

MARIA ŻYGADŁO¹
AGNIESZKA SEWERYN²
MAGDALENA WOŹNIAK³

Kielce University of Technology
al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7
25-314 Kielce, Poland

¹e-mail: zygadlo@tu.kielce.pl

²e-mail: aseweryn@anr.rz.pl

³e-mail: maka@tu.kielce.pl

EVALUATION OF THE USE OF COAL FLY ASH FROM MUNICIPAL HEAT – POWER PLANT WITH REGARD TO FOREIGN EXPERIENCES

Abstract

The residues from coal combustion are classified as a byproduct harmful to the environment, difficult for transportation and use. These are mainly fly and bottom ashes and slag. Although some of them find practical application, mainly in the construction industry, the majority is still stored. This is particularly true for ashes from power plants. Understandably, the disposal of ashes is of great ecological and economic importance. Recycling and recovery are the best available options here. Foreign experiences have shown that fly ashes can be a valuable resource for production of synthetic zeolites.

Natural zeolites are used in numerous economic and industrial sectors. Their limited resources raise the need to look for and apply synthetic products. Since fly ashes obtained from coal are similar to natural zeolites in terms of structure and chemical composition, it is possible to use them as a raw material for the synthesis of zeolites. The aim of the research was to assess the possibility of zeolite synthesis from fly ash - obtained from the municipal power plant – by means of chemical conversion method. In the experiment, the coal ash collected from under electrostatic precipitators in Kielce Power Plant was used. The effect of chemical activation on the sorption properties of coal ash was examined. The chemical conversion consisted in fly ash – NaOH solution interaction under specified temperature and pressure. The influence of changes in the structure of individual grains of fly ash (SEM studies) on their sorption properties was estimated. The level of adsorption on the model stand was tested by means of spectrophotometric method using methylene blue. The modification results and sorption properties of ashes for the set parameters (NaOH concentration, temperature, reaction time) were assessed. The microscopic and X-ray observations as well as specific surface changes indicate that after modification new crystal structures improving sorption capacity were obtained.

The aim of the paper is to assess the possibility of utilizing the furnace waste from Kielce Power Plant. A necessary condition for the recovery and utilization of the waste is to identify their characteristics and properties.

Keywords: coal fly ash, fly ash recycling, zeolites

1. Introduction

According to the Polish standard PE-EN-450 the criteria limiting the use of ash in concrete production is a high content of chlorides, sulfates and loss on ignition. The high ignition loss is usually typical of ashes from power plants and makes them unsuitable for use in construction engineering. Therefore, they are deposited in landfills. This, however, generates costs connected with securing and monitoring the landfills and poses a threat to the environment. Thus, the need arises for finding ways and means for secure application of the fly ashes.

A relatively new direction discussed in the literature is the use of sorption capacity of ash (Woolard et al., 2002). Ashes collected directly from under the electrostatic precipitators have high sorption capacity for pollutants in wastewater so they are applied in the production of sorbents used in the treatment of wastewater and waste gases (Cheerarat and Jaturapitakkul, 2004; Iyer, 2002).

Chemically modified ashes show even higher sorption capacity. Fly ashes, especially those with significant content of aluminum and silicon, can be used to manufacture zeolites by means of chemical

conversion. The impact of alkalis (NaOH, KOH) on the coal ashes at specified temperature and pressure conditions leads to the creation of zeolite-structure bodies. [Zones and Davis, 1996, Woolard et al., 2002; Hollman et al., 1999].

Fly ash is collected by electrostatic or mechanical precipitation (Łączny, 2002). It is a fine-grained powder, a heterogeneous mixture of particles of different shapes and sizes, composed of spherical glass particles, a large number of irregular aggregates and balls of colorless slag glaze with an empty interior. Fly ash contains also a small amount of elongated slivers of unburned carbon.

Grain size of furnace waste is closely related to the specific surface area of ash, as measured by both Blaine and BET method (Blanco et al., 2005). The specific surface area of ash determined by Blaine's method for silicate ash is above 250 m²/kg, for aluminum ash above 300 m²/kg, and for calcium ash ranges from 300 to 500 m²/kg (Łączny, 2002).

The density of the furnace waste depends on the type of coal burned. The density of fly ash is affected by: the composition of mineral matter, the amount of unburned carbon and the shape and structure of individual grains of ash (Bastian, 1980). The density of furnace waste is 1.9 ÷ 2.4 g/cm³, and is smaller than the density of sandy and silty soil, which is 2.6 ÷ 2.75 g/cm³ (Kucowski, 1997).

The degree of development of fly-ash grain surface and the size of the specific surface area to a large extent determine their usefulness (Łączny, 2002). In the basic phase composition of fly ash the following phases are distinguished (Łączny and Adamski, 2002; Ilic et al. 2003):

- glassy phase (with a large number of irregular aggregates) and considerable number of spherical grains,
- crystalline phase which consists of mullite, quartz, hematite, magnesium oxide, gypsum, magnetite, calcite, calcium oxide,
- clay phase (amorphous).

The following mineral composition of furnace ash was found: (Skalmowski, 2002; Scheetz and Earle, 1998):

- oxide minerals – Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO;
- metallic grains – mainly Fe (having a spherical form);
- silicates and aluminosilicates – of the the insular, ring, chain, layered and spatial structure.

The morphological diversity of ash particles is shown in Figure 1.

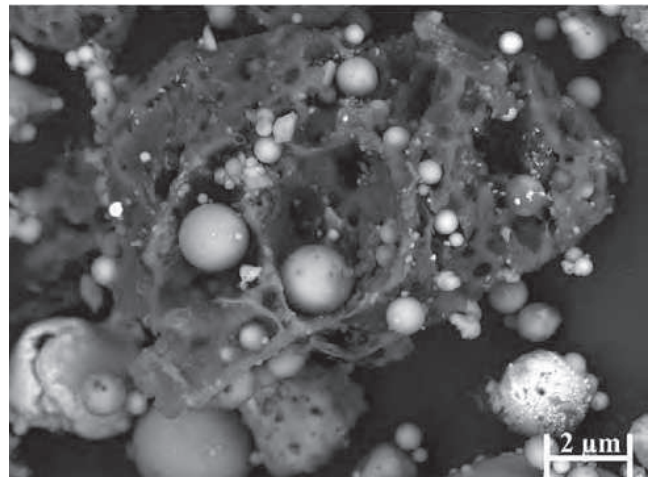


Fig. 1. A porous char residue (unburnt carbon) showing capture (trapping) of fine particles of fly ash (microspheres). SEM carbon natural surface on the ESP fly ash sample (Goodarzi i Sanei, 2009)

The chemical composition of the furnace waste varies in broad ranges – which is one of the reasons hindering their full utilization. The properties of fly ash are determined by a number of factors, of which the most important are: the type of coal burned and the type of installation in which the coal is burned (a type of boiler and technological conditions of coal burning) (Giergiczny, 2005).

Figure 2 illustrates the areas of coal ash utilization limited by the following criteria: pozzolanic properties, particle size and chemical composition. Pozzolanic properties of coal ash enable obtaining materials of low mechanical strength that can be used to stabilize the waste and as an ingredient in cement production.

