



Justyna CADER*, Dorota CZARNA**, Piotr KUNECKI**, Rafał PANEK***, Jarosław MADEJ***,
Patrycja LIPIEC*, Magdalena WDOWN****, Wojciech FRANUS*****

Synteza filipsytu z popiołów lotnych oraz jego potencjalne zastosowanie w inżynierii środowiska

Streszczenie: W artykule zbadano możliwość wykorzystania popiołów lotnych klasy C (otrzymywanych w wyniku spalania węgla brunatnego w kotle pyłowym) i F (otrzymywanych w wyniku spalania węgla kamiennego metodą konwencjonalną) jako substratów do syntezy materiału zeolitowego z grupy filipsytu. W tym celu przeprowadzono szereg syntez hydrotermalnych z wykorzystaniem reagentów takich jak wodorotlenek sodu (NaOH) oraz bromek tetrapropylamoniowy (TPABr). W wyniku reakcji otrzymano docelowy materiał zeolity, zarówno z popiołu klasy C, jak i F. Otrzymane produkty syntezy, jak też popiołowe substraty reakcji, poddano charakterystyce chemicznej i mineralogicznej. Badania wykazały, że popiół lotny powstały z węgla brunatnego i kamiennego może być substratem w reakcjach syntezy zeolitu, jakim jest filipsyt. Analiza porównawcza dyfraktogramów rentgenowskich produktów z obu typów popiołów wykazała, że lepszym substratem jest popiół klasy C otrzymywany w wyniku spalania węgla brunatnego w kotle pyłowym (w reakcji syntezy otrzymano lepiej wykształcone formy zeolity). W pracy dokonano także analizy literaturowej potencjalnych kierunków zastosowania filipsytu w inżynierii i ochronie środowiska. Na podstawie zweryfikowanych danych stwierdzono, iż dalszym kierunkiem badań będzie analiza możliwości wykorzystania otrzymanych materiałów jako potencjalnych sorbentów amoniaku.

Słowa kluczowe: popiół lotny, filipsyt, synteza hydrotermalna, XRD, XRF

* Inż., AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, e-mail: justynacader@gmail.com; patrycjalipec@op.pl

** Mgr inż., **** Dr hab. inż., Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków;
e-mail: dczarne@meeri.pl; pkunecki@merri.pl; wdown@meeri.pl

*** Mgr, ***** Dr hab. inż., Wydział Budownictwa i Architektury, Politechnika Lubelska, Lublin;
e-mail: r.panek@pollub.pl; j.madej@pollub.pl; w.franus@pollub.pl

The synthesis of phillipsite from fly ash and its potential application in environmental engineering

Abstract: The study examined the possibility of using class C fly ash (obtained as a result of brown coal combustion in a pulverized-fuel boiler) and class F (obtained as a result of conventional coal combustion) as substrates for the synthesis of zeolitic material from the phillipsite group. For this purpose, a series of hydrothermal syntheses were carried out using reagents such as sodium hydroxide (NaOH) and tetrapropylammonium bromide (TPABr). As a result of the reaction, the target zeolite material was obtained from both class C and F fly ash. The obtained synthesis products as well as the ash reaction substrates were subjected to chemical and mineralogical characterization. The studies have shown that fly ash formed from brown coal and hard coal may be a substrate in zeolite synthesis reactions to obtain phillipsite. A comparative analysis of X-ray diffractograms of products from both types of ash showed that class C ash obtained as a result of brown coal combustion in a pulverized-fuel boiler is a better substrate (in the synthesis reaction better-formed zeolites were obtained). The article also includes a literature analysis on the potential applications of phillipsite in engineering and environmental protection. Based on the verified data, it was found that the further direction of the research will be the analysis of the possibilities of using the obtained materials as potential ammonia sorbents.

