

MAGDALENA WOŹNIAK

Kielce University of Technology
Faculty of Civil and Environmental Engineering
al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7
25-314 Kielce, Poland

e-mail: wozniakmk@vp.pl

ANALYSIS OF SORPTION PROPERTIES OF CARBON FLY ASH SUBJECTED TO PRESSURE INFLUENCE OF CLIMATIC FACTOR

Abstract

The main source of fly ash is the energy sector. Consequently, there is a need to utilise this massive waste material. One of the proposed utilisation methods is the use of its sorption properties. The tests have been performed on coal ash taken from the electrofilters of the Kielce, Lublin and Rzeszów heat and power plants. The impact of the chemical and physical activation of ash on its sorption properties has been determined. The chemical modification has been focused on the application of NaOH into fly ash under certain temperature and pressure conditions, while the physical modification has been based on periodic freezing and defreezing of moistened samples. The aim of the physical modification has been to simulate the impact of decay processes in ash dumping conditions on surface properties of ash with the focus on the application of ash as sorbents. The level of absorption has been tested on a model stand with a spectrofotometric method with the use of methylene blue.

Keywords: fly ash, sorption properties, freezing

1. Introduction

Poland belongs to countries where the production of heat and electricity is mainly based on the combustion of coal or lignite. In Poland, energy plants – both commercial and industrial – consume more than 50 million Mg/yr of coal. This gives a picture of how massive the waste is that we have to deal with. In recent years, the use of ashes from the power industry has dramatically increased, from 42% to 96%. Disposal and recycling are the best available option and as such have priority. In many countries, power plant ashes and slags are treated not as industrial waste, but as a raw material [1]. Fly ash is used as a raw material for the production of cement and construction materials in civil engineering, road construction, land reclamation, mining, and to a lesser extent in agriculture and forestry [2, 3]. A separate application is to exploit the sorption properties of fly ash [4]. The ashes have found use for the production of sorbents used in waste management for removal of metal ions from wastewater as well as for the production of sorbents for the removal of SO₂ from flue gases [5–9].

Observations of how one deals with ashes in large industrial plants have shown that, given the growing demand for fly ash, it is no longer sufficient to just take ash directly from the electrostatic precipitators; one therefore takes recourse to the ashes previously stored in landfills. Ash storage often takes several months until receipt by the interested parties. Subsequently, the ashes are used in industrial processes. According to current law – the law on waste (Article 63, Official Journal of Current Legislation No. 62, item. 628 of 2001), it is acceptable to store ash from a power plant for a period of no longer than 36 months. In practice, the storage time of ashes in landfills ranges from a few weeks to two years. While being stored, the ashes are subject to the influence of weathering. As a result, their physical and chemical structure changes as compared to the ashes collected directly from an electrostatic precipitator. There is no sufficient information in literature about the changes taking place in the ashes because of weathering during storage, about the dynamics of these changes and about how these changes affect the functional characteristics of the

ashes. Among the functional properties of the ashes, this paper concentrates on their sorption properties, which are important in environment protection.

2. Characteristics of fly ashes

The composition of combustion waste depends on the type of coal burned (coal, lignite), the amount and the nature of its non – inflammable components (waste rock or soil) and technical equipment (boilers, mills, dust removal equipment) [15]. The composition of ash varies considerably, which is one of the reasons preventing their full utilization.

In the primary phase composition of fly ash the following can be found [9, 13]:

- vitreous phase (a large number of irregular aggregates, as well as a large number of spherical particles);
- crystalline phase, which is composed mainly of mullite, quartz, hematite, magnesium oxide, gypsum, magnetite, calcite, as well as calcium, magnesium, aluminum and iron oxides;
- clay phase (amorphous).

The basic chemical composition of fly ash [7]:

- clay silicates in quantities ranging from 60 to 70% of dry waste mass;
- iron, calcium, magnesium and potassium oxides - quantities of the order of a few percent;
- titanium, sodium and phosphorus oxides - in quantities ranging from 0.1 do 2%;
- sulphur oxides – in quantities ranging from 2 do 7% (for ashes from coal) and from 1 to 5% (for ashes from lignite);
- unburned coal – in quantities ranging from 2 do 5% of waste mass.

Fly ashes are characterized by varied specific surface area – 250–500 m²/kg and poorly developed pore structure. The degree of development of the grain surface and the size of specific surface area to a large extent determine their usefulness [9].

3. Test materials and methods

Raw materials. Fly ashes extracted directly from under electrostatic precipitators in thermoelectric power plants located in Kielce, Lublin and Rzeszów were used in laboratory experiments, Sampling in an air-dry state was consistent with the standard PN-EN 450-1.

In the experiment the climate factors including: humidity, ash – water interaction time, with emphasis on the frost factor were simulated. Simulation was conducted to estimate the actual changes taking place in the structure of ash molecules in natural storage conditions in temporary landfills called storage places.

The laboratory experiments included cyclic freezing of water-wetted ashes. The wetting of ashes was carried out with a constant ash – water ratio of 2:1 during the entire experiment. The wetting of the ashes was motivated by the intention to stimulate the destructive process of water crystallization while freezing samples.

The cycles of freezing/defreezing were repeated 20 times. It was assumed that one test cycle consisted of ash exposure to changing conditions including:

- 14 hours of freezing in the temperature of –15°C
- 10 hours of defreezing in room temperature of 200°C ± 10°C.

Ash structure may vary with time due to their reactivity in atmospheric conditions. Therefore, in order to eliminate the impact of other factors than freezing in the evaluation of the results it was necessary to take into account “reference sample”.