Due to high splitting ash can be used as filler for asphalt, plastics, paper and its coarser fractions for grinding and polishing powders. In addition, ash is used for the production of ceramic products such as brick, glass and refractory materials.

With the right chemical composition fly ash can be a valuable source for the recovery of magnetite microspheres (a very good filler for rubber and plastics), coal, silica, alumina, iron. It is also used as a raw material in cement production if the quality condition is fulfilled. In addition, it can be a beneficial additive to agricultural soils.

The construction and road industries are the areas where fly ash is most widely applied. It is utilized in: land reclamation, fillings in underground mining, land fillings, fortifications of embankments, highway engineering and construction of dams.

Figure 3 illustrates utilization of coal ash in the construction industry.

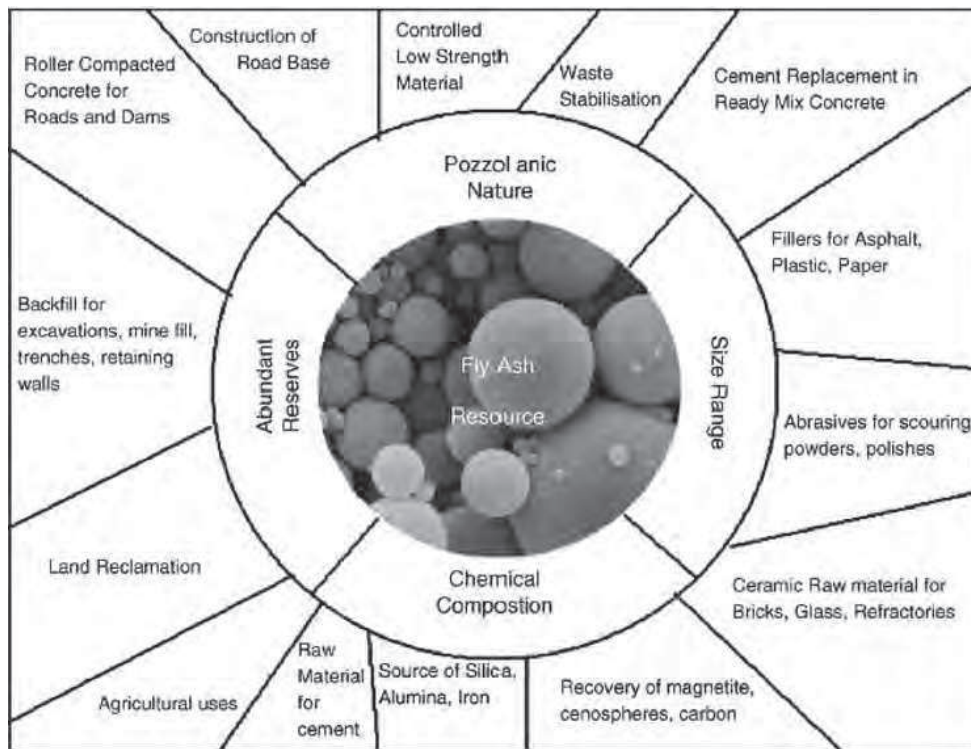


Fig. 2. Possible uses of coal fly ash (Shaobin i Hongwei, 2006)

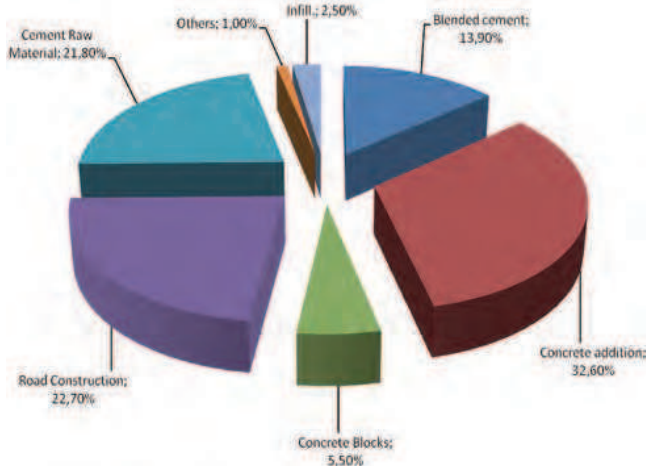


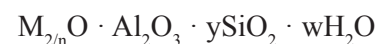
Fig. 3. Utilization of Fly Ash In the Construction Industry and Underground Mining In Europe (EU15) in 2008 total utilization: 17.7 million tonnes. (European Coal Combustion Product Association, <http://www.ecoba.org>)

2. The use of fly ash in the environmental protection

Several studies have shown that adsorptive capacity of fly ash is used for waste gas treatment, namely: removal of sulfur compounds, the adsorption of NO_x (Shaobin and Hongwei, 2006), removing heavy metals from wastewater (Wang et al., 2006, Wang et al., 2007, Hui et al., 2005), removal of mercury and the adsorption of organic gases (Majchrzak-Kuceba and Nowak, 2005).

A separate research direction developed recently is the modification of fly ash structure to zeolite by chemical conversion. A considerable diversity of methods for obtaining zeolites with fly ash used as a raw material is observed. Different ranges of heat treatment, proportions of components (ash: NaOH) and procedures are applied. It should be stressed that numerous zeolite structures can be synthesized in different process conditions (Querol et al., 2002; Tanaka, 2002 Tanaka, 2003; Tanaka, 2004; Hollman et al., 1999).

Zeolites are crystalline aluminosilicate metals of IA and IIA groups, such as Na, K, Mg, Ca. The general formula is as follows: (Ziolek and Smith, 1999, Paderewski, 1999):



where:

$y \geq 2$,

n – cation valence,

w – water content,

M – extra lattice cation.

The basic unit of three-dimensional crystal structure of zeolite are tetraedrits (Si,Al)O₄, characterized by varying ratio of silicon to aluminum and creating different multi-walled configurations – octahedral units.

Free spaces in the zeolite structure are so well developed that the cations and water molecules are

able not only stay in them but also roam freely under the influence of physical and chemical factors (Fig. 4).

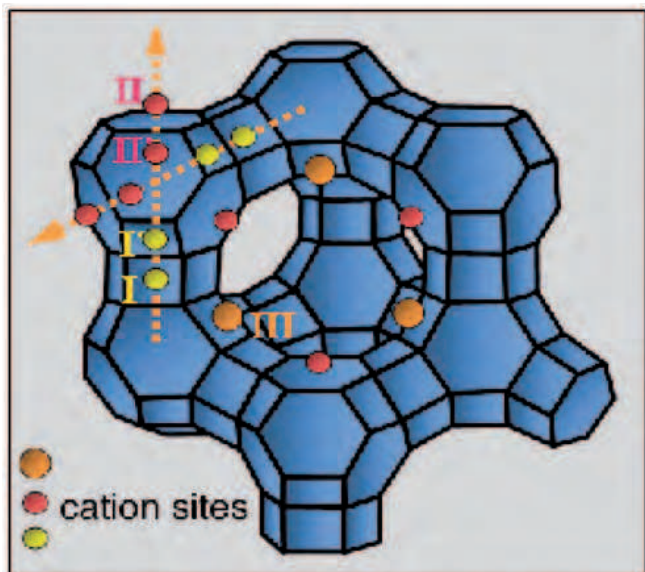


Fig. 4. The X zeolite structure – the main cationic sites in the unit cell (Resonant Contrast Diffraction for Direct Localisation of Atoms in Mixed Occupancy Powders <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Publications/Highlights/2005/Materials/MAT13>)

The extra lattice cations undergo ion exchange easily as they are mobile. Zeolites in the dry state show the sorption, catalytic and molecular-sieve properties.