Keywords: fly ash, phillipsite, hydrothermal synthesis, XRD, XRF

Wprowadzenie

Próby wykorzystania surowców odpadowych w procesach wytwarzania nowych materiałów o odpowiednich właściwościach i potencjale pozwalającym na użycie ich w przemyśle oraz ochronie i inżynierii środowiska są przedmiotem wielu badań. Jednym z takich odpadów są popioły lotne, które są dużym obciążeniem dla środowiska podczas ich składowania. Produkcja popiołów lotnych w latach 2015 i 2016 w Polsce osiągnęła wartość około 3,3 mln/rok. Według danych GUS ([Rocznik Statystyczny GUS 2016](#); [Mały Rocznik Statystyczny Polski. GUS 2017](#)) stanowiło to odpowiednio 2,52 oraz 2,57% w rocznym, ogólnym bilansie wytworzonych odpadów (z wyłączeniem odpadów komunalnych). Należy mieć na uwadze, że w Polsce ciągle znaczna ilość tego produktu składowana jest na hałdach. Rozważając działania zgodne z zasadą zrównoważonego rozwoju istotne jest, aby możliwie jak najefektywniej gospodarować odpadami, dążąc tym samym do gospodarki obiegu zamkniętego. Dlatego też rozważa się wykorzystanie popiołów lotnych nie tylko w popularnym zastosowaniu jako dodatki w materiałach budowlanych ([Woszuk i Franus 2016](#)), ale też jako substrat w wytwarzaniu syntetycznych zeolitów pod kątem ich aplikacji w ochronie i inżynierii środowiska, gdzie mogą służyć jako skuteczne sorbenty wielu zanieczyszczeń. Zagadnienie to jest poruszane w szeregu prac ([Franus i Wdowin 2010](#); [Wdowin i in. 2012](#); [Pichór i in. 2014](#); [Wdowin i in. 2014](#); [Bandura i in. 2015](#); [Bandura i in. 2016](#); [Czarna i in. 2017](#); [Kunecki i in. 2017](#)).

Dynamiczny wzrost liczby ludności oraz związany z tym rozwój przemysłu i transportu, a także potrzeba wytwarzania coraz większej ilości energii, która determinuje rozwój światowej gospodarki, są nieodzownie związane ze zwiększaniem emisji szeregu zanieczyszczeń. Elementy te znacząco wpływają na klimat, stan atmosfery oraz wód, szczególnie w ciągu ostatnich 200 lat. Zanieczyszczenia wód i atmosfery są jednym z najistotniejszych zagrożeń dla środowiska, gdyż wpływają szkodliwie na funkcjonowanie organizmów żywych ([Kundziewicz 2011](#); [EIA Report 2017](#)). Przeciwdziałanie zanieczyszczeniom atmosfery

(np.: NO_x , SO_x , CO_x , Hg^x) i wód (metale ciężkie, związki organiczne – WWA), generowanym przez sektor energetyczny, opiera się głównie na prowadzeniu odpowiedniej polityki, modernizacji systemów energetycznych, próbie redukcji emisji zanieczyszczeń oraz wyszukiwaniu metod oczyszczania gazów odlotowych oraz ścieków produkowanych przez elektrownie i elektrociepłownie (Mazur 2004; Holtzer i Grabowska 2010; Wang i Peng 2010). Zarówno przemysł, jak i sektor naukowy wciąż prowadzą prace nad poszukiwaniem tanich i efektywnych metod usuwania wyżej wymienionych zanieczyszczeń, co tworzy niszę dla możliwości zastosowania syntetycznych zeolitów jako sorbentów (Pansini i in. 1991; Pansini 1996; Franus i Wdowin 2010; Wdowin i in. 2012; Pichór i in. 2014; Wdowin i in. 2014; Bandura i in. 2015; Bandura i in. 2016; Czarna i in. 2017; Kunecki i in. 2017).

Celem tej pracy jest analiza otrzymywania syntetycznego filipsytu z popiołów lotnych powstałych w wyniku spalania węgla brunatnego (popioły klasy C) oraz węgla kamiennego (popioły klasy F) pod kątem dalszego zastosowania w inżynierii i ochronie środowiska.