The reference sample was kept in the laboratory in a wet state, for a time corresponding to freezing tests. Conducting tests on a reference sample made it possible to estimate the impact of the time factor, humidification and chemical reactions (dissolution, precipitation, carbonation), and allowed to isolate the impact of a freezing factor.

The tests of sorption capacity were conducted on an organic substance – methylene blue – by the spectrophotometric method on AQUAMAT Thermo Scientific spectrophotometer.

The tests of sorption capacity consisted in mixing the ash sample of weight of 1g with a properly prepared dye solution – methylene blue in the quantity of 0.1 dm³.

The obtained suspension of ash and dye was shaken for four hours, and then filtered. In the filtered solution the concentration of the residual dye was determined spectrophotometrically. To determine sorption the procedures described in [4, 11] were used.

The tests of sorption capacity were conducted on:

- fly ashes extracted directly from under electrostatic precipitators in an air-dry state, hereinafter referred to as raw ashes;
- the ashes physically modified, that is after 5 and 20 cycles/days of freezing, as well as on the reference samples not subjected to freezing factor and of the same age as the frozen ones;
- raw ashes modified chemically by NaOH.

Chemical modification procedure aimed to create the structures of zeolite type [3] formed due to contact of ash with strong alkalines. The methodology used was based on the impact of NaOH on ash at room temperature of 20°C and at atmospheric pressure.

For this purpose, a 1-gram aliquot sample of ash was placed in a solution of 7M NaOH. The contact time of ash with NaOH was 21 hours. Then the precipitate was filtered, washed with warm distilled water and ethanol, filtered off and dried at 105°C.

4. Results and discussion

In fly ash collected for testing from three thermoelectric power plants located in Kielce, Lublin, Rzeszow, density and specific surface area were determined prior to tests of sorption capacity. The moisture content of the samples collected for examination was also determined. The tests were conducted in accordance with the standards PN-EN 450-1, PN-66/B-04100 and BS EN 196-6:1997. The above parameters are summarized in Table 1.

Table 1. Physical properties of fly ashes collected for examination

Year	Parameter	Kielce	Lublin	Rzeszów
2009	Specific surface area* [cm ² /g]	3952	3743	4421
2008		6170	4680	5350
2007		3240	2975	3016
2009	Specific density** [g/cm ³]	2.13	2.21	2.09
2008		2.13	2.24	2.11
2007		2.12	2.22	2.09
2009	Humidity [%]	0.21	0.18	3.76
2008		0.18	0.18	3.56
2007		0.19	0.17	4.12

*conducted by Blaine's method

**conducted according to the standard PN-EN196-6:1997

The examination of oxidic composition of fly ash samples was also conducted. The results are shown in Table 2.

The comparative study of methylene blue sorption capacity by ashes taken directly from under the electrostatic precipitators of the three mentioned thermoelectric power plants was conducted. The results are presented in Figure 1.

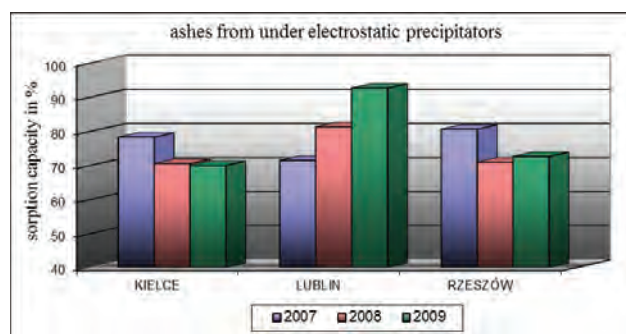


Fig. 1. Comparison of sorption capacity of raw ashes collected directly from under electrostatic precipitators of thermoelectric power plants: Kielce, Lublin, Rzeszów in the years 2007–2009

All ash samples tested showed a high sorption capacity. On average it was about 70%. The best sorption properties of an organic compound were observed for “raw” ash from Lublin and the weakest ones for ashes from Kielce.

Block diagrams in Figure 2 show the impact of weathering factors on the change of sorption capacity of the ashes from the three tested heat recovery installations.

Table 2. The analysis of chemical composition of fly ash samples collected from three thermoelectric power plants

	Kielce, %		Rzeszów, %		Lublin, %	
	2009	2008	2009	2008	2009	2008
SiO ₂	50.30	45.67	52.42	47.40	52.60	51.16
Al ₂ O ₃	23.41	23.47	25.25	22.12	25.10	22.24
Fe ₂ O ₃	9.19	8.01	7.43	5.96	8.87	6.86
CaO	6.35	5.09	4.59	3.62	4.06	4.04
MgO	4.22	3.69	3.73	2.72	2.90	2.81
K ₂ O	2.64	1.40	3.08	1.60	2.69	1.19
Na ₂ O	1.50	0.83	1.01	0.80	1.48	0.47
P ₂ O ₃	0.34		0.56		0.37	
SO ₃	0.52	0.61	0.39	0.44	0.24	0.92
	98.47	88.77	98.46	84.66	98.31	89.69
Roasting loss	4.75	7.52	15.26	12.06	15.16	7.31