Sieve effect means that only the particles below a certain critical size (window size) pass to the interior channels while larger ones remain outside the sieve. The sorption properties of zeolites are determined by their internal structure. Thanks to it they are used for drying, cleaning and separating of gases. The zeolites show selectivity and significant sorption capacity in relation to water (due to its dipole properties) which makes them useful in drying inert gases and atmospheric air.

A characteristic feature of zeolites is the surface area of the order of $300 - 1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. (Payra i Dutta, 2003; Ziółek i Nowak, 1999).

The process of zeolite synthesis from the coal ash can be single or multistage. Four methods of obtaining zeolites from fly ash can be distinguished (Suchecky, 2005):

- classic alkaline conversion of fly ash,
- alkaline fusion + classic alkaline conversion of fly ash,
- conversion of dry or molten salt,
- two-stage synthesis.

The concept of chemical conversion of ash into the zeolite consists in treating the grains rich in alumina and silica (amorphous forms) with alkali. In the first stage the aluminosilicate gel is formed which then crystallizes to zeolite (Elliot and Dong-ke Zhang, 2005; Murayama et al., 2002).

The zeolitization mechanism according to Murayama is shown in Figure 5.

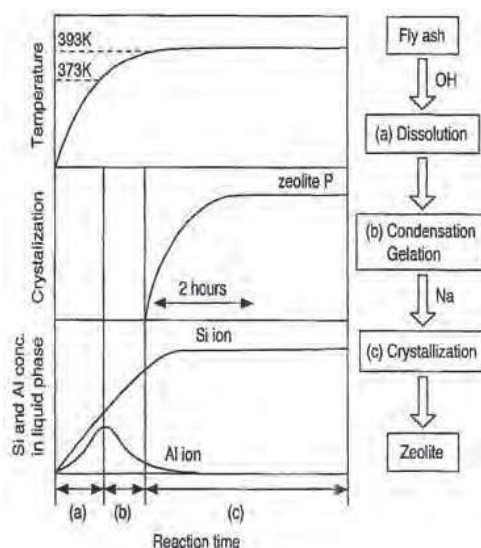


Fig. 5. Proposed reaction mechanism for zeolite synthesis from coal fly ash (Murayama i in., 2002)

The mechanism for zeolite synthesis from fly ash in a batch hydrothermal synthesis process includes three stages:

- 1) the dissolution of aluminium and silicon from fly ash,
- 2) the deposition of aluminosilicate gel on ash surface,
- 3) the crystallization of zeolite from aluminosilicate gel (Murayama i in., 2002).

Three phases in fly ash from which the aluminium and silicon come are observed:

- 1) amorphous aluminosilicate glass,
- 2) quartz, and
- 3) mullite.

The aluminosilicate glass phase is the largest and most unstable of the phases in the hydrothermal environment, and therefore has the highest rate of dissolution, and is the largest contributor to the zeolites produced. Quartz is less stable than mullite, although quartz and mullite phases are significantly more stable than the glass phase to the extent that some authors report little to no reactivity for quartz and for mullite (Elliot i Dong-ke Zhang, 2005; Murayama i in., 2002).

Different pore sizes and the presence of exchangeable cations in the structure of zeolites make them applicable in the selective adsorption of gaseous mixture components. The research on application of zeolites in removal of CO_2 , SO_2 or NO_x from gaseous mixtures resulted in a positive outcome also for zeolites synthesized from fly ash (Ahmaruzzaman, 2010; Cheerarot and Jaturapitakkul, 2004; Iyer, 2002).

The development of methods for the synthesis of zeolites from coal fly ash caused considerable interest in the possibility of their utilization in industry and environmental protection.

3. Materials and research methods

Characteristics of fly ash used in the research

The ash used in the research was collected in the years 2007, 2008, and 2009 from the heat recovery installation of Kielce Power Plant. The criterion of ash selection was its chemical composition making it suitable for use in the construction engineering (limiting criteria PE-EN 450-1:2005). The ash was collected directly from under the electrical precipitator in accordance with the standard POBOR PROB BS EN 450-1. The selected ash shows a high content of unburned carbon and high content of silicon and aluminum oxides (Table 1).

Table 1. Physical and chemical characteristics of fly ash used in the research

Chemical properties			
Oxide composition	Percentage[%]	Mineral composition	Percentage [%]
SiO_2	45.67	Quartz	12.4
SiO_2 reactive	33.17	Mullite	13.3
Fe_2O_3	8.01	CaO	0.7
Al_2O_3	23.47	periclase	2.4
CaO	5.09	hematite	1.8
MgO	3.69	maghemite	1.1
SO_3	0.61	anhydrite	2.4
wCaO	0.064	amorphous f.	66.0
Na_2O	0.83		
K_2O	1.40		
Physical properties			
Loss on ignition	7.52		
Fineness	28.9%		
Specific density	2.13 g/cm ³		
Specific surface area	6170 cm ² /g		

To estimate the repeatability of burned coal quality and hence ash quality the basic parameters of the coal burned in Kielce Power Plant are presented in Table 2.

Table 2. Parameters of coal burned in Heat and Power Station in Kielce

	2007	2008	2009
Calorific value [kJ/kg]	22614	23010	23565
Ash content [%]	17.3	16.8	14.5
Sulphur content [%]	0.57	0.49	0.39

Size distribution of fly ash were measured with laser diffractometer Malvern Mastersizer Microplus which allows measurement in the range from 0.05 to 500 μm . The measurements were conducted in 0.1% sodium pyrophosphate solution in recirculation conditions. During the measurement process ultrasounds were used to break up agglomerates – the time of ultrasound application was dependent upon the moment of re-agglomeration. The results are presented on a graph showing sample grain-size distribution.

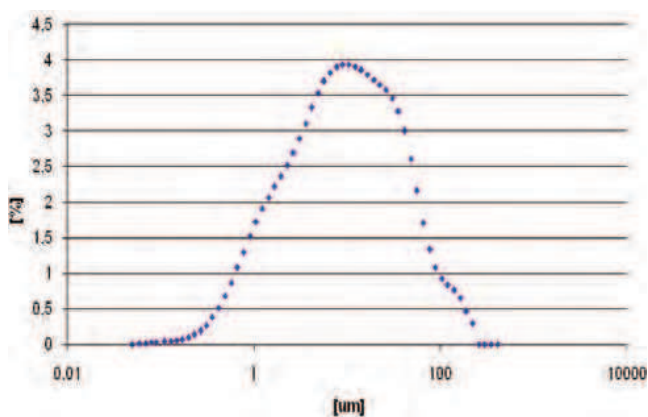


Fig. 6. Size distribution of fly ash sample taken from electrical precipitator at power plant in Kielce