1. Właściwości zeolitów

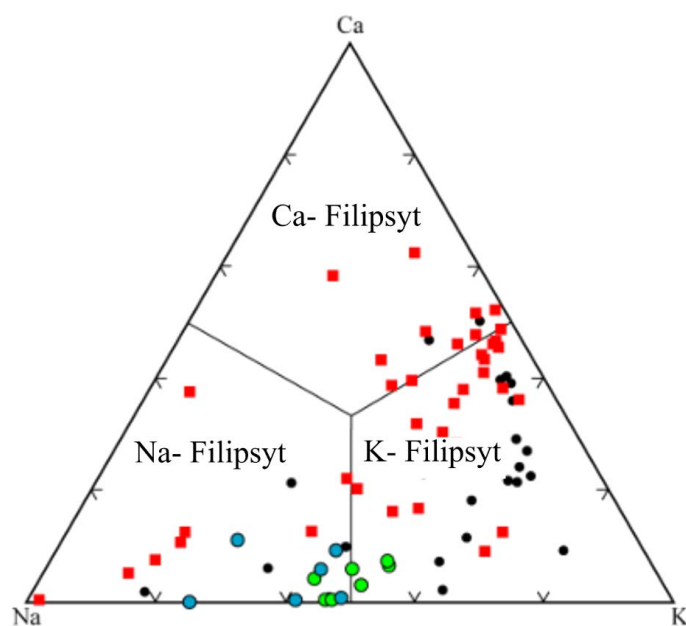
Wśród stosowanych sorbentów coraz większe znaczenie mają zeolity, tj. obszerna grupa uwodnionych glinokrzemianów metali alkalicznych, ziem alkalicznych i innych kationów metalicznych (Sarbak 2000; Payra i Dutta 2003; Wdowin 2015). Cechują się one specyficzną strukturą trójwymiarową, o dużej powierzchni wewnętrznej kanałów i komór, dostępnych dla wybranych cząsteczek poprzez pory sieci w wyniku procesu dyfuzji (Sarbak 2000). Zasadniczymi, pierwszorzędnymi elementami budowy zeolitów są struktury kształtem zbliżone do czworościanu foremego, gdzie centralną pozycję zajmuje atom krzemu lub glinu, z kolei w narożach występują atomy tlenu (ang. *Primary Building Units* – PBU). Tetraedry TO_4 łącząc się poprzez mostki tlenowe tworzą większe jednostki strukturalne – łańcuchy i pierścienie. Są to tzw. wtórne jednostki budowy – drugorzędowe (ang. *Secondary Building Units* – SBU). SBU mogą być zbudowane maksymalnie z 16 tetraedrów TO_4 . Jednostki te wykazują achiralność – są identyczne ze swoim odbiciem w zwierciadle płaskim. Forma charakterystycznej jednostki SBU wyznacza typ szkieletu struktury zeolitowej, który jest oznaczany trzyliterowym skrótem, np. PHI od Phillipsite. Największe jednostki strukturalne budujące zeolity – struktury trzeciego rzędu nazywane są CBU (*Composite Building Units*) (Breck 1974; Payra i Dutta 2003; Baerlocher i in. 2007; Handke 2008; Mozgawa i in. 2011; Merrikhpour i Jalali 2013; Wdowin 2015).

Zeolity, posiadając właściwości sitowo-molekularne (określane są mianem sit molekularnych) oraz zdolności wymiany jonów, selektywnie sorbują niepożądane związki z wód, powietrza i gleby (Sarbak 2000), stąd też możliwe jest ich szerokie zastosowanie, m.in. w ochronie środowiska, medycynie, przemyśle chemicznym, budownictwie i rolnictwie (Mumpton 1999; Dogliotti i in. 2012). Coraz częściej wykorzystywane są w tych dziedzinach zeolity syntetyczne, wytwarzane z użyciem popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgla (Man i Choi 1995; Tanaka i in. 2006; Fukui i in. 2009; Wdowin 2015).

2. Charakterystyka filipsytu

Jednym z przedstawicieli obszernej grupy zeolitów jest należący do układu monoklinalnego filipsyt, o ogólnym wzorze chemicznym $(K,Na,Ca)_{1-2}(Si,Al)_8O_{16} \cdot 6H_2O$ (Anthony i in. red. 2001). Kryształy zeolitu są praktycznie zawsze zbliżone, dochodząc do 2 cm długości oraz tworząc pseudosymetryczne postacie. Spotykane są formy skupień sferolitycznych, włóknistych bądź też bliźniaki krzyżowe. Filipsyt jest minerałem dwuosowym, o znaku optycznym dodatnim (www.iza-online.org; Anthony i in. red. 2001).

