

# Popiołowa alchemia

ARKADIUSZ DERKOWSKI

Instytut Nauk Geologicznych  
Polskiej Akademii Nauk, Kraków  
ndderkow@cyf-kr.edu.pl

WOJCIECH FRANUS

Katedra Geotechniki Politechniki Lubelskiej  
w.franus@pollub.pl

**Odpady mogą być przydatne do oczyszczania środowiska, a nawet do prania brudnej bielizny. Zeolity – ważny składnik proszków do prania – można otrzymywać z popiołów lotnych elektrociepłowni**

Zeolity to glinokrzemiany przestrzenne, minerały o niezwykłych właściwościach. Wnętrze ich kryształów jest pocięte siecią kanałów o średnicy kilku atomów, w które mogą wnikać pojedyncze cząsteczki gazów, uwodnione jony metali lub niewielkie cząsteczki organiczne. Łączna wewnętrzna powierzchnia kanałów w sieci krystalicznej zeolitów może wynosić nawet 1000 m<sup>2</sup> w jednym gramie substancji. Jest ona również naładowana ujemnie i może tworzyć słabe wiązania z różnymi kationami, które można wymieniać w szerokim zakresie. Ilość jonów, jaką może wchłonąć struktura zeolitu, jest ogromna. Jako pochłaniacze oraz sita molekularne zeolity są wykorzystywane w bardzo wielu gałęziach przemysłu.

Zeolity pozyskuje się w dwojaki sposób: można je eksploatować z naturalnych złóż lub syntetyzować w laboratorium. Największe ich złoża mają genezę hydrotermalną (powstają przy udziale gorących wulkanicznych roztworów wodnych), ale krystalizują się też w jeziorach, odciętych od morza zatokach i glebach alkalicznych w klimacie ciepłym i okresowo suchym. Substratem do krystalizacji zeolitów są glinokrzemiany nietrwałe w tych środowiskach, takie jak minerały law wulkanicznych czy minerały ilaste.

## Sztuczne jest lepsze

Najbardziej rozpowszechnionym w przyrodzie minerałem z grupy zeolitów jest klinoptylolit. Polska posiada złoża tego minerału, lecz ze względów ekonomicznych sprowadza go z południowej Słowacji, Węgier lub Ukrainy. Naturalne zeolity mają ograniczone zastosowanie, ponieważ ich właściwości są ściśle zależne od struktury krystalicznej, a w naturalnym złożu zmienia się ona w dość wąskim zakresie. Główną jej wadą jest zbyt mała średnica mikroporów (ok. 0.3–0.4 nm), która nie pozwala na adsorpcję większych cząsteczek gazów i związków organicznych. Klinoptylolit za to świetnie sprawdza się jako pochłaniacz metali ciężkich i jonów amonowych, dzięki czemu znajduje zastosowanie zarówno w oczyszczaniu wód kopalnianych, jak i w usuwaniu przykrych woni z toalet naszych domowych zwierzątek.

Jednak nowoczesne technologie przemysłowe mają zupełnie inne wymagania. Potrzebują sit molekularnych i adsorbentów o bardzo ściśle określonych parametrach. W takiej sytuacji niezbędna jest produkcja syntetycznych zeolitów i innych „zeolitopodobnych” materiałów. Reakcja syntezy wymaga stosownej aparatury, czystych substratów i energii – skutkiem tego cena produktu może być nawet kilka tysięcy razy wyższa od ceny zeolitu naturalnego. Dlatego badania koncentrują się na poszukiwaniu tanich i dostępnych substratów do produkcji zeolitów (np. kaolinit), przy jednoczesnym dążeniu do obniżenia kosztów samej reakcji.