The analysis of qualitative and quantitative phase composition was performed by X-ray diffraction using D8 Discover X-ray diffractometer produced by Bruker AXS. Data recording was carried out in the angular range $2\theta - 90^\circ$ $2\theta\text{CuK}\alpha$, for a step of 0.02° and counting time: 1.5 seconds per step. The content of crystalline phases was determined quantitatively with internal parameters computed on the basis of the standard NIST SRM 660a – LaB6. In order to quantify crystalline phases and determine the total content of amorphous phase the X-ray method with the inserted internal formula was used. Due to chemical stability

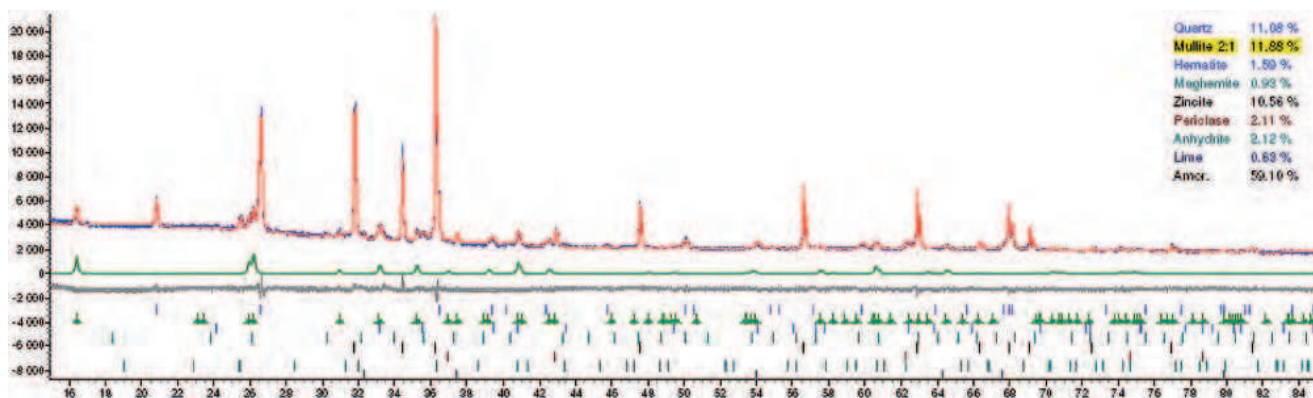


Fig. 7. X-ray determination of fly ash sample taken from power plant in Kielce

and incompatibility with important reflections of the phases zinc oxide (ZnO) was selected. (ŚRODON et al., 2001).

Procedure of chemical modification for ash

In order to assess the usefulness of ashes as sorbents, chemical modification was carried out in NaOH. The effectiveness of chemical conversion of ash into a hypothetical form of zeolite was evaluated by comparing ash sorption for methylene blue after conversion with ash sorption before chemical conversion. In addition, sorption isotherms, chemisorption, and BET were examined.

Chemical treatment consisted in treating ash with NaOH solution at room temperature $180^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ and at atmospheric pressure. For this purpose, 1g of ash was placed in a solution of 7M NaOH. The contact time of ash with NaOH was 21 hours. Then the precipitate was drained, washed with hot distilled water and ethanol, filtered and dried at 105°C . In order to determine the differences in sorption capacity of fly ash before and after chemical modification the sorption intensity of organic compounds using methylene blue as a model organic compound was examined. Consequently the loss of color substance in the solution was analyzed by spectrophotometry.

Sorption tests consisted in mixing 1 g of ash with 0.1 dm^3 of a suitably prepared dye solution (methylene blue). The concentration of dye was determined experimentally at the optimum level in order to measure the color intensity by spectrophotometry. The suspension was shaken for 4 hours and then filtered. The concentration of the dye was determined in a filtered solution using the spectrophotometer Thermo Scientific AQUAMAT.

The sorption capacity of the modified ash was calculated from the difference of dye concentrations

before and after the sorption process. This result was compared to the one obtained for sorption of ash not undergoing chemical conversion. Grain morphology before and after modification was examined by SEM Neophot 2.

4. Results and discussion

It should be noted that ash collected directly from under the electrical precipitator shows high sorption capacity towards dye and can serve as a good sorbent before chemical modification. As a result of chemical reaction the material of significantly increased sorption capacity towards methylene blue was obtained, as shown in Figure 8.

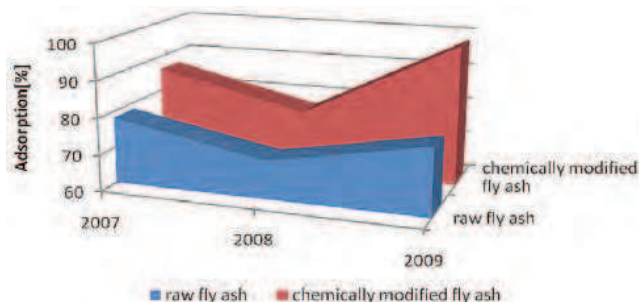


Fig. 8. Sorption capacity of raw and modified fly ash collected from power plant in Kielce in the period 2007-2009

The process is caused by changes of ash surface character as shown in Figure 9. and Figure 10. Unmodified ash grains have almost smooth surfaces (Fig. 9A). However, as a result of chemical treatment new structures are formed on the surface of ash particles highly increasing their porosity (Fig. 9B and 10). The observation is confirmed by the results obtained for the specific surface area (Table 3). The change of ash surface character determines the increase of their sorption properties towards methylene blue.

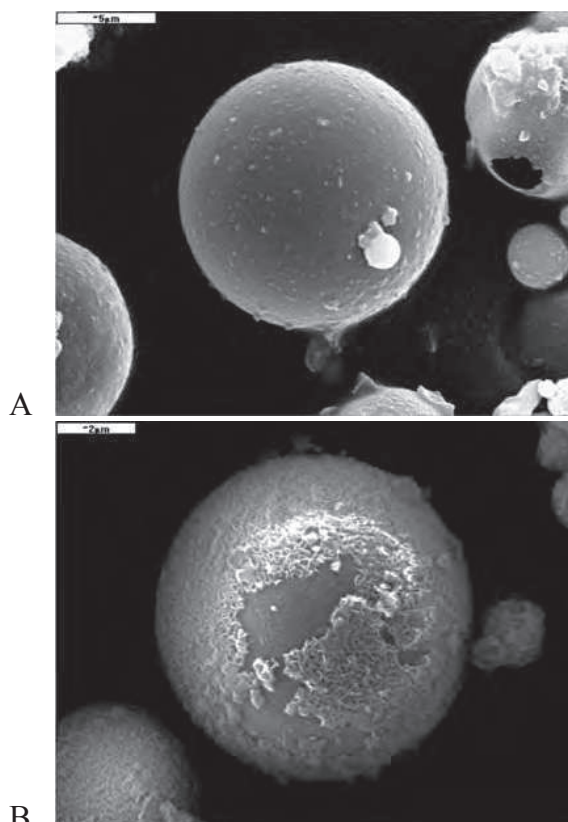


Fig. 9. SEM. Microscopic structure of individual grains of fly ash before modification - (A), and after chemical modification – (B). (Power Plant in Kielce), 5000 x magnification

