

ZDZISŁAW ADAMCZYK, EWA MAKOSZ*

PARAMETRY TEKSTURALNE ANALCYMU POWSTAŁEGO PRZY UŻYCIU 1M ROZTWORU NaOH

Streszczenie

W pracy przedstawiono parametry teksturalne materiału zeolitowego, powstałego w wyniku hydrotermalnej syntezy popiołu lotnego. Do zeolityzacji wykorzystano popiół lotny w ilości 200 g, zawierający kwarc, mullit, składniki nieprzezroczyste, szkliwo oraz w podrzędnej ilości hematyt i nieprzealoną substancję organiczną, a proces syntezy prowadzono przy użyciu 1M roztworu NaOH. W produktach po syntezie zidentyfikowano analcym, jako dominujący zeolit, z domieszką innego zeolitu - kankrynit. Parametry teksturalne otrzymanego materiału zeolitowego wskazują, że jest to materiał mezoporowaty. Porównanie parametrów teksturalnych otrzymanego materiału zeolitowego zbudowanego z analcymu z domieszkami kankrynit z innym materiałem zeolitowym otrzymanym w wyniku podobnej syntezy, gdzie obecny był tylko jeden zeolit – analcym wskazuje, że obecność kankrynit wpływa na te parametry, jednakże nie zmienia to typu adsorbentu ze względu na wielkość porów.

Słowa kluczowe: analcym, parametry teksturalne, popiół lotny, synteza

WPROWADZENIE

Analcym – minerał z gromady krzemianów, zaliczany do grupy zeolitów (oraz ze względu na wiele cech wspólnych także do grupy skaleniowców). Minerał ten występuje w postaci naturalnej, ale otrzymywany jest również w procesach syntezy materiałów zeolitowych, tworzonych na bazie popiołów lotnych [Adamczyk i in. 2007; Adamczyk i in. 2005; Adamczyk i in. 2003; Derkowski 2002].

Zastosowanie zeolitów, zarówno naturalnych, jak i syntetycznych, w różnych gałęziach gospodarki determinowane jest, przede wszystkim, ich zdolnościami sorpcyjnymi i możliwością wymiany jonowej. Właściwości te uzależnione są w głównej mierze od właściwości teksturalnych. Ważnymi parametra-

* Politechnika Śląska, Gliwice

mi teksturalnymi, decydującymi o możliwościach racjonalnego kierunku zastosowania materiału zeolitowego, są m. in.: powierzchnia właściwa porów, całkowita objętość porów, średnica porów i in. [Adamczyk i Białecka 2005; Franus i Wdowin 2011; Haidouti 1997; Panayotowa 2003; Querol i in. 1997; Querol i in. 2007; Sztekler i in. 2009; Ściubidło i in. 2009; Żygadło i in. 2010].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań parametrów teksturalnych syntetycznego materiału zeolitowego, w tym powierzchni właściwej porów, całkowitej objętości porów, powierzchni mikroporów, średniej średnicy porów oraz średnicy dominującej porów.

METODYKA BADAŃ

Do hydrotermalnej syntezy materiału zeolitowego zastosowano próbkę popiołu lotnego (próbka 13), szczegółowo opisanego w innej pracy [Adamczyk i Makosz 2014]. W popiele surowym (przed syntezą) zidentyfikowano następujące składniki mineralne: mullit, kwarc, hematyt, szkliwo, substancja organiczna [Adamczyk i Makosz 2014].

Proces syntezy był prowadzony w warunkach, które wynikały z doświadczeń Autorów, i zostały określone we wcześniejszych eksperymentach – czas, temperatura, ilość roztworu NaOH, ciśnienie. Zastosowano roztwór aktywujący NaOH o stężeniu 1M oraz 200 g masę popiołu lotnego (próbka 13).

Do obserwacji mikroskopowych w świetle przechodzącym zastosowano mikroskop AXIOSKOP firmy Zeiss. Identyfikację faz przeprowadzono przy zastosowaniu dyfraktometru rentgenowskiego HZG-4 z interfejsem cyfrowego zbierania danych, przy wykorzystaniu lampy $\text{Cu}_{\alpha 1}$ w następujących warunkach: napięcie 35 kV, natężenie 20 mA.

Dla materiału zeolitowego otrzymanego w procesie syntezy oznaczono parametry tekstualne takie jak: powierzchnia właściwa porów, całkowita objętość porów, powierzchnia mikroporów, średnia średnica porów, średnica dominująca porów. Parametry te oznaczono po wcześniejszym odgazowaniu próbki w warunkach ściśle kontrolowanej temperatury (250°C przez okres 24h) i obniżonego ciśnienia (10-3 hPa).