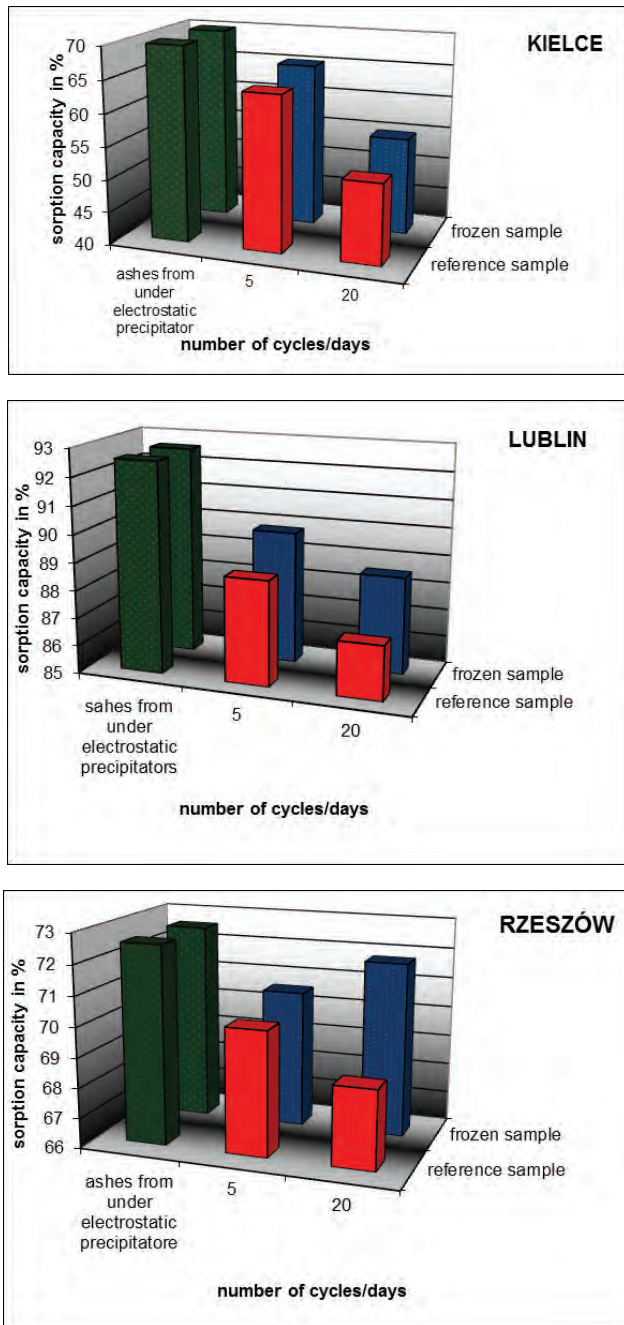


Fig. 2. Test results of the impact of freezing factor and exposure time on the sorption capacity of ashes collected from the three heat recovery installations (2009)

The block diagrams in Figure 2 illustrate that ashes coming directly from under the electrostatic precipitators have the best sorption properties. The reference samples show decreased sorption capacity of methylene blue. Cyclic freezing causes a slight improvement in sorption capacity of the ashes towards organic dye in comparison to ash from a reference sample, which can be explained by the influence of the freezing factor upon specific surface area.

In order to estimate the impact of climate factors, especially of low temperatures and their destructive effects on ash particles, it was purposeful to examine the specific surface area of the ashes. To determine the specific surface area BET – Isotherm Method was used.

As shown in Figure 3 frozen samples have much greater specific surface area than the reference samples after the same time of aging.

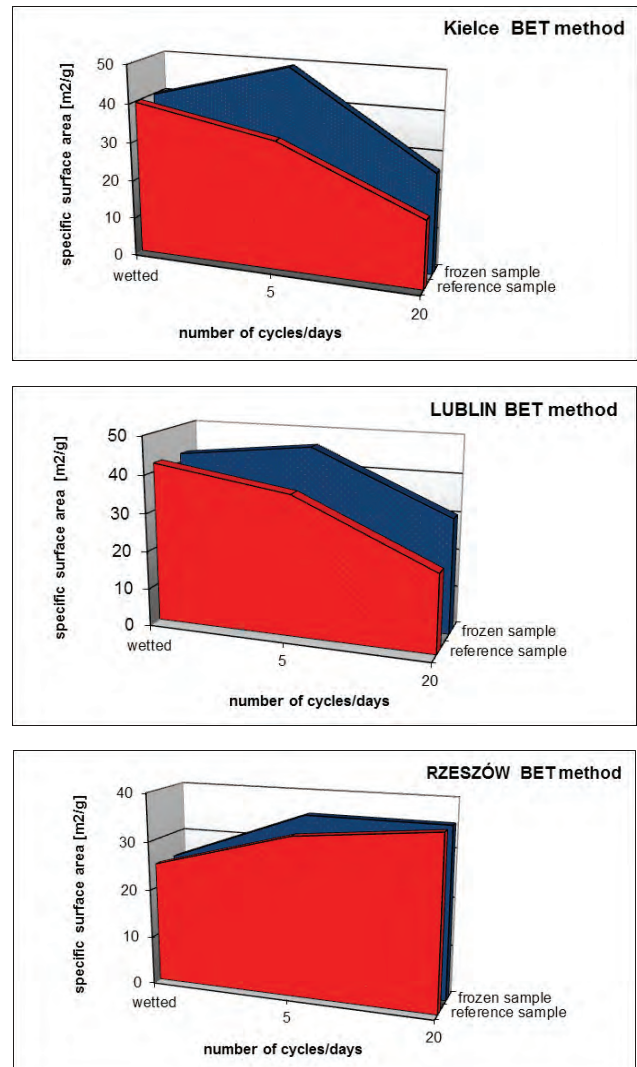


Fig. 3. Impact of freezing factor and exposure time on the change of specific surface area measured by BET method for the ashes collected from the three installations (2009)

In order to improve the sorption capacity of fly ashes they were subjected to chemical modification by NaOH solution. The modification was carried out according to the procedure described in [16].