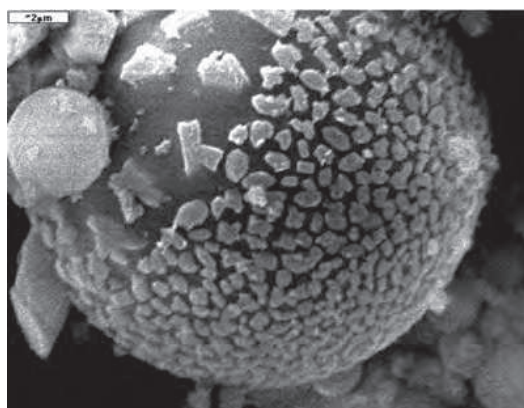


Fig. 10. SEM. Microscopic structure of individual grain of fly ash after modification (Heat and Power Station in Kielce), 7500x magnification

The amorphous phase with the aluminium and silicon compounds is particularly susceptible to chemical conversion (Table 1). During chemical treatment Si / Al glass on the grain surface turns into gel and then crystallization of a zeolite structure takes place. (Elliot and Dong-ke Zhang, 2005; Murayama et al., 2002). The more of amorphous phase in the ash sample the more effective the process. As shown by

X-ray examination the ashes contain about 66% of amorphous phase, which facilitates the formation of zeolite structures.

Table 3. Comparison of changes in the specific surface area of fly ash before and after modification

Test method	Raw fly ash [m ² /g]	Fly ash after modification NaOH [m ² /g]
Specific surface area measured by BET method	3.8719	104.8395
Specific surface area measured by Langmuir method	4.9153	132.1400

In order to estimate the impact of time when the samples were collected (the ashes collected in three different years were tested) upon repeatability of results the statistical test was conducted on the basis of monoagent analysis of variance of sorption results. At the beginning the assumption was made that sampling time affects the adsorption capacity of fly ash. In the case of raw fly ash collected in the years 2007-2009 the border level of significance was 0.53 which proves that the test samples of fly ash are relatively homogeneous and the sampling time has no significant effect on the sorption capacity.

5. Summary

Although fly ash is well-recognized and widely used it seems reasonable to look for its new applications, especially as far as ash from power plants is concerned.

Our research confirms that ashes which due to their chemical properties are not utilized in construction engineering can be used in raw state as sorbents. Sorption capacity of ash was improved by chemical conversion in NaOH solution. The chemical conversion was confirmed by the examination of ash specific surface area and morphology picture of ash grains. The results of obtained by electron microscopy confirmed both the formation of new crystalline structures on the surface of ash particles and the increase of roughness. The BET results showed that specific surface area of samples increases radically after chemical modification. The observation is consistent with the results obtained for the sorption of methylene blue in which the chemical activation of fly ash caused the increase of the specific surface area.

Basing on our research it seems justified to further explore the sorption capacity of the ashes towards

pollutants in municipal or landfill wastewater. The application of fly ash to produce sorbents allows to make use of furnace waste which has not been used but stored so far. Currently, depositing waste on landfills in power plants requires both large areas and constant monitoring, thereby generating significant costs.

References

- [1] Ahmaruzzaman M., 2010, *A review on the utilization of fly ash.*, in: *Progress in Energy and Combustion Science.*, No 36, pp. 327-363.
- [2] Bastian S., 1980, *Construction concrete with fly ash Arkady*, Warsaw (in Polish).
- [3] Blanco F., Garcia M.P., Atala J., 2005, *Variation in fly ash properties with milling and acid leaching*, *Fuel*, vol. 84, pp. 89-96.
- [4] Cheerarot R., Jaturapitakkul Ch., 2004, *A study of disposed fly ash from landfill to replace Portland cement*, in: *Waste Management* 24, pp. 701-709.
- [5] Elliot A.D., Dong-ke Zhang, 2005, *Controlled Release Zeolite Fertilisers: A Value Added Product Produced from Fly Ash*, *International Ash Utilization Symposium (IAUS) and World of Coal Ash (WOCA)*.
- [6] European Coal Combustion Product Association, <http://www.ecoba.org>
- [7] Giergiczyński Z. 2005, *Fly ash with high lime content: Cement Wapno Beton* nr 5, 271-282 in Polish.
- [8] Goodarzi F., Sanei H., 2009, *Plerosphere and its role in reduction of emitted fine fly ash particles from pulverized coal-fired power plants*, in: *Fuel* 88, pp. 382-386.
- [9] Hollman G.G., Steenbruggen G., Jansses-Jurkovičová M., 1999, *A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash*, in: *Fuel* 78, pp. 1225-1230.
- [10] Hui K.S., Chao C.Y.H., Kot S.C., 2005, *Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash*, in: *Journal of Hazardous materials*, B127, pp.89-101.
- [11] Ilic M., Cheeseman Ch., Sollars Ch., Knight J., 2003, *Mineralogy and microstructure of sintered lignite coal fly ash*, in: *Fuel*, 82, pp. 331-336.
- [12] Iyer R., 2002, *The surface chemistry of leaching coal fly ash*, in: *Journal of Hazardous Materials*, B93, pp. 321-329.
- [13] Łączny J., Adamski M., *The Mathematical Model of the Impact of Landfills Storing Waste Energy Products upon Environment*, Zakład Narodowy im. Ossolińskich, Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk, Wrocław-Warszawa-Kraków 2002 (in Polish).
- [14] Łączny M.J., 2002, *Unvonventional Methods of Fly Ash Utilization*, Główny Instytut Górnictwa, Katowice (in Polish).
- [15] Kucowski J., Laudyn D., Przekwas M., *Power Engineering and Environmental Protection*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1997 (in Polish).
- [16] Majchrzak-Kuceba I., Nowak W., 2005, *A thermogravimetric study of the adsorption of CO₂ on zeolites synthesized from fly ash*, in: *Science Direct, Thermochemica Acta* 437, pp. 67-74.
- [17] Murayama N., Yamamoto H., Shibata J., 2002, *Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction*, in: *International Journal of Mineral Processing*, 64, pp. 1-17.
- [18] Standard PN-EN 450 (U). *Fly ash for concrete production. Part 1.: Definitions, requirements and compatibility criteria* (in Polish).
- [19] Paderewski M.L., *Adsorption processes in chemical engineering*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1999 (in Polish).
- [20] Payra P., Dutta P.K., 2003, *Zeolites: A Primer*, in: *Handbook of zeolite science and technology*, ed. Auerbach S.M., Carrado K.A., Dutta P.K., Marcel Dekker, New York-Basel, p. II.
- [21] Querol X., Moreno N., Umaña J.C., Alastuey A., Hernández E., López-Soler A., 2002: *Plana F.: Synthesis zeolites from coal fly ash: an overview*, *International Journal of Coal Geology* 50, pp. 413-423.
- [22] *A Statistical Yearbook, Environmental Protection*, 2008 (in Polish).
- [23] *Resonant Contrast Diffraction for Direct Localisation of Atoms in Mixed Occupancy Powders* <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Publications/Highlights/2005/Materials/MAT13>.
- [24] Shaobin W., Hongwei W., 2006, *Environmental-benign utilization of fly ash as low-cost adsorbents*, in: *Journal of Hazardous Materials*, B136, pp. 482-501.
- [25] Scheetz B.E., Earle R., 1998, *Utilization of fly ash*, in: *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, no3, pp. 510-520.
- [26] Skalmowski K., *Manual of waste management: guide for professionals and clerks dealing with environmental issues*. Verlag Dashofer, Warsaw 2002 (in Polish).
- [27] Suchecki T.T., *Zeolites from fly ash. Synthesis and applications in environmental engineering*. Zakład Narodowy im. Ossolińskich- Wydawnictwo, Wrocław 2005 (in Polish).
- [28] Środoń J., Drits V.A., McCarty D.K. Hsieh J.C.C., Eberl D.D., 2001, *Quantitative SRD analysis of clay – rich rocks from random preparations*. *Clays&Clay Minarals* 49, pp. 514-528.
- [29] Tanaka H., Furusawa S., Hino R.: *Synthesis, 2002, Characterization, and formation Process of Na-X Zeolite from Coal Fly Ash*, in: *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 10, pp. 143-148.
- [30] Tanaka H., Matsumura S., Furusawa S., Hino R., 2003, *Conversion of coal fly ash to Na-X zeolites*, in: *Journal of Materials Science Letters* 22, pp. 323-325.
- [31] Tanaka H., Matsumura S., Hino R., 2004: *Formation process of Na-X zeolites from coal fly ash*, *Journal of Materiale Science* 39, pp. 1677-1682.