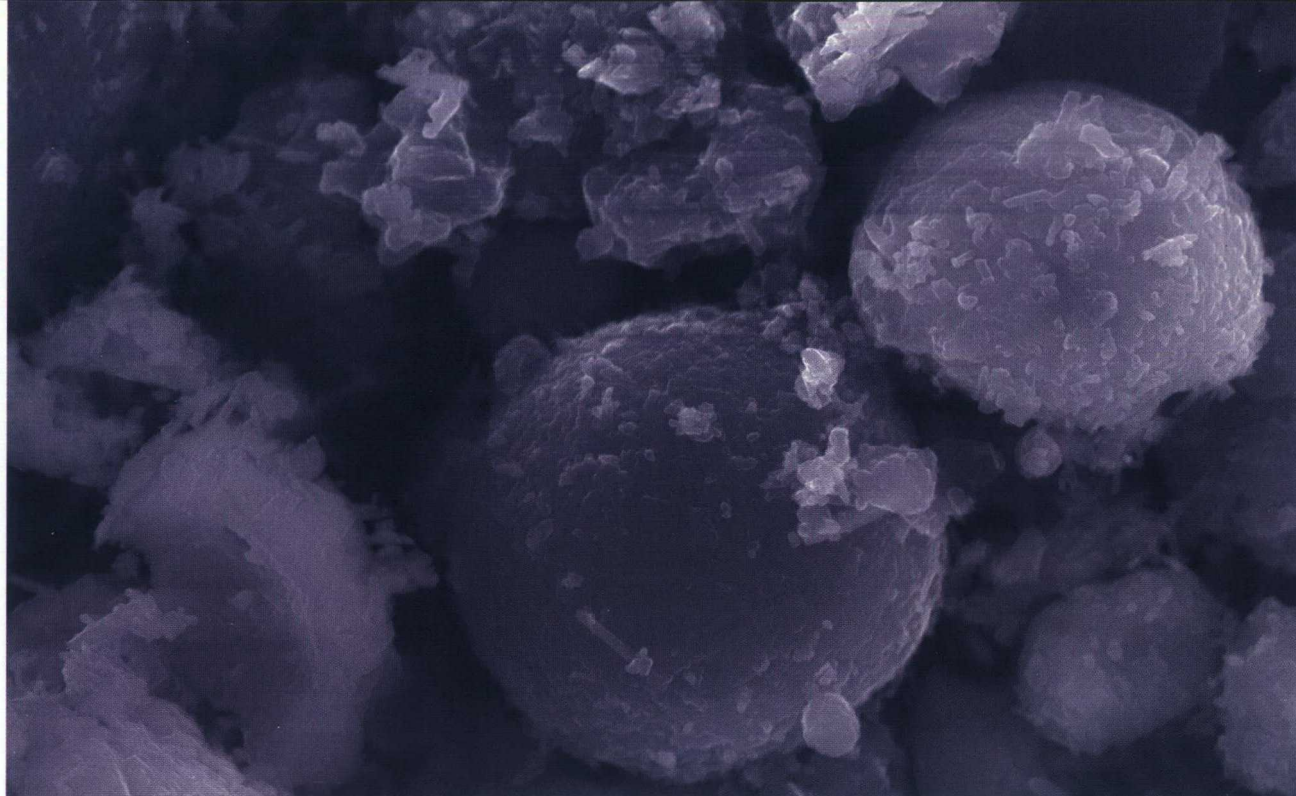
Bardzo obiecującym materiałem do produkcji zeolitów wydaje się popiół lotny. Jest to najlżejsza frakcja ubocznego produktu spalania węgla, którą wychwytyują filtry elektrostatyczne kominów. Duża elektrociepłownia wytwarza w szczycie grzewczym nawet 1000 ton popiołu lotnego na dobę. Popiół lotny składa się głównie ze szkliwa glinokrzemianowego, kwarcu i mullitu, powstających z przepięcia mineralnych zanieczyszczeń w spalonym węglu. W zależności od technologii spalania, występuje w nim



Kenn Kiser (kennkiser@yahoo.com)

**Proces spalania węgla pozostawia po sobie dużą ilość tzw. popiołu lotnego. Ten popiół, będący dla elektrociepłowni odpadem, można wykorzystać do produkcji syntetycznych zeolitów**





Arkadiusz Derkowski

### Mikrosfery szklia pokryte krystalizującymi zeolitami

także zmienna ilość gipsu. Poza tym ostatnim składnikiem, który jest chętnie wykorzystywany przez zakłady produkujące materiały wiążące, większość producentów energii ma poważny problem z utylizacją popiołu. Za każdą wytworzoną tonę tego odpadu prawo o ochronie środowiska przewiduje opłaty. Każdą tonę należy także zeskładować lub zagospodarować, co pociąga za sobą dodatkowe koszty, a ponosi je każdy odbiorca energii. W tej sytuacji próby wykorzystania tego materiału do syntezy zeolitów są głęboko uzasadnione – tym bardziej, że jego skład bardzo przypomina skały będące substratem do krystalizacji naturalnych zeolitów.