Wielkości i rozkład porów oznaczono na podstawie przebiegu izotermy adsorpcji/desorpcji par azotu w temperaturze -194,85°C.

Powierzchnię właściwą oznaczono w oparciu o teorię wielowarstwowej adsorpcji Braunauera-Emmetta-Tellera, tzw. BET (S_{BET}) przy p/p_0 pomiędzy 0,06 i 0,3 (p , p_0 – ciśnienie równowagowe i ciśnienie pary nasyconej azotu).

Objętość porów V_p została określona na podstawie objętości zaadsorbowanego azotu przy ciśnieniu $p/p_0 = 0,98$.

Powierzchnia mikroporów (S_{mes}) i średnice porów D_p obliczono ze wzoru $D_p = 4V_p/S_{\text{BET}}$.

Rozkład objętości porów R_p wyliczono, korzystając z ogólnego równania izotermii opartego na połączeniu zmodyfikowanego równania Kalvina i statystycznej grubości adsorbowanego filmu.

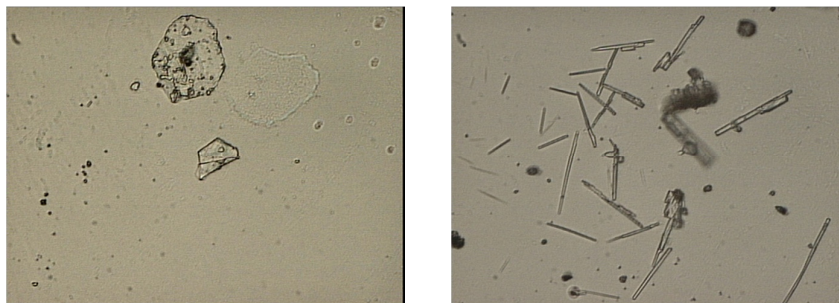
Badania tekstury popiołu i materiału zeolitowego przeprowadzono przy użyciu sorptomatu ASAP 2020 firmy Micromeritics.

W celach porównawczych takie same badania parametrów teksturalnych przeprowadzono na monomineralnym materiale zeolitowym (analcytu) otrzymanym w identycznych warunkach dla 100 g masy popiołu lotnego [Adamczyk i Makosz 2014].

WYNIKI BADAŃ

Skład mineralny materiału zeolitowego

W obrazie mikroskopowym identyfikacja składników mineralnych produktów po syntezie jest trudna, z uwagi na niewielkie rozmiary ziarn mineralnych. Ziarna tworzą zwykle agregaty, w których najczęściej nawet morfologia poszczególnych składników mineralnych jest trudna do ustalenia. Tylko sporadycznie niektóre z kryształów posiadały rozmiary umożliwiające określenie ich morfologii i cech optycznych. Kryształy te swoim wykształceniem przypominają analcytu i kankrynit (fot. 1 – 2). Proces syntezy spowodował, że praktycznie żaden ze składników mineralnych wyjściowego popiołu lotnego (za wyjątkiem substancji organicznej) nie pozostał w produkcie po syntezie.

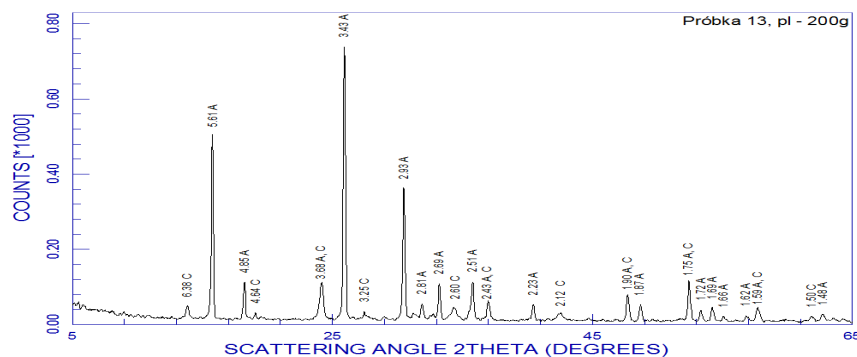


Na dyfraktogramie materiału zeolitowego widoczne są refleksy pochodzące od analcytu ($\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$) oraz kankrynit ($\text{Na}_6\text{Ca}[\text{CO}_3]_2(\text{AlSiO}_4)_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (rys. 1):

- analcytu – refleksy: 5,61; 4,85; 3,68; 3,43; 2,93; 2,81; 2,69; 2,51; 2,43; 2,23; 1,90; 1,87; 1,75; 1,72; 1,69; 1,66; 1,62; 1,59; 1,48 Å,

– kankrynit – refleksy: 6,38; 4,64; 3,68; 3,25; 2,60; 2,43; 2,12; 1,90; 1,75; 1,59; 1,50 Å.

