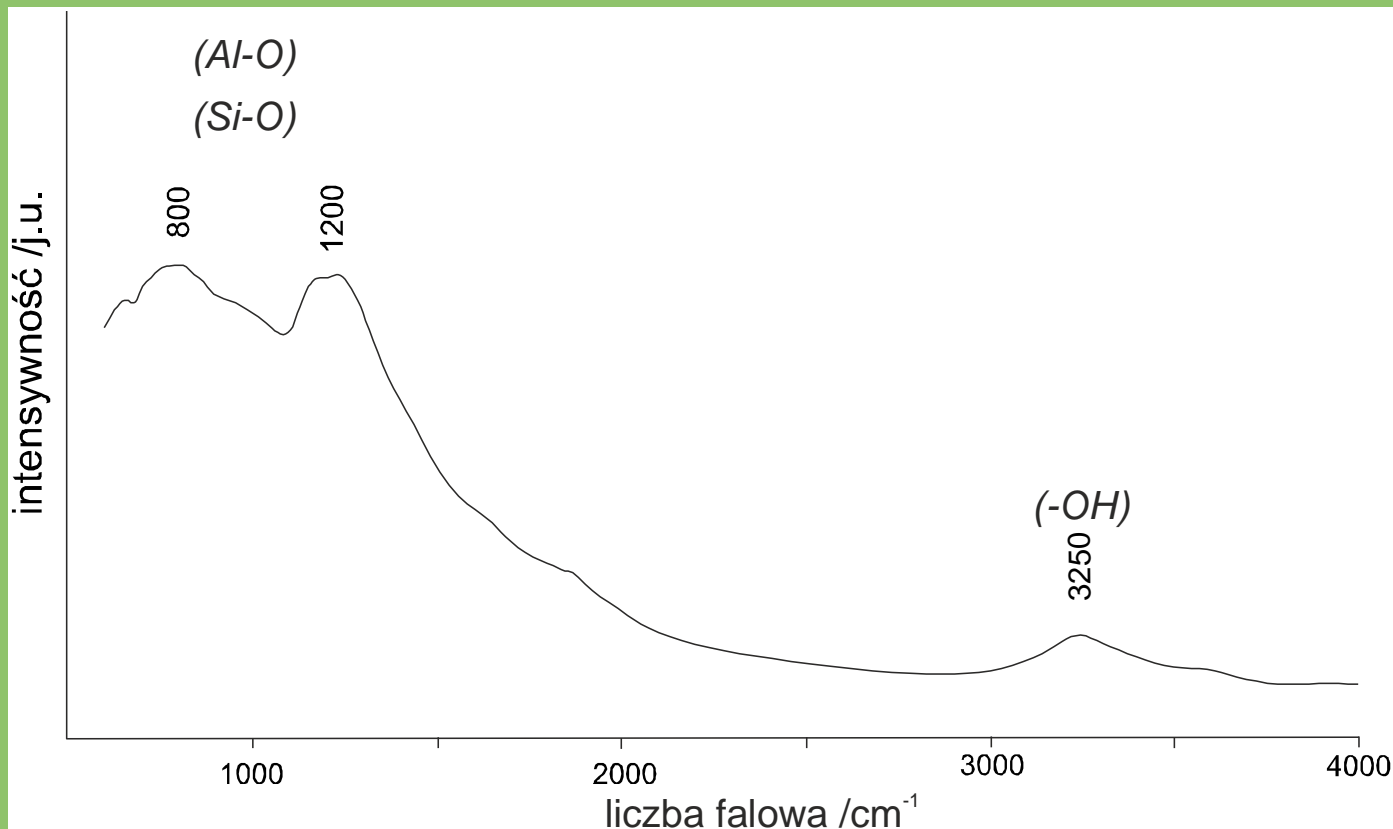
Właściwości teksturalne badanych próbek cd.



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

Popioły z serii A wykazują wyższe powierzchnie właściwe oraz charakteryzują je większe objętości adsorbentu w porównaniu z próbkami popiołów z serii B. Wskazuje to na zdecydowanie korzystniejsze właściwości tych popiołów do wykorzystania jako materiał adsorpcyjny.

Właściwości funkcjonalne badanych popiołów



W widmach DRIFT zarejestrowanych dla wszystkich badanych próbek występują dwa szerokie pasma w przedziale 600-1100 cm⁻¹ oraz 1100-1300 cm⁻¹. Są one związane z drganiami wiązań krzemoo- oraz glinotlenowych.

Szerokie pasmo z maksimum okolicach 3250 cm⁻¹ jest prawdopodobnie związane z grupami hydroksylowymi stabilizowanymi na powierzchni popiołów. Zwiększona liczba grup hydroksylowych może wspomagać zdolności sorpcyjne powierzchni popiołów. Sugeruje to także łatwość zwilżania powierzchni badanych popiołów.

Seria A

Seria B

Adsorbenty

**Synteza
zeolitów**

Dodatek do farb

Synteza katalizatorów

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 właściwości badanych popiołów lotnych w świetle przedstawionych możliwości ich proekologicznego zastosowania pozwalają rozważyć niżej wyspecyfikowane obszary zastosowań:

- dzięki stosunkowi molowemu Si/Al w zakresie 2,4 – 3,4 badane popioły stanowią potencjalnie wartościowy materiał wyjściowy do syntezy zeolitów P; 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 wyższą zawartość cenosfer oraz niższą zawartość niedopalonego węgla, stanowią potencjalnie bardziej wartościowy materiał do wykorzystania jako nośniki katalityczne czy też wypełniacze do farb oraz warstw izolacyjnych;
- wyższa powierzchnia właściwa, związana z obecnością niedopalonego węgla oraz występowanie wiązań z tlenem na powierzchni ziaren węglowych sugeruje możliwość zastosowania popiołów z serii A jako adsorbentów do oczyszczania wód lub gazów odlotowych.

Podziękowania



Praca realizowana w ramach studiów doktoranckich: *Interdyscyplinarne Środowiskowe Studia Doktoranckie „Fizyczne, Chemiczne i Biofizyczne Podstawy Nowoczesnych Technologii i Inżynierii Materiałowej” (FCB)*



Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny



Praca została zrealizowana ze wsparciem finansowym w ramach projektu UE POWR 03.02.00-00-I004/16