As a result of chemical modification on the surface of the ash particles the structures of zeolite characteristics were formed, as shown in Figure 4.

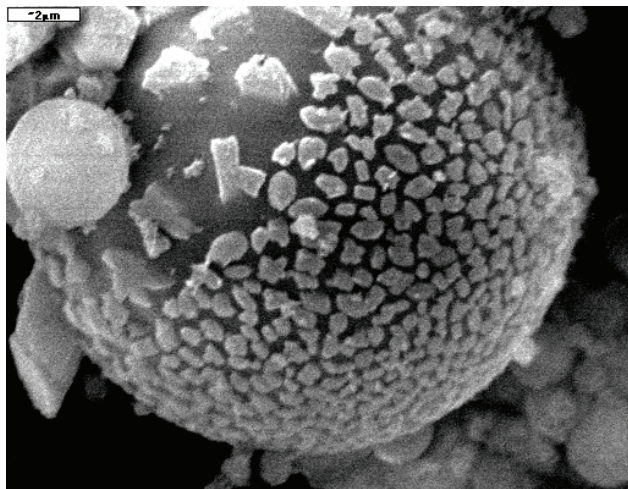


Fig. 4. SEM. Microscopic structure of individual grain of fly ash after modification (Heat and Power Station in Kielce), 7500x magnification

Figure 5 presents the changes of sorption capacity of ashes collected in an air – dry state directly from under electrostatic precipitators before and after chemical modification. The largest increase of sorption after chemical modification has been observed in the case of fly ashes from the thermoelectric power plant in Rzeszów.

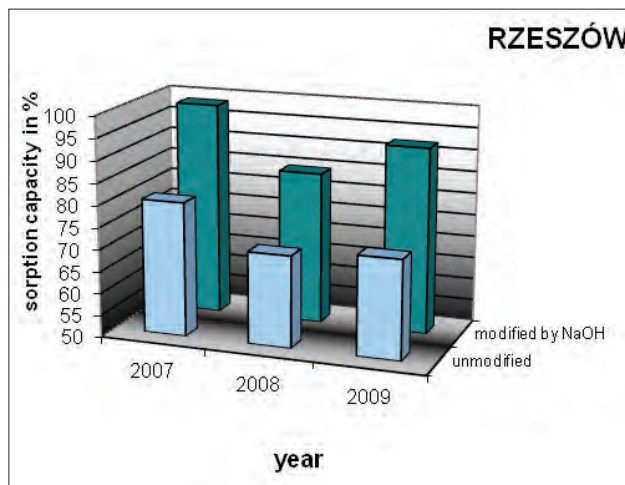
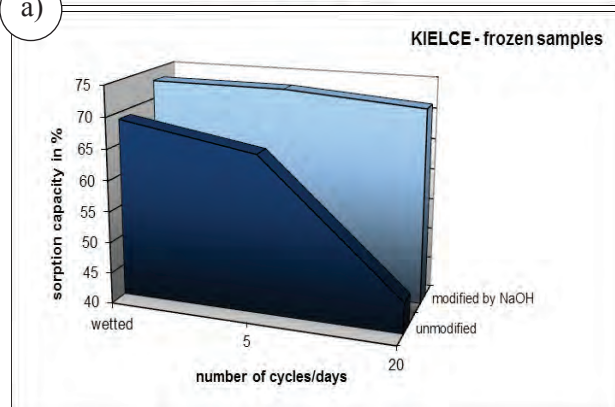
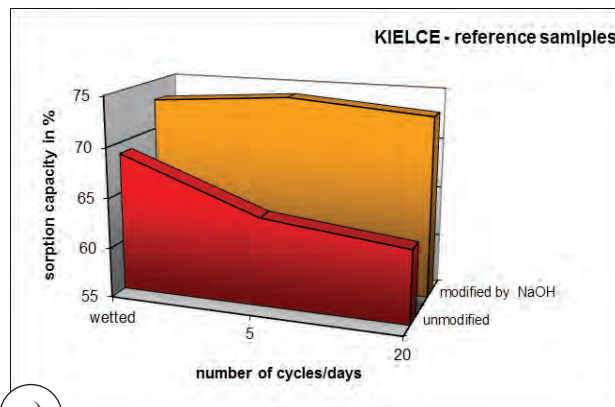
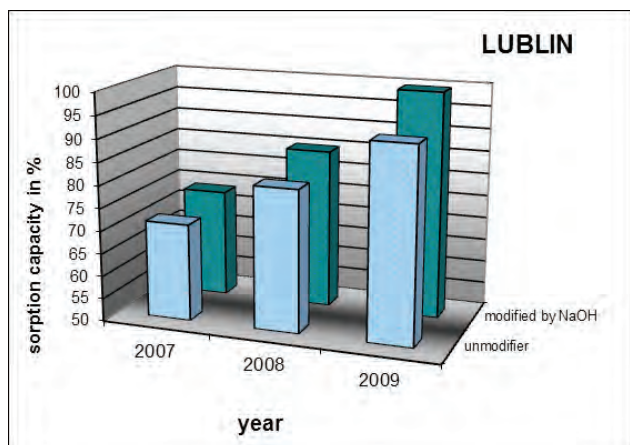
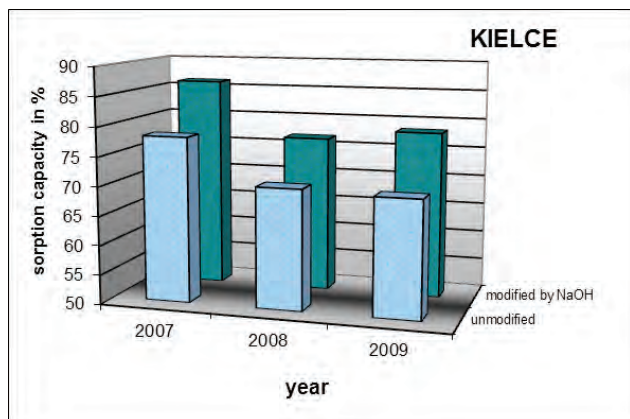