- [32] Wang S., Soudi M., Li L., Zhu Z.H., 2006, *Coal ash conversion into effective adsorbents for removal of heavy metals and dyes from wastewater*, in: *Journal of Hazardous Materials B* 133, pp. 243-251.
- [33] Wang S., Soudi M., Li L., Zhu Z.H., 2007, *Solid-state conversion of fly ash to effective adsorbents for Cu removal from wastewater*, in: *Journal of Hazardous Materials B* 139, pp. 254-259.
- [34] Woolard C.D., Strong J., Erasmus C.R., 2002: *Evaluation of the use of modified coal ash as a potential sorbent for organic wastes streams*. in. *Applied Geochemistry*, No. 17, pp. 1159-1164.
- [35] Ziółek M., Nowak I., *Heterogeneous catalysis. Selected issues*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 1999 (in Polish).
- [36] Zones S.I., Davis M.E., 1996, *Zeolite materials: recent discovers and future prospects*, in: *Current Opinion In Solid State & Materials Science*, 1, pp. 107-117.

Maria Żygadło
Agnieszka Seweryn
Magdalena Woźniak

Rozpoznanie możliwości użytkowych popiołów z elektrociepłowni miejskiej na tle doświadczeń zagranicznych

1. Wstęp

Według polskiej normy PE-EN-450 kryteriami ograniczającymi wykorzystanie popiołu do betonu jest wysoka zawartość chlorków, siarczanów i straty prażenia. Wysoka strata prażenia zazwyczaj charakteryzuje popioły pochodzące z elektrociepłowni i jednoznacznie dyskwalifikuje je do wykorzystania w budownictwie. Wobec tego deponuje się je na składowiskach. Generuje to koszty związane z zabezpieczeniem i monitoringiem, stanowi zagrożenie dla środowiska naturalnego. Zachodzi zatem potrzeba znalezienia sposobów i środków bezpiecznego wykorzystywania popiołów, które dotąd nie znalazły zastosowania.

Stosunkowo nowym kierunkiem zastosowań omawianym w literaturze jest wykorzystanie zdolności sorpcyjnych popiołów (Woolard i in., 2002). Popioły bezpośrednio pobrane spod elektrofiltrów posiadają wysokie zdolności sorpcyjne wobec zanieczyszczeń w wodach zużytych. Znalazły dzięki temu zastosowanie do produkcji sorbentów wykorzystywanych w oczyszczaniu ścieków i gazów odlotowych (Cheer-arot i Jaturapitakkul, 2004; Iyer, 2002). Jeszcze wyższe zdolności sorpcyjne posiadają popioły poddane modyfikacji chemicznej.

Popioły lotne, zwłaszcza te ze znaczną zawartością glinu i krzemu, można w drodze konwersji chemicznej wykorzystać do produkcji zeolitów. Oddziaływanie na popioły powęglowe alkaliami (NaOH, KOH) w okre-

ślonych warunkach temperatury i ciśnienia prowadzi do utworzenia struktur o budowie zeolitów [Zones i Davis, 1996; Woolard i in., 2002; Hollman i in., 1999].

Prezentowany artykuł ma na celu oszacowanie możliwości zagospodarowania odpadów paleniskowych z elektrociepłowni kieleckiej. Niezbędnym warunkiem odzysku i zagospodarowania tych odpadów jest rozpoznanie ich charakterystyki i właściwości.

2. Ogólna charakterystyka popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego

Popiół lotny gromadzony jest przez elektrostatyczne lub mechaniczne strącanie (Łączny, 2002). Jest to drobnoziarnisty proszek, heterogeniczna mieszanina cząstek o różnych kształtach i rozmiarach, złożony ze sferycznych cząstek szkła, dużej ilości nieregularnych agregatów, kulek bezbarwnego szkliwa żużlowego o pustym wnętrzu. Popioły lotne zawierają także nieznaczny ilość wydłużonych okruchów niespalonego węgla.

Stopień rozwinięcia powierzchni ziaren i wielkość powierzchni właściwej w dużym stopniu decydują o ich przydatności (Łączny, 2002). W podstawowym składzie fazowym popiołów lotnych można wyróżnić (Łączny i Adamski, 2002; Ilc i in. 2003):

- fazę szklaną (o dużej ilości nieregularnych agregatów, a także znacznej liczbie ziaren kulistych),

- fazę krystaliczną, w składzie której występuje: mullit, kwarc, hematyt, tlenek magnezu, gips, magnetyt, kalcyt, tlenek wapnia,
- fazę ilastą (bezipostaciową).

W składzie mineralnym popiołów paleniskowych ustalono występowanie (Skalmowski, 2002; Scheetz i Earle, 1998):

- a) minerałów tlenkowych – Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO ;
- b) ziaren metalicznych – głównie Fe (w postaci form kulistych);
- c) krzemianów i glinokrzemianów – o budowie wyspowej, pierścieniowej, łańcuchowej, warstwowej i przestrzennej. Obraz zróżnicowania charakteru morfologicznego, cząstek popiołowych zilustrowano na fot. 1.

Skład chemiczny odpadów paleniskowych zmienia się w szerokich przedziałach, co jest jednym z powodów utrudniających ich pełne wykorzystanie. O właściwościach popiołów lotnych decyduje szereg czynników, z których najistotniejsze są: rodzaj spalane go węgla i rodzaj instalacji, w której odbywa się spalanie węgla (typ kotła, technologiczne warunki spalania) (Giergiczny, 2005).