Pod względem cech fizycznych filipsyt jest minerałem kruchym, o twardości 4,0 w skali Mohsa. Cechuje się wyraźną łupliwością wg [100] i [010] oraz nierównym przełamem (Bolewski 1982; Anthony i in. red. 2001; Manecki i Muszyński 2008). Filipsyt jest bezbarwnym, białym, różowawym, szarym lub żółtym minerałem; w płytce cienkiej również bezbarwny. Minerał ten tworzy szereg izomorficzny z harmotomem. Wyróżnia się filipsyt sodowy, potasowy i wapniowy, co wiąże się z jego występowaniem w różnych środowiskach (rys. 1). Od miejsca formowania minerału zależy także stosunek Si/Al, który może zmieniać się w zakresie 1,3–3,4 (Stonecipher 1976). Najwyższa proporcja Si do Al cechuje filipsyt z osadów jezior solankowych. Stosunek ten jest niższy w osadach morskich, natomiast w lądowym



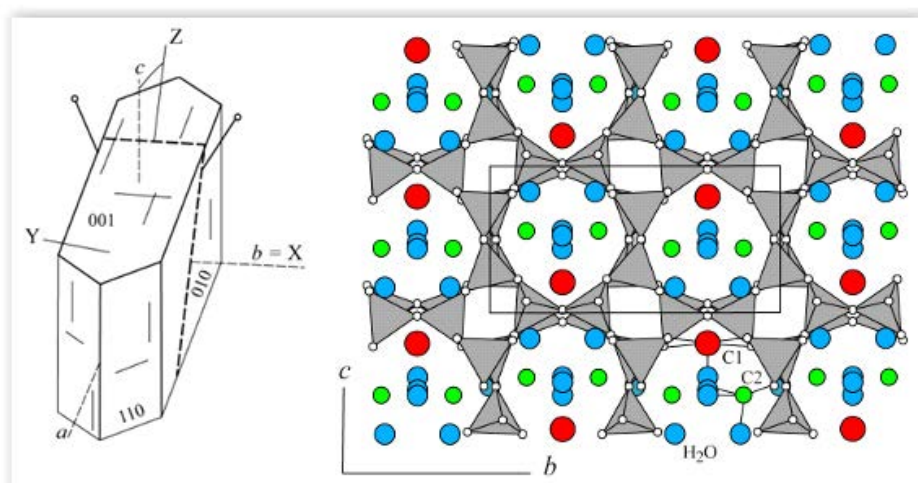
Rys. 1. Diagramm des Zusammensetzungsraums von Phillipsit mit Berücksichtigung der Herkunft einzelner Proben. Die Symbole zeigen die Vorkommen des Phillipsits: rote Quadrate – leere Räume in Basalten, schwarze Kreise – potasose pyroklastische Gesteine, blaue Kreise – alkalische Seesedimente, grüne Kreise – Tiefseesedimente (www.iza-online.org)

Fig. 1. A diagram of the phillipsite composition presenting the origin of individual samples. Figures indicate the occurrence of the collected phillipsite: red squares – empty spaces in basalt, black circles – potassium pyroclastic rocks, blue circles – alkaline lake sediments, green circles – deep sea sediment

środowisku występuje wzbogacenie w glin. Filipсыt jest minerałem utworów hydrotermalnych niskich temperatur, spotykany także w strefie hipergenicnej (Bolewski 1982).

Minerał ten powiązany jest z młodymi osadami wulkanicznymi, gliniastymi lub krzemionkowymi, o niskich wskaźnikach sedimentacji. Jego obecność wśród osadów morskich, m.in. ilów czerwonych, ma miejsce na skutek podmorskich przeobrażeń szkliwa wulkanicznego (Stonecipher 1976; Manecki i Muszyński 2008). W osadach głębokomorskich powszechny jest autigeniczny filipsyt. Wypełnia on również pustki w bazaltach oraz wchodzi w skład tufów zeolitowych; formuje się także na skutek reakcji wód meteorycznych z tufami i innymi silnie alkalicznymi, piroklastycznymi osadami (www.iza-online.org).

Filipsyt zaliczany jest do grupy przestrzennej $P2_1/m$. Podstawową jednostką budowy filipsytu są tetraedry połączone ze sobą podwójnymi czteroczłonowymi pierścieniami (rys. 2). Minerał ten jest zaliczany do grupy S4R, pod względem budowy jednostek wtórnych (SBU). Szereg filipsytu cechuje się strukturą przypominającą skalenie; ułożenie cztero- i ośmiobocznych pierścieni determinuje istnienie kanałów równoległych do kierunków a i b, pozwalających na wymianę dużych kationów, a także obecność wody. Objętość wolnej przestrzeni w filipsycie wynosi 30–31% (Bolewski 1982; Mumpton 1999).