Fig. 5. The results of the examination of sorption capacity of ashes obtained from under electrostatic precipitators in the three installations (between 2007-2009) before and after chemical modification

Chemical modification improves sorption capacity of ashes subjected to weathering and freezing factors, humidity and sorption of carbon dioxide from the air, as shown in Figure 6.



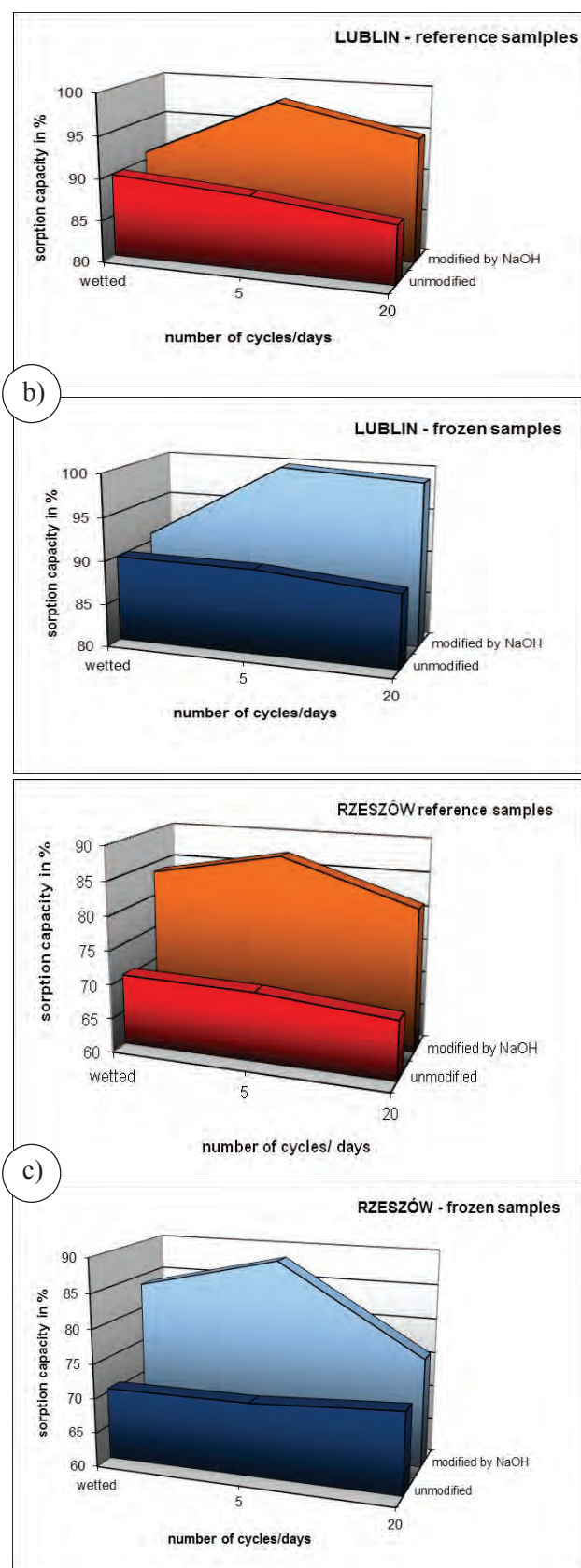


Fig. 6. Impact of weathering factor upon sorption capacity of ashes collected from the installations in: a) Kielce, b) Lublin, c) Rzeszów (year 2009)

4. Conclusions

Although fly ashes are well-recognized and have found numerous applications it is reasonable to continue the search for their new uses. It seems particularly important to find application of waste deposited in temporary landfills.

Carbon fly ashes collected from the installations in Kielce, Lublin and Rzeszów, exhibit good sorption of organic matter. Ashes coming directly from under the electrostatic precipitators show better sorption properties than the samples subjected to weathering factor. The ashes disposed in temporary landfills can be used as sorbents. In our study, it was confirmed that the ashes subjected to weathering can be used as sorbents. It has been shown that the sorption capacity of the ashes can be improved by chemical conversion, for example in a strongly alkaline NaOH environment. This application of deposited fly ash has two advantages: on the one hand it allows to obtain a new product – high-performance sorbent and on the other hand it enables utilization of environmentally troublesome furnace waste.