Brak refleksów pochodzących od składników mineralnych materiału wyjściowego potwierdza obserwacje mikroskopowe – składniki mineralne popiołu lotnego nie pozostały w produkcie po syntezie.



Rys. 1. Dyfraktogram materiału zeolitowego (próbka 13).

Objaśnienia: A – analcym, C – kankrynit.

Fig. 1. The diffraction pattern of the zeolite material (sample 13).

Explanation: A - analcime, C - kankrynite.

Parametry teksturalne produktów po zeolityzacji popiołu lotnego

Badany materiał po syntezie wykazywał zróżnicowane wartości parametrów teksturalnych. Powierzchnia właściwa (S_{mes}) popiołu surowego wynosiła $1,08 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, co kwalifikuje ten materiał do materiałów nieporowatych. Tymczasem produkty pochodzące z hydrotermalnej syntezy przy użyciu 1M roztworu NaOH wykazują zdecydowanie wyższą powierzchnię właściwą niż surowy popiół.

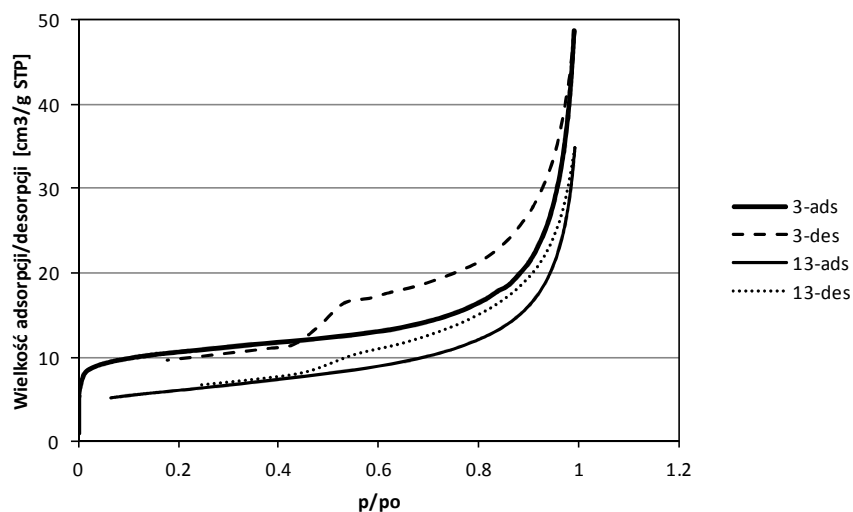
Dla materiału zeolitowego pochodzącego z syntezy 100 g popiołu lotnego powierzchnia właściwa wynosiła $36,95 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (próbka 3), natomiast dla materiału pochodzącego z syntezy 200 g popiołu lotnego była niższa, wynosiła $21,18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (próbka 13). Może to wskazywać, że obecność w próbce 13 kankrynit przyczynia się do zmniejszenia powierzchni właściwej materiału po syntezie.

Porównanie całkowitej objętości porów (V_{mes}) próbki po aktywacji roztworem NaOH, z zastosowaniem 100 g naważki popiołu lotnego (próbka 3), (Adamczyk i Makosz 2014) i próbki pochodzącej z syntezy z zastosowaniem 200 g naważki popiołu (próbka 13) zauważa się, iż różnica w objętościach wynosi zaledwie $0,015 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (tab. 1). Większą całkowitą objętość porów ma materiał pochodzący z próbki 3. Wydaje się zatem, że i w tym przypadku obecność kankrynit wywołuje zmniejszenie objętości porów w produktach po syntezie.

Z kolei powierzchnia mikroporów (S_{mes}) i średnia średnica porów (D_p) są większe w materiale zeolitowym z próbki 13 w porównaniu do próbki 3. Może to świadczyć o tym, iż obecność w próbce 13 kankrynitę przyczynia się do zwiększenia powierzchni mikroporów i średniej średnicy porów w materiale po syntezie.

Rozkład objętości porów ustalony metodą BJH ujawnia, że materiał po aktywacji roztworem 1M NaOH zarówno w próbce pochodzącej z naważki 100 g, jak i 200 g popiołu lotnego jest jednorodny i dominuje w nim jeden rodzaj mezoporów o średniej średnicy ok. 4 nm.