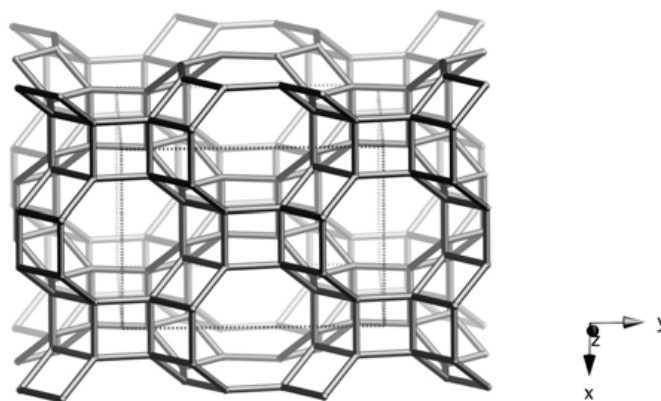
Rys. 2. Schemat budowy kryształu oraz struktury krystalicznej filipsytu. Występują trzy typy kanałów ograniczone przez ośmioczłonowe pierścienie zbudowane z tetraedrów: równoległy do osi a (otwór 3,6 Å) – pokazany na załączonym rysunku, równoległy do osi b (otwór 4,3 x 3,0 Å) i równoległy do osi c (otwór 3,3 x 3,2 Å) (www.iza-online.org)

Fig. 2. Diagrams of the crystal structure of the phillipsite. There are three types of channels limited by eight-membered rings made of tetrahedrons: parallel to the axis a (3.6 Å aperture) – shown in the attached drawing, parallel to axis b (hole 4.3 x 3.0 Å) and parallel to axis c (hole 3.3 x 3.2 Å)

Filipsyt był wykorzystywany już w czasach starożytnych w budownictwie. Zeolityczne tufy bogate w filipsyt i chabazyt służyły jako materiał konstrukcyjny oraz składniki cementu i betonu (Mumpton 1999).

Filipsyt cechuje się efektywną pojemnością wymiany kationów (CEC – *Cation Exchange Capacity*) wynoszącą $3,31 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ oraz dobrą selektywnością dla jonów amonowych, co czyni go szczególnie przydatnym w oczyszczaniu ścieków czy też nawożeniu gleb. Przeprowadzane były także eksperymenty związane z oczyszczaniem kwaśnych wód kopalnianych (Ciambelli i in. 1985; García i in. 1992; Mumpton 1999). Powyższe właściwości wykorzystuje się również w akwakulturze. Organizmy wodne wydzielają duże ilości amoniaku, który pozostając w zbiornikach jest dla nich toksyczny. Zeolity, m.in. filipsyt, stosowane są jako warstwa filtrująca wody zbiornika, pozwalając na usunięcie szkodliwej substancji (Pansini 1996).

Filipsyt jest sklasyfikowany w grupie S4R, gdzie pierścienie czteroczłonowe łącząc się, tworzą podwójne pierścienie ośmioczłonowe (Sitarz i in. 1997; Mozgawa i in. 2011). Ich specyficzna konfiguracja pozwala wyszczególnić odrębny typ struktur zeolitowych – PHI, której projekcja wzdłuż kierunku [001] jest przedstawiona na poniższym rysunku (rys. 3).



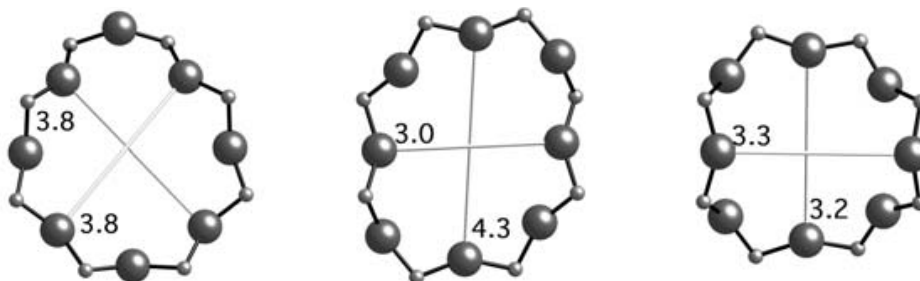
Rys. 3. Projekcja struktury PHI wzdłuż kierunku krystalograficznego [001] (Baerlocher i in. 2007)