3. Zakres wykorzystania popiołów lotnych z węgla

Na rysunku 2 zilustrowano obszary wykorzystania popiołów lotnych z węgla kamiennego limitowane kryteriami, takimi jak: właściwości pucolanowe, wielkość cząstek, czy skład chemiczny. Właściwości pucolanowe popiołów umożliwiają pozyskanie materiałów o niewysokiej wytrzymałości mechanicznej: mogą służyć do stabilizacji odpadów, mogą być stosowane także jako składnik do produkcji cementu. Dzięki dużemu rozdrobnieniu popioły mogą być wykorzystane jako wypełniacze do asfaltów, plastików, papieru, grubsze frakcje wykorzystywane są do proszków ściernych i polerskich. Popioły znalazły zastosowanie w produkcji wyrobów ceramicznych, tj. cegły, szkła, materiałów ogniotrwałych. Przy odpowiednim składzie chemicznym popioły mogą stanowić cenne źródło surowcowe do odzysku magnetytu, mikrosfer jako (cenny wypełniacz gumy, plastików), węgla, krzemionki, glinu, żelaza. Są wreszcie wykorzystywane jako surowiec do produkcji cementów, przy spełnieniu kryteriów jakościowych. Mogą być także korzystnym dodatkiem do gleb w rolnictwie.

Przemysł budowlany i drogownictwo stanowią najbardziej chłonny obszar wykorzystania popiołów z węgla. Tu bowiem popioły znalazły zastosowanie jako materiał do rekultywacji gruntów, do podsadzek w wyrobiskach kopalnianych, wypełnień gruntów,

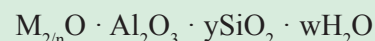
umocnień wałów, budowy nawierzchni i podbudowy dróg, budowy zapór wodnych.

4. Wykorzystanie popiołów w ochronie środowiska

W wielu badaniach wykazano zdolności adsorpcyjne popiołów lotnych, zastosowanych do oczyszczania gazów odlotowych: usuwanie związków siarki, adsorpcja NO_x (Shaobin i Hongwei, 2006), usuwanie metali ciężkich ze ścieków (Wang i in., 2006, Wang i in., 2007, Hui i in., 2005), usuwanie rtęci, adsorpcja gazów organicznych (Majchrzak-Kucęba i Nowak, 2005).

Odrębnym kierunkiem badań rozwijanym w ostatnich latach jest modyfikacja struktury popiołów lotnych w drodze konwersji chemicznej do postaci zeolitów. Obserwuje się znaczne zróżnicowanie metod uzyskiwania struktur zeolitów z wykorzystaniem popiołów jako surowca wyjściowego. Stosowane są różne zakresy obróbki termicznej, proporcje składników (popiół: NaOH), procedury postępowania. Należy także zwrócić uwagę na mnogość struktur zeolitycznych możliwych do zsyntezowania w zróżnicowanych warunkach procesu (Querol i in., 2002; Tanaka, 2002; Tanaka, 2003; Tanaka, 2004; Hollman i in., 1999).

Zeolity są krystalicznymi glinokrzemianami metali grup IA i IIA, takich jak Na, K, Mg, Ca. Ogólny wzór przedstawia się następująco (Ziółek i Nowak, 1999; Paderewski, 1999):



gdzie: $y \geq 2$,

n – wartościowość kationu,

w – zawartość wody,

M – kation pozasieciowy.

Podstawową jednostką trójwymiarowej krystalicznej struktury zeolitu są tetraedry $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$, charakteryzujące się zmiennym stosunkiem krzemu do glinu i tworzące różne konfiguracje wielościenne – jednostki oktaedryczne (tzw. kubo-oktaedry).

Wymianie jonowej podlegają bardzo łatwo kationy pozasieciowe, jako mobilne. Zeolity w stanie wysuszonym wykazują właściwości sorpcyjne, katalityczne i molekularno-sitowe.

Efekt sita polega na tym, że do wnętrza kanałów przechodzą tylko te cząsteczki, które mają rozmiary poniżej pewnej wielkości krytycznej (rozmiar okna), natomiast cząsteczki o większych rozmiarach pozostają na zewnątrz sita. Budowa wewnętrzna warunkuje właściwości sorpcyjne zeolitów. Dzięki niej są one wykorzystywane do osuszania i oczyszczania gazów, a także do rozdziału gazów. Materiały te cechuje selektywność oraz znaczna pojemność sorpcyjna

względem wody z uwagi na jej właściwości dipolowe, dlatego zeolity stosuje się przykładowo do osuszania gazów obojętnych oraz do osuszania powietrza atmosferycznego.

Charakterystyczną cechą zeolitów jest powierzchnia właściwa, rzędu $300 - 1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Payra i Dutta, 2003; Ziółek i Nowak, 1999).

Proces syntezy zeolitu z popiołu powęglowego realizowany może być jako jedno- lub wielostopniowy. Wyróżnić można cztery metody otrzymywania zeolitów z popiołów lotnych. Są to (Sucheckie, 2005):

- klasyczna alkaliczna konwersja popiołu lotnego,
- alkaliczna fuzja + klasyczna alkaliczna konwersja popiołu lotnego,
- konwersja sucha lub stopionych soli,
- dwustopniowa synteza.

Idea konwersji chemicznej popiołu do zeolitu polega na traktowaniu alkalią ziarna bogatego w glin i krzemionkę (w postaci amorficznej). W pierwszym etapie powstaje żel glinokrzemianowy, który następnie krystalizuje do postaci zeolitu (Elliot i Dong-ke Zhang, 2005; Murayama i in., 2002).

Zróznicowanie wielkości porów oraz obecność kationów wymiennych w strukturze zeolitów sprawiają, że są one stosowane do selektywnej adsorpcji składników mieszanin gazowych. Prowadzone badania nad zastosowaniem ich w usuwaniu z mieszanin gazowych CO_2 , SO_2 bądź NO_x zakończyły się pozytywnym rezultatem, także w odniesieniu do zeolitów syntezowanych z popiołów lotnych (Ahmaruzzaman, 2010; Cheerarot i Jaturapitakkul, 2004; Iyer, 2002).

Opracowanie metod syntezy zeolitów z popiołów lotnych powęglowych wywołało duże zainteresowanie możliwościami ich zastosowania w przemyśle oraz w ochronie środowiska.

5. Materiały i metody badań

Charakterystyka popiołu wykorzystanego w badaniach

Do badań wykorzystano popiół pochodzący z instalacji odzysku ciepła z elektrociepłowni Kielce, pobrany w latach 2007, 2008, 2009. Popiół ten został wytypowany do badań, ponieważ jego skład chemiczny nie pozwala wykorzystać go w budownictwie (kryteria ograniczające wg PE-EN 450-1:2005). Popiół pobierano bezpośrednio spod elektrofiltra zgodnie z normą: PN- EN 450-1.

Wybrany popiół charakteryzuje się dużą zawartością niespalonego węgla i wysoką zawartością tlenków krzemu i glinu (tabela 1)

W celu oszacowania powtarzalności jakości spalanego węgla, a co za tym idzie – popiołu, w tabeli 2 przedstawiono podstawowe parametry charakteryzujące węgiel spalany w EC Kielce.

Wykorzystano dyfraktometr laserowy, Mastersizer Microplus firmy Malvern. Przy pomocy tego urządzenia wykonywany jest pomiar w zakresie 0,05 do 500 μm . Pomiarów wykonano w 0,1% roztworze pirofosforanu sodowego w warunkach recyrkulacji. W trakcie pomiarów stosowano ultradźwięki do rozbicia aglomeratów – czas stosowania dobierano do momentu ponownej aglomeracji. Otrzymano wyniki w postaci wykresu rozkładu ziarnowego próbki.