### Tysiąc lat w jeden dzień

Główną przeszkodą nie stanowi jednak samo przeobrażenie popiołu w zeolit, lecz czas, jaki jest na to potrzebny. W geologii operuje się milionami lat. Proces trwający mniej niż 100 tysięcy lat określany jest jako „chwiloowy”. Nawet jeśli przyjmiemy minimalny czas (powstawanie naturalnych zeolitów we współczesnych okresowych jeziorach półpustyni trwa „tylko” kilka tysięcy lat), wciąż jest on zdecydowanie za długi, aby myśleć o zastosowaniu przemysłowym. W laboratorium synteza zeolitów z czystych substratów trwa od kilku do kilkudziesięciu godzin (w temperaturze od 80°C do ponad 200°C). Idealne byłyby zatem warunki pośrednie, które umożliwiłyby uzyskanie produktu o założonych właściwościach z substratów o niskiej jakości małym kosztem i w rozsądnym czasie.

Badania prowadzone w Polsce są nowatorskie z dwóch względów. Po pierwsze, do syntezy używany jest popiół nieprzetworzony. Większość proponowanych na świecie technologii wymaga wstępnego stopienia popiołu z wodorotlenkami w temperaturze 500°C, co automatycznie zwiększa koszt produkcji i stawia pod znakiem zapytania opłacalność całego procesu. Po drugie, potrafimy uzyskać produkt bogaty w zeolity o szerokich mikroporach

(np. typ „X” o średnicy mikroporów powyżej 0.7 nm) i dużej pojemności sorpcyjnej. Pod względem właściwości nie ma sobie równych wśród naturalnych zeolitów pochodzących z europejskich złóż.

Ten i inne zeolity o unikatowych cechach udało się uzyskać w wyniku 24-godzinnej reakcji w temperaturze 60–70°C. Tak niska temperatura sprawia, że do produkcji nie trzeba używać zbiorników wysokociśnieniowych. Dalsze badania pozwoliły opracować procedurę krystalizacji zeolitów w temperaturze pokojowej. Wymaga to kilku miesięcy przechowywania zawiesiny, ale zaletą jest możliwość bardzo taniej produkcji dużych ilości tego surowca. Procedura ta stanowi dobrą alternatywę dla technologii hydrotermalnej niskotemperaturowej. Zawartość fazy aktywnej w produkcie nie przekracza jak dotąd 60%, ale dla wielu zastosowań przemysłowych taka jakość może być wystarczająca.

Innym przykładem jest synteza zeolitu typu sodalitu – cechującego się wąskimi mikroporami, ale też dużą pojemnością jonowymienną i stabilnością w wysokich temperaturach – przy użyciu procedury „zamaczania i suszenia”. Dostarczając niewielką ilość ciepła w postaci imitującej promieniowanie słoneczne uzyskuje się czysty produkt zeolitowy w ciągu trzech dni.

Szacowany koszt materiału zeolitowego uzyskanego powyższymi metodami plasuje się pomiędzy zeolitem naturalnym a syntetycznym. Biorąc jednak pod uwagę fakt, iż opłaty za wytwarzanie, składowanie i utylizację popiołu najpewniej będą rosły, wdrożenie którejś z tych technologii może okazać się ostatecznie najbardziej opłacalnym rozwiązaniem. ■

### Chcesz wiedzieć więcej?

Derkowski A., Franus W. (2004). Properties of Na-X zeolite materials produced from coal fly ash by low temperature and hydrothermal methods of synthesis. *Polish Journal of Environmental Studies*, 13 (III), s. 28–30.