Fig. 3. Projection of the PHI structure along the crystallographic direction [001]

Wyidealizowane parametry komórki elementarnej struktury PHI wynoszą: $a = 9,9 \text{ \AA}$, $b = 14,1 \text{ \AA}$, $c = 14 \text{ \AA}$, $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$. Komórki typu PHI krystalizują w układzie ortorombowym i należą do grupy symetrii Cmc. Pojedyncze kryształy filipsytu krystalizują w układzie jednoskośnym i należą do grupy symetrii $P2_1/n$. Gęstość obsadzenia sieci w tym przypadku wynosi $15,8\text{--}16,4 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$. Struktura PHI posiada trzy typy kanałów (rys. 4).

3. Możliwość syntezy filipsytu

Poza naturalnie występującym filipsytem istnieje również możliwość jego syntezy. Jedną z metod jest wykorzystanie w tym celu jako substratu ubocznego produktu spalania, jakim jest popiół lotny bogaty w duże zawartości bezpostaciowej krzemionki – głównego składnika w procesie syntezy. Syntetyczny filipsyt uzyskiwany jest w wyniku



Rys. 4. Projektacja kanałów obecnych w strukturach typu PHI (Baerlocher i in. 2007)

a) tworzone przez pierścienie ośmioczłonowe wzdłuż kierunku krystalograficznego [100], b) tworzone przez pierścienie ośmioczłonowe wzdłuż kierunku krystalograficznego [010], c) tworzone przez pierścienie ośmioczłonowe wzdłuż kierunku krystalograficznego [001]

Fig. 4. Projection of channels present in PHI structures

hydrotermalnych reakcji popiołu lotnego (Man i Choi 1995; Fukui i in. 2009). Mineral ten można otrzymać poprzez połączenie 25 g uboższego w krzemionkę popiołu (SiO_2 29,90% wt.) z dwumolowym wodorotlenkiem sodu (100 ml). Zawiesina podgrzewana jest w kąpeli piaskowej w temp. 105°C przez 2, 3, 6, 12, 24 i 48 godzin. Filipczyk powstaje głównie z rozpuszczenia szkliwa krzemianowego i związków glinu, tworząc nieregularne formy. Czas, w którym się formuje, mieści się w przedziale 2–6 godzin (Man i Choi 1995).

Inną metodą uzyskania filipsytu jest użycie roztworu NaCl i NaOH, których stężenia wahają się od 0 do 2 mol/dm^3 . Utworzoną zawiesinę, składającą się z 2 g popiołu i 50 ml roztworu hydrotermalnego, napromieniowano i ogrzewano w magnetronie (Fukui i in. 2009). Ogrzewanie za pomocą lampy mikrofalowej skraca czas reakcji i zwiększa szybkość wzrostu kryształów filipsytu, gdy NaCl jest podstawiony przez NaOH. Dodatek NaCl umożliwia syntezę minerału, gdy stężenie NaOH jest za małe, by generować zeolit. Roztwór NaCl i NaOH wzmacnia stopień krystaliczności generowanego filipsytu. Syntetyczny filipsyt można również otrzymać w reakcji odpowiedniej mieszaniny $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, w szczelnie zamkniętym teflonowym pojemniku według określonych wymagań temperatury (120°C), ciśnienia autogenicznego i ciągłego mieszania w czasie trzech dni (Adabbo i in. 1999).

4. Metodyka

4.1. Użyte materiały

Do syntezy użyto popiołu lotnego klasy C powstałego w wyniku spalania węgla brunatnego (PR C) oraz popiołu lotnego klasy F ze spalania węgla kamiennego metodą konwencjonalną (PR F).

4.2. Synteza hydrotermalna

Pierwszym etapem syntezy było przygotowanie 25 ml roztworów NaOH o stężeniu 2,5 M. Do roztworów dodawano po 5,21 g odpowiednich popiołów lotnych, a następnie, ciągle mieszając, wkraplano roztwory TPABr (2,33 g w 25 ml). Tak przygotowane wsady poddano dalszemu mieszanemu w temperaturze pokojowej przez 8 h. Następnie mieszaniny umieszczono w teflonowych reaktorach i ogrzewano w temperaturze 160°C przez 72 h. Kolejno, otrzymany osad przesączono, dokładnie wypłukano i wysuszono. Ostatnim etapem była kalcynacja w 550°C przez 5 h z przyrostem temperatury 10°C/min.