Analizę składu fazowego jakościowego i ilościowego wykonano metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego D8 Discover firmy Bruker AXS. Rejestrację danych przeprowadzono w zakresie kątowym $2 - 90^\circ 2\theta \text{CuK}\alpha$, stosując krok $0,02^\circ$, czas zliczeń: 1,5 sekundy na krok. Zawartość faz krystalicznych oznaczono ilościowo z uwzględnieniem parametrów wewnętrznych obliczonych na podstawie wzorca NIST SRM 660a – LaB_6 . Do oznaczenia ilościowego faz krystalicznych i określenia sumarycznej zawartości faz amorficznych wykorzystano metodę pomiaru rentgenowskiego z wprowadzonym wzorcem wewnętrznym. Ze względu na stabilność chemiczną i niepokrywanie się z ważnymi refleksami oznaczanych faz, wybrano do tego celu tlenek cynku (ZnO) (Środoń i in., 2001).

6. Procedura modyfikacji chemicznej popiołu

W celu oszacowania użyteczności badanych popiołów w charakterze sorbentów przeprowadzono procedurę modyfikacji chemicznej w środowisku NaOH . Efektywność konwersji chemicznej popiołów do hipotetycznej postaci zeolitów oceniono porównując sorpcję popiołów względem błękitu metylenowego po konwersji do sorpcji popiołów przed konwersją chemiczną. Ponadto wykonano badanie izoterm sorpcji, chemisorpcji i BET.

Obróbka chemiczna popiołów polegała na oddziaływaniu na popiół roztworu NaOH w warunkach temperatury pokojowej $18^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 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 .

W celu określenia różnic w zdolności sorpcyjnej popiołów przed i po modyfikacji chemicznej badano intensywność sorbowania związków organicznych,

wykorzystując jako model związku organicznego błękit metylenowy. Tym samym możliwa była analiza ubytku substancji barwnej w roztworze metodą spektrofotometryczną.

Badania sorpcji polegały na wymieszaniu naważki popiołu (1 g) z odpowiednio przygotowanym roztworem barwnika (błękit metylenowy) w ilości 0,1 dm³. Dobór stężenia barwnika ustalono eksperymentalnie na poziomie optimum ze względu na możliwości pomiaru intensywności barwy metodą spektrofotometryczną. Zawiesinę wytrząsano przez cztery godziny, a następnie przesączano. W przefiltrowanym roztworze określono stężenie barwnika. Oznaczenia prowadzono na spektrofotometrze AQUAMATE Thermo Scientific.

Zdolność sorpcyjną zmodyfikowanego popiołu obliczono z różnicy stężeń barwnika w roztworze przed i po procesie sorpcji. Wynik ten porównano do wyniku sorpcji popiołu niepoddanego konwersji chemicznej. Badania SEM, morfologii ziaren przed i po modyfikacji przeprowadzono na mikroskopie skaningowym typ Neophot 2.

7. Wyniki badań i dyskusja

Zwraca uwagę, że popiół lotny, pobrany bezpośrednio spod elektrofiltra wykazuje dużą zdolność sorpcyjną względem barwnika, a więc jeszcze przed modyfikacją chemiczną może pełnić rolę dobrego sorbentu. W wyniku przeprowadzonej reakcji chemicznej uzyskano materiał o znacznie podwyższonej zdolności sorpcji wobec błękitu metylenowego, co zilustrowano na rysunku 8. Jest to spowodowane zmianami charakteru powierzchni ziaren popiołów, co zilustrowano na rysunkach 9 i 10. Ziarna popiołu niemodyfikowanego posiadają prawie gładkie powierzchnie (rys. 9A). Natomiast w wyniku obróbki chemicznej następuje utworzenie nowych struktur na powierzchni ziaren popiołów, w wyniku czego cechują się one wysoką porowatością (rys. 9B i 10). Znajduje to potwierdzenie w wynikach badań powierzchni właściwej (tabela 3). Zmiana charakteru powierzchni badanych popiołów decyduje o wzroście ich właściwości sorpcyjnych wobec błękitu metylenowego.

Szczególnie podatna na konwersję chemiczną jest faza amorficzna z obecnością tych związków glinu i krzemu (tabela 1). Podczas obróbki chemicznej następuje reakcja szkła Si/Al na powierzchni ziaren do formy żelu, a następnie krystalizacja struktur o charakterze zeolitów (Elliot i Dong-ke Zhang, 2005; Murayama i in., 2002). Proces ten jest tym bardziej efektywny im więcej fazy amorficznej występuje w próbce popiołu.

Jak wykazały badania rentgenowskie, badane popioły zawierają około 66% fazy amorficznej, co sprzyja tworzeniu tych struktur.

W celu oszacowania wpływu czasu poboru prób (badano popioły pobrane w trzech różnych latach) na powtarzalność wyniku wykonano badanie statystyczne oparte na jednoczynnikowej analizie wariancji uzyskanych wyników sorpcji. Przyjęto na wstępie hipotezę że czas poboru próby ma wpływ na zdolności sorpcyjne popiołów lotnych.

W przypadku popiołów surowych pobranych w latach 2007-2009 wykazano graniczny poziom istotności na poziomie 0,53, co pozwala stwierdzić, że badane próby popiołów lotnych są stosunkowo jednorodne i czas poboru próby nie ma istotnego wpływu na zdolności sorpcyjne.

Podsumowanie

Mimo że popioły lotne są materiałem dobrze rozpoznanym i wykorzystywanym w świecie, uzasadnione jest dalsze poszukiwanie ich nowych zastosowań, zwłaszcza dla popiołów z elektrociepłowni.

W prezentowanych badaniach własnych potwierdzono, że popioły, których właściwości chemiczne dyskwalifikują ich wykorzystanie w budownictwie, mogą być stosowane w charakterze sorbentów w stanie surowym. Zdolności sorpcyjne tych popiołów uległy poprawie w wyniku konwersji chemicznej w środowisku NaOH. Konwersję chemiczną potwierdzono w badaniach powierzchni właściwej i struktury popiołów. Wyniki badań przeprowadzonych w mikroskopie elektronowym potwierdziły tworzenie się nowych struktur krystalicznych, na powierzchni ziaren popiołów i wzrost chropowatości. Wyniki badań BET wykazały radykalny wzrost powierzchni właściwej prób po modyfikacji chemicznej. Pozostaje to w zgodzie z wynikami badań sorpcji błękitu metylenowego, w których aktywacja chemiczna popiołów przyczyniła się do poprawy tej zdolności.

W świetle przeprowadzonych badań wydaje się uzasadnione dalsze rozpoznanie zdolności sorpcyjnych popiołów względem zanieczyszczeń obecnych np. w ściekach komunalnych lub odciekach składowiskowych.

Wykorzystanie popiołów lotnych do produkcji sorbentów pozwala zagospodarować odpad paleniskowy, dotąd składowany. W obecnym stanie deponowanie odpadów na składowisku odpadów elektrociepłowni wymaga dużych powierzchni; obiekt ten wymaga ciągłego monitoringu, co generuje znaczne koszty.