Materiały zeolitowe obu próbek (3 i 13) to materiały mezoporowate (promień efektywny porów 2-50 nm; [Paderewski 1999]). Charakterystyka izoterm adsorpcji/desorpcji wskazuje (rys. 2), że są to izotermy typu I Langmuira, z występującą pętlą histerezy H4. Świadczy to o występowaniu porów w kształcie wąskich szczelin.



Rys. 2. Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu dla materiałów zeolitowych otrzymanych po syntezie 1M roztworem NaOH (próbka 13 - 200g popiołu lotnego, próbka 3 - 100g popiołu lotnego).

Oznaczenia: p_o - ciśnienie pary nasyconej, p - ciśnienie równowagowe.

Fig. 2. Adsorption/desorption isotherm of N_2 (sample 13 - 200g of fly ash, sample 3 - 100g of fly ash).

Symbols: after - pressure saturated steam, p - pressure equilibrium.

Tab. 1. Parametry tekstualne popiołu surowego i produktów syntezy. Objaśnienia S_{BET} – powierzchnia właściwa porów, V_{mes} – całkowita objętość porów, S_{mes} – powierzchnia mikroporów, D_p – średnia średnica porów, D z BJH – średnica dominująca porów.

Tab. 1. Textural parameters of fly ash and products of synthesis.

Materiał	S_{BET} $m^2 \cdot g^{-1}$	V_{mes} $cm^3 \cdot g^{-1}$	S_{mes} $m^2 \cdot g^{-1}$	D_p nm	D_{BJH} nm
Popiół surowy*	1,08	0,000	-	0,95	-
Materiał zeolitowy na bazie 100g popiołu lotnego (próbka 3)*	36,95	0,065	16,94	7,04	3,85
Materiał zeolitowy na bazie 200g popiołu lotnego (próbka 13)	21,18	0,050	19,13	9,35	4,06

*[Adamczyk i Makosz 2014]

Podsumowanie wyników badań

- W wyniku zeolityzacji popiołu lotnego w ilości 200 g w procesie hydrotermalnej syntezy z alkaliczną aktywacją 1M roztworem NaOH otrzymano materiał zeolitowy, w którym dominuje analcym. Wykazano również, że w otrzymanym materiale obecny jest w niewielkich ilościach także inny zeolit – kankrynit.
- Analiza jakościowa zeolitów w materiale uzyskanym w badaniach oraz analiza jakościowa materiału zeolitowego uzyskanego ze 100 g popiołu lotnego wskazuje jednoznacznie, iż większa masa popiołu (przy tych samych parametrach procesu syntezy) powoduje pojawienie się, obok analcymu, kankrynit.
- Z porównania właściwości teksturalnych materiału zeolitowego otrzymanego na bazie 200 g popiołu lotnego z materiałem zeolitowym otrzymanym na bazie 100 g popiołu lotnego wynika że:
 - większą powierzchnię właściwą i całkowitą objętość porów posiada materiał zeolitowy uzyskany ze 100 g popiołu lotnego, natomiast większą powierzchnię mikroporów i średnią średnicę porów posiada materiał zeolitowy uzyskany z 200 g popiołu lotnego.
 - rozkład objętości porów metodą BJH w obu materiałach zeolitowych jest jednorodny i dominuje w nich jeden rodzaj mezoporów o średnicy ok. 4 nm.
- Przyczyną zmian parametrów teksturalnych porównywanych produktów po syntezie jest najprawdopodobniej pojawienie się kankrynit, w materiale zeolitowym, powstałego w wyniku zastosowania do syntezy 200 g popiołu lotnego.