W wyniku procesu otrzymano materiał zeolitowy, gdzie w zależności od zastosowanego popiołu, próbki nazwano odpowiednio PR CF (powstała z popiołu klasy C) oraz PR FF (powstała z popiołu klasy F).

5. Metody badań

5.1. Fluorescencja rentgenowska XRF

Jakościowa, półilościowa analiza chemiczna została przeprowadzona przy użyciu metody energodispersywnej fluorescencji rentgenowskiej (EDXRF). Wykorzystano aparat firmy PANalytical, model Epsilon 3, wyposażony w rodowy (9W) spektrometr RTG. Aparat zdolny jest do diagnozowania obecności pierwiastków w zakresie Na–Am.

5.2. Dyfrakcja rentgenowska XRD

Analiza składu fazowego materiału wyjściowego oraz otrzymanych sorbentów została przeprowadzona przy użyciu metody proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej. Wykorzystano dyfraktometr firmy PANalytical, model X'Pert MPD, wyposażony w lampę Cu oraz grafitowy monochromator. Analizy rentgenostrukturalne przeprowadzono w zakresie kątowym 5–65°2 θ . Oprogramowanie PANalytical X'Pert Highscore zostało użyte do wygenerowania i obróbki dyfraktogramów. Identyfikacja faz krystalicznych została oparta na bazie danych PDF-2 z 2010 roku, sformalizowanej przez ICD oraz IZA-SC.

6. Wyniki

6.1. Fluorescencja rentgenowska XRF

W wyniku analiz chemicznych widoczne jest, że popiół lotny klasy C charakteryzuje się zdecydowanie niższą zawartością (w porównaniu do popiołu lotnego klasy F) glinu, krzemu

oraz potasu (tab. 1). W tym popiele występują znacznie większe ilości wapnia, siarki, tytanu oraz żelaza. Stosunkowo wysoka zawartość siarki w popiele klasy C jest spowodowana wysokim zasiarczeniem węgla brunatnych (0,6–6%) (The Coal Resource 2017), a także stosowanymi procesami odsiarczania spalin.

TABELA 1. Analiza składu chemicznego próbek popiołu lotnego typu C i F

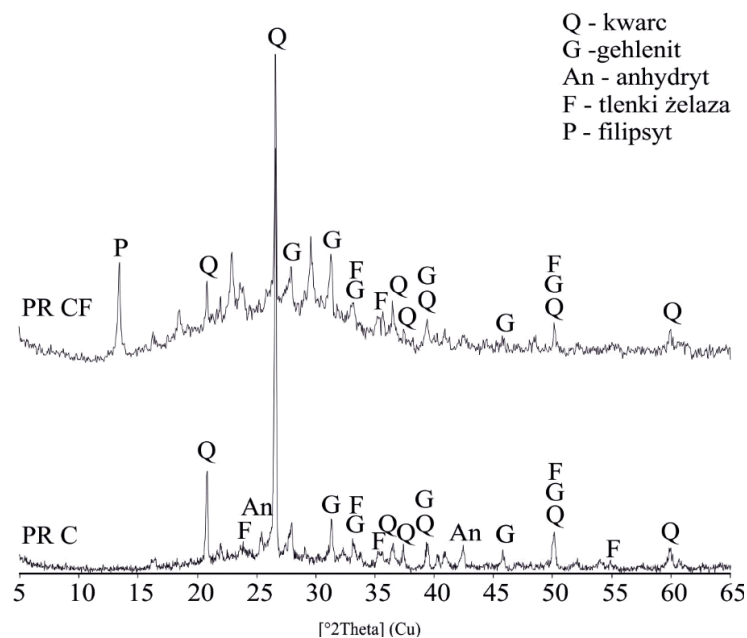
TABLE 1. Analysis of the chemical composition of C and F fly ash samples