References

- [1] Trzepieżczyńska I., *Charakterystyka i możliwości utylizacji odpadów z odsiarczania spalin*. Ochrona Środowiska nr 1 (64), s. 9–12, (1997).
- [2] Derkowski A., *Zeolit – popiołowy owoc XXI wieku*, Szare na Żłote, 10, s. 55–56, (2003).
- [3] Suchecki T. T., *Zeolity z popiołów lotnych. Otrzymywanie i aplikacje w inżynierii środowiska*, Wrocław, p. 15–17, (2005).
- [4] Woolard C.D., Strong J., Erasmus C.R., *Evaluation of the use of modified coal ash as a potential sorbent for organic wastes streams*. Applied Geochemistry 17, pp. 1159–1164, (2002).
- [5] Skalmowski K., *Poradnik gospodarowania odpadami: poradnik dla specjalistów i referentów d/s ochrony środowiska*. Warszawa, (2002).
- [6] Steenari B.M. et al., *Chemical and leaching characteristics of ash from combustion of coal, peat and wood in a 12 MW CFB – a comparative study*, Fuel 78, pp. 249–258, (1999).
- [7] Iyer R., *The surface chemistry of leaching coal fly ash*, Journal of Hazardous Materials B93, pp. 321–329, (2001).
- [8] Iyer R.S. et al., *The role of diffuse double layer in leaching of calcium from the surface of fly ash particles*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 177, pp. 69–74, (2001).
- [9] Cheerarat R., Jaturapitakkul Ch., *A study of disposed fly ash from landfill to replace Portland cement*, Waste Management 24, pp. 701–709, (2004).

- [10] Łączny J.M., Adamski M., *Model matematyczny oddziaływania składowisk odpadów energetycznych na środowisko*, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Prace i Studia, Wrocław (2002).
- [11] Łączny J.M., *Model emisji zanieczyszczeń ze składowisk odpadów energetycznych do wód podziemnych*, Instytut Kształtowania Środowiska, Oddz. Kielce–Warszawa (1983).
- [12] Kalisz M., *Ocena możliwości wykorzystania popiołów lotnych do blokowania odcieków ze składowisk odpadów komunalnych*, *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów*, 39, s. 4, (2005).
- [13] Giergiczny Z., *Popioły lotne z dużą zawartością wapnia*, *Cement Wapno Beton* nr 5, s. 271–282, (2005).
- [14] Ilic M., Cheeseman Ch., Sollars Ch., Knight J., *Mineralogy and microstructure of sintered lignite coal fly ash*, *Fuel*, 82, pp. 331–336, (2003).
- [15] Skalmowski K., *Poradnik gospodarowania odpadami: poradnik dla specjalistów i referentów d/s ochrony środowiska*. Verlag Dashofer, Warszawa (2002).
- [16] Kucowski J., Laudyn D., Przekwas M., *Energetyka a ochrona środowiska*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1993.
- [17] Żygadło M., Seweryn A., Woźniak M., *Evaluation of the use of coal fly ash from municipal heat – power plant with regard to foreign experiences*, *Structure and Environmental*, vol. 2, pp. 40–51, (2002).

The research was co-financed by the European Social Fund within the project “Invention - the potential of young researchers and knowledge/innovation transfer as support to key areas of the economy of Świętokrzyskie Province, identification number WND-POKL.08.02.01-26-020/1”

Magdalena Woźniak

Analiza właściwości sorpcyjnych popiołów lotnych powęglowych poddanych presji warunków klimatu

1. Wstęp

Polska należy do krajów, w których wytwarzanie energii cieplnej i elektrycznej oparte jest głównie na spalaniu węgla kamiennego lub brunatnego. Przemysł energetyczny – zarówno energetyka zawodowa jak i przemysłowa – zużywa w Polsce ponad 50 mln Mg/a samego węgla kamiennego, co pokazuje z jak wielkim odpadem mamy do czynienia. Na przestrzeni ostatnich lat radykalnie wzrosło wykorzystanie popiołów z energetyki z 42% do 96%. Utylizacja i odzysk stanowią najlepsze z dostępnych rozwiązań i jako takie mają pierwszeństwo. Popioły i żużle elektrowniane są traktowane w wielu krajach nie jako odpady przemysłowe, lecz jako surowiec [1]. Popiół lotny używany jest jako surowiec do produkcji cementu i materiałów budowlanych, w inżynierii lądowej, do budowy dróg, rekultywacji terenów, w górnictwie, oraz w mniejszym zakresie w rolnictwie i w leśnictwie [2–3]. Odrębnym kierunkiem zastosowań jest wykorzystanie zdolności sorpcyjnych popiołów [4]. Popioły znalazły bowiem zastosowanie do produkcji sorbentów wykorzystanych w gospodarce odpadami do usuwania jonów metali ze ścieków, do produkcji sorbentów do usuwania SO₂ z gazów odlotowych [5–9].

Obserwacje sposobu postępowania z popiołami w dużych instalacjach przemysłowych dowodzą, że

wobec rosnącego zapotrzebowania na popioły nie wystarcza już popiołów pobranych bezpośrednio spod elektrofiltrów i sięga się po popioły uprzednio zmagazynowane na kwaterach. Magazynowanie popiołów trwa często szereg miesięcy do chwili odbioru przez zainteresowane podmioty. W dalszej kolejności popioły są wykorzystywane w procesach technologicznych. Według aktualnego stanu prawnego – ustaw o odpadach (art. 63, Dz.U. nr 62, poz. 628, 2001 r.) dopuszczalne jest magazynowanie popiołów z elektrowni przez okres nie dłuższy niż 36 miesięcy. W praktyce czas magazynowania popiołów w otwartych kwaterach wynosi od kilku tygodni do dwóch lat. W okresie magazynowania popioły podlegają oddziaływaniom wietrzeniowym. W efekcie zmieniają się ich właściwości fizyczne i chemiczne, zmienia się ich struktura w stosunku do popiołów pobranych bezpośrednio spod elektrofiltrów. Brak jest w literaturze dostatecznych informacji na temat zmian dokonujących się w popiołach poddanych czynnikom wietrzeniowym w czasie ich magazynowania, jaka jest dynamika tych zmian i jak te zmiany wpływają na cechy użytkowe popiołów. Spośród cech użytkowych popiołów w publikacji skoncentrowano się na właściwościach sorpcyjnych popiołów, co ma istotne znaczenie w ochronie środowiska.