LITERATURA

1. ADAMCZYK, Z.; BIAŁECKA, B.; 2005. The hydrothermal synthesis of zeolites from Power plant, Polish Journal of Environmental Studies Vol. 14, No 6, 713-719.
2. ADAMCZYK, Z.; BIAŁECKA, B.; 2003. Możliwości syntezy zeolitów z popiołu z EC Żerań. Zesz. Nauk. PŚl., Gór., z. 256, s. 15-21.
3. ADAMCZYK, Z.; BIAŁECKA, B.; HALSKI M.; 2005. Hydrotermalna synteza zeolitów z odpadów paleniskowych Elektrowni Łaziska. Pr. Nauk. GIG, Gór., nr 1, s. 49-56.
4. ADAMCZYK, Z.; BIAŁECKA, B.; PASEWICZ, A.; 2007. Hydrotermalna synteza analcyumu z popiołów Elektrowni „Halemba”, Prace naukowe GIG Górnictwo i Środowisko.
5. ADAMCZYK, Z.; MAKOSZ, E.; 2014. Zeolityzacja popiołu lotnego przy użyciu roztworu 1M NaOH. Rozdział w Monografii Geochemia i Geologia Środowiska Terenów Uprzemysłowionych.
6. ADAMCZYK, Z.; GRUCHOCIAK, E.; LOSKA, K.; NOWIŃSKA, K.; 2011. Sorpcja metali ciężkich na syntetycznym zeolicie typu NaP1. Gór. i Geol. t. 6 z. 3, s. 5-12.
7. ADAMCZYK, Z.; MAKOSZ, E.; NOWIŃSKA, K.; 2013. Trace elements in solutions from zeolite synthesis - 1st Conference "Environmental Engineering And Design", Zielona Góra (a).
8. ADAMCZYK, Z.; MAKOSZ, E.; NOWIŃSKA, K.; 2013. Sorpcja ołowiu na syntetycznym analcymie. Konferencja „Górnictwo Zrównoważonego Rozwoju”, Gliwice, (b).
9. BUKALAK, D.; MAJCHRZAK-KUCEBA, I.; NOWAK W.; 2009. Wpływ zawartości Si i Al. W popiele lotnym na tworzenie się frakcji zeolitowych typu Na-P1.
10. DERKOWSKI, A.; 2002. Microwave oven in synthesis of Na-zeolites from fly ash. Preliminary results. *Mineralogia Polonica*, 33(1), 81-94.
11. FRANUS, W.; WDOWIN, M.; 2011. Wykorzystanie popiołów lotnych klasy F do produkcji materiału zeolitowego na skalę półtechniczną, *Polityka Energetyczna*, t. 14, zeszyt 2.
12. HAIDOUTI, C.; 1997. Inactivation of mercury in contaminated soils using natural zeolites, *Science of the Total Environment* 208, 105-109.
13. HASSAN, I.; GRUNDY, H. D.; 1984. *The Canadian Mineralogist*.
14. PADEREWSKI, M. L.; 1999. *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*, WNT, Warszawa.
15. PANAYOTOWA, M.I.; 2003. Kinetics and thermodynamic of copper ions removal from wastewater by use of zeolite, *Waste Management* 23, 135-143.
16. QUEROL, X.; PLANA, F.; ALASTUEY, A.; LOPEZ-SOLER, A.; 1997. Synthesis of Na-zeolites from coal fly ash, *Fuel* 8, 793-799.

17. QUEROL X., N.; MORENO, A.; ALASTUEY, R.; JUAN, J.M.; ANDRES, A.; LÓPEZ-SOLER, C.; AYORA, A.; MEDINACELI, VALERO V.; 2007. Synthesis of high ion exchange zeolites from coal fly ash.
18. SZTEKLER, D., MAJCHRZAK-KUCĘBA, I., NOWAK W.; 2009. Analiza własności chemicznych popiołów lotnych pod kątem syntezy zeolitu Na-A.
19. ŚCIUBIDŁO, A., MAJCHRZAK-KUCĘBA, I., NOWAK W.; 2009. Wpływ składu chemicznego popiołów lotnych na efektywność procesu syntezy zeolitów Na-X, 2009.
20. ŻYGADŁO, M.; SEWERYN, A., WOŹNIAK M.; 2010. Synteza zeolitów na bazie popiołów lotnych z wybranych instalacji odzysku ciepła, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*.

TEXTURAL PARAMETERS OF ANALCIME FORMED WITH 1M SOLUTION OF NaOH

S u m m a r y

The paper presents the textural parameters of the zeolite material, resulting from hydrothermal synthesis of fly ash. For the zeolitization fly ash was used, in an amount of 200g, containing quartz, mullite, opaque components, glaze and in the subordinate amount hematite and not burnt organic substance; the process for the synthesis was conducted using 1 M solution of NaOH. The product identified in the synthesis was analcime, as dominant zeolite, with admixture of other zeolite - kankrynite. Textural parameters of obtained zeolite material indicate that material is mesoporous. Comparison of the textural parameters of obtained zeolite material built up of analcime with admixture of kankrynite with another zeolite material obtained from a similar synthesis, where there was present only one zeolite – analcime, indicates that the presence of kankrynite affect these parameters, however it does not change the type of the adsorbent due to the size pores.

Key words: analcime, textural parameters, fly ash, synthesis, ze obecność kankrynytu