2. Charakterystyka popiołów lotnych

Skład odpadów paleniskowych zależy od rodzaju spalonego węgla (kamienny, brunatny), ilości i rodzaju zawartych w nim części niepalnych (skały płonnej lub gruntu) oraz parametrów technicznych urządzeń (kotły, młyny, urządzenia odpylające) [15]. Skład popiołów zmienia się w szerokich granicach co jest jednym z powodów utrudniających ich pełne wykorzystanie.

W podstawowym składzie fazowym popiołów lotnych można wyróżnić [9, 13]:

- fazę szklaną (o dużej ilości nieregularnych agregatów, a także znacznej liczbie ziaren kulistych);
- fazę krystaliczną, w składzie której występuje głównie: mullit, kwarc, hematyt, tlenek magnezu, gips, magnetyt, kalcyt, tlenki wapnia, magnezu, glinu, żelaza;
- fazę ilastą (bezpostaciową).

Podstawowy skład chemiczny popiołów lotnych stanowią [7]:

- glinokrzemiany – w ilościach od 60 do 70% suchej masy odpadów;
- tlenki żelaza, wapnia, magnezu i potasu – w ilościach rzędu kilku procent;
- tlenki tytanu, sodu i fosforu – w ilościach od 0,1 do 2%;
- tlenki siarki – w ilościach od 2 do 7% (dla popiołów z węgla kamiennego) i od 1 do 5% (dla popiołów z węgla brunatnego);
- nie spalony węgiel – w ilościach od 2 do 5% masy odpadów.

Popioły lotne charakteryzują się zróżnicowaną powierzchnią właściwą – 250–500 m²/kg oraz słabo rozwiniętą strukturą porową. Stopień rozwinięcia powierzchni ziaren i wielkość powierzchni właściwej w dużym stopniu decydują o ich przydatności [9].

3. Materiały i metody badań

Surowce. W badaniach laboratoryjnych wykorzystano popioły lotne pobrane bezpośrednio spod elektrofiltrów z elektrociepłowni zlokalizowanych w Kielcach, Lublinie i Rzeszowie. Pobór prób w stanie powietrzno-suchym odbywał się zgodnie z normą PN-EN 450-1.

W przeprowadzonym eksperymencie prowadzona była symulacja czynników klimatu: **wilgotności, czasu oddziaływania popiołów – woda, z uwzględnieniem czynnika mrozowego**. Symulacja miała na celu oszacowanie rzeczywistych zmian dokonujących się w strukturze cząsteczek popiołowych w naturalnych warunkach składowania na kwaterach

składowiska czasowego – tzw. magazynu. Zakres przeprowadzonych badań eksperymentalnych w warunkach laboratoryjnych obejmował cykliczne zamrażanie popiołów. Cyklicznemu zamrażaniu poddawano popiół zwilżony wodą. Zwilżanie popiołów prowadzono z zachowaniem stałego stosunku popiołów – woda równym 2:1 podczas całego eksperymentu. Nawilżanie popiołów było uzasadnione symulacją destrukcyjnego wpływu krystalizacji wody w procesie zamrażania prób.

Cykle zamrażania/rozmarzania powtarzano 20-krotnie. Przyjęto, że na jeden cykl badawczy składały się ekspozycje prób popiołów na zmienne warunki, w tym:

- 14 godzin zamrażania w temperaturze -15°C;
- 10 godzin rozmarzania w warunkach pokojowych w temp. 20°C ± 1°C.
- Struktura popiołów z powodu ich reaktywności w warunkach atmosfery może zmieniać się w czasie. Dlatego w celu wyeliminowania w ocenie wyników badań wpływu innych czynników niż czynnik mrozowy, konieczne było uwzględnienie „próby odniesienia”. Próba odniesienia przechowywana była w warunkach laboratoryjnych w stanie wilgotnym, w czasie odpowiadającym próbom zamrażanym. Prowadzenie badań na próbie odniesienia umożliwiło oszacowanie wpływu czynnika czasu, nawilżania i zachodzących reakcji chemicznych (rozpuszczanie, strącanie, karbonatyzacja), a także umożliwiło wyizolowanie wpływu czynnika mrozowego.

Badania zdolności sorpcyjnych przeprowadzone zostały wobec substancji organicznych – błękitu metylenowego – metodą spektrofotometryczną na spektrofotometrze AQUAMATE Thermo Scientific.

Badania zdolności sorpcyjnych polegały na wymieszaniu naważki popiołu o masie 1 g z odpowiednio przygotowanym roztworem barwnika – błękitu metylenowego, w ilości 0,1 dm³. Sporządzoną zawiesinę popiołu i barwnika wytrząsano cztery godziny, a następnie przesączano. W przefiltrowanym roztworze określono metodą spektrofotometryczną stężenie pozostałego barwnika. Do badań sorpcji wykorzystano procedury opisane w literaturze [4, 11].

Badania zdolności sorpcyjnych prowadzone były na:

- popiołach pobranych bezpośrednio spod elektrofiltrów w stanie powietrzno-suchym, nazywanych dalej **popiołami „surowymi”**;
- na popiołach modyfikowanych fizycznie, czyli po 5 i 20 cyklach/dobach zamrażania, a także

na próbach odniesienia – próbach nie poddawanych działaniu czynnika mrozowego, a będących w tym samym wieku co próby zamrażane;

- na popiołach surowych modyfikowanych chemicznie za pomocą NaOH.

Procedura **modyfikacji chemicznej** zmierzała do utworzenia struktur typu zeolitów [3], które powstają w warunkach kontaktu popiołu z silnymi alkaliarnymi. Przyjęta metodyka polegała na oddziaływaniu na popiół roztworu NaOH w warunkach temperatury pokojowej 20°C i pod ciśnieniem atmosferycznym. W tym celu reakcji poddano naważkę 1 g popiołu, którą umieszczono w roztworze 7 M NaOH. Czas kontaktu popiołu z NaOH wynosił 21 godzin. Następnie osad odsączono, przemyto ciepłą wodą destylowaną i etanolem, odfiltrowano i wysuszono w temperaturze 105°C.

4. Wyniki i dyskusja

W popiołach lotnych pobranych do badań z trzech elektrociepłowni: Kielce, Rzeszów i Lublin przed przystąpieniem do badań nad zdolnościami sorpcyjnymi zostały określone: gęstość i powierzchnia właściwa. Ustalona została także wilgotność prób pobranych do badań. Badania zostały wykonane zgodnie z normą: PN-EN 450-1, PN-66/B-04100 oraz PN-EN 196-6:1997. Wartości powyższych parametrów zestawiono w tabeli 1.

Wykonano badania porównawcze zdolności sorbowania błękitu metylenowego przez próby popiołów pobranych bezpośrednio spod elektrofiltrów z trzech omawianych instalacji. Uzyskane wyniki przedstawiono na wykresach na rysunku 1.

Wszystkie badane próby popiołów wykazały wysoką zdolność sorpcji. Średnio około 70%. Najlepszymi właściwościami sorbcyjnymi związku organicznego charakteryzowały się „surowe” popioły lubelskie, najslabszymi – popioły kieleckie.

Wykresy na rysunku 2 przedstawiają wpływ czynników wietrzeniowych na zmianę zdolności sorpcyjnych popiołów z badanych trzech instalacji odzysku ciepła. Wykresy ilustrują, że omawiane popioły pochodzące bezpośrednio spod elektrofiltrów charakteryzują się najlepszymi właściwościami sorpcyjnymi. Próby odniesienia charakteryzują się spadkiem zdolności sorbowania błękitu metylenowego. Cykliczne zamrażanie powoduje nieznaczną poprawę zdolności sorpcyjnych popiołów wobec barwnika organicznego w porównaniu do popiołów z prób odniesienia, co można tłumaczyć wpływem czynnika mrozowego na wzrost powierzchni właściwej.

W celu oszacowania wpływu czynników klimatu, a szczególnie działania niskich temperatur i ich destrukcyjnego wpływu na cząsteczki popiołowe, celowe było zbadanie powierzchni właściwej popiołów. W tym zakresie przeprowadzono badania powierzchni właściwej metodą izoterm BET.

Jak przedstawiają wykresy na rysunku 3 próby zamrażane mają zdecydowanie większą powierzchnię właściwą niż próby odniesienia po tym samym czasie leżakowania.

W celu poprawy zdolności sorpcyjnych badanych popiołów poddano je modyfikacji chemicznej roztworem NaOH. Modyfikację przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w publikacji [16].

W wyniku modyfikacji chemicznej na powierzchni ziaren popiołów utworzyły się struktury o charakterze zeolitów, co ilustruje rysunek 4.

Na rysunku 5 przedstawiono zmiany zdolności sorpcyjnych popiołów pobranych w stanie powietrzno-suchym bezpośrednio spod elektrofiltrów przed i po modyfikacji chemicznej. Największy wzrost sorpcji po modyfikacji chemicznej zaobserwowano w przypadku popiołów pochodzących z Elektrociepłowni Rzeszów.

Modyfikacja chemiczna poprawia zdolności sorpcyjne także popiołów poddanych wcześniej działaniu czynników wietrzeniowych z udziałem czynnika mrozowego, wilgoci i sorpcji dwutlenku węgla z powietrza, co przedstawiają wykresy na rysunku 6.

5. Wnioski

Mimo że popioły lotne są materiałem dobrze rozpoznanym i wykorzystywanym w świecie, uzasadnione jest dalsze poszukiwanie ich nowych zastosowań. Szczególnie istotne jest poszukiwanie możliwości wykorzystania odpadów zdeponowanych na składowiskach czasowych.

Popioły powęglowe pobrane z instalacji: Kielce, Lublin, Rzeszów, wykazują dobre właściwości sorpcyjne wobec substancji organicznych. Popioły pochodzące bezpośrednio spod elektrofiltrów charakteryzują się lepszymi właściwościami sorpcyjnymi w odniesieniu do prób poddanych presji czynników wietrzeniowych. Popioły zdeponowane na składowiskach czasowych mogą być wykorzystane w charakterze sorbentów. W badaniach własnych potwierdzono, że popioły, które podlegają działaniom czynników wietrzeniowym mogą być wykorzystane w charakterze sorbentów. Wykazano, że zdolności sorpcyjne popiołów można poprawić w drodze konwersji chemicznej, np. w silnie alkalicznym środowisku

NaOH. Taki sposób wykorzystania deponowanych popiołów lotnych pozwala z jednej strony wytworzyć nowy produkt – tj. sorbent wysokiej skuteczności – a z drugiej zagospodarować uciążliwy dla środowiska odpad paleniskowy.

Praca współfinansowana ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Projektu „INWENCJA - Potencjał młodych naukowców oraz transfer wiedzy i innowacji wsparciem dla kluczowych dziedzin świętokrzyskiej gospodarki” o numerze identyfikacyjnym WND-POKL.08.02.01-26-020/1.