Tlenek	Zawartość [wt. %]	
	PR C	PR F
MgO	0,73	0,72
Al ₂ O ₃	11,56	17,62
SiO ₂	30,87	37,54
SO ₃	2,76	0,55
K ₂ O	0,15	2,23
CaO	17,61	1,95
TiO ₂	1,63	1,32
Cr ₂ O ₃	0,03	0,03
Fe ₂ O ₃	5,60	5,45
NiO	0,01	0,03
ZnO	0,01	0,02
SrO	0,08	0,14
ZrO ₂	0,04	0,06
BaO	0,03	0,06
P ₂ O ₅	0,00	1,05

6.2. Dyfrakcja rentgenowska XRD

Analiza składu fazowego XRD materiałów wyjściowych wykazała, że wśród faz krystalicznych składających się na popiół lotny klasy C (PR C) dominuje kwarc (SiO₂), gehlenit (Ca₂Al(SiAl)O₇), anhydryt (CaSO₄) oraz tlenki żelaza (głównie hematyt Fe₂O₃). Znikome podniesienie tła wskazuje na niewielki udział amorficznej fazy glinokrzemianowej istotnej w syntezach materiałów zeolitowych. Analiza fazowa materiału PR CF po syntezie wykazała obecność filipsytu, reprezentowanego przez szereg pików dyfrakcyjnych o wartościach d_{hkl} : 3,21; 7,16; 7,18 Å. Ponadto w próbce obecne są wciąż kwarc, gehlenit i tlenki żelaza. W porównaniu do materiału wyjściowego (PR C) widoczne jest także podwyższone tło, co świadczy o wytworzeniu się fazy amorficznej (rys. 5).

W przypadku popiołu lotnego z Kozienic (PR F) dominujące fazy to kwarc oraz mullit (Al₆Si₂O₁₃). Podrzędnie występują także tlenki żelaza. Zaobserwowano również znacznie większe podniesienie tła, co świadczy o wyższej zawartości amorficznego szkliwa. W materiale po syntezie (PR FF) analiza fazowa wykazała również obecność filipsytu oraz kwarcu i mullitu. Analogicznie, jak w przypadku PR CF, widoczne jest podniesienie tła w porówna-



Rys. 5. Dyfraktogram rentgenowski popiołu lotnego typu C (PR C) oraz fazy zeolitowej typu PHI wraz z residuum (PR CF) otrzymanej z popiołu lotnego typu C

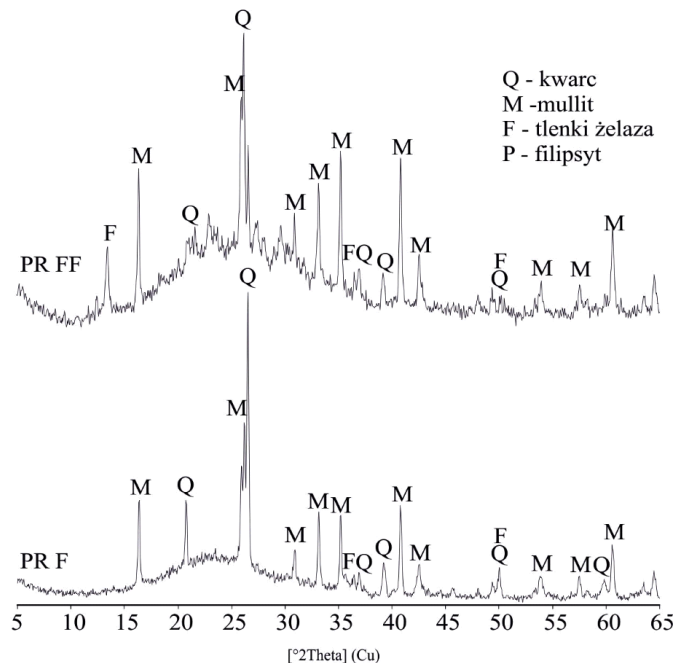
Fig. 5. X-ray diffractogram of fly ash type C (PR C) and zeolite phase PHI types together with residuum (PR CF) obtained from fly ash type C

niu do materiału wyjściowego (PR F) – pozwala to wnioskować, że w trakcie syntezy filipsytu powstała także znaczna ilość fazy amorficznej (rys. 6). Filipsyt syntezowany z popiołu lotnego z Bełchatowa charakteryzuje się nieco wyższym stopniem krystaliczności niż ten z popiołu lotnego z Kozienic. Wskazują na to wyższa intensywność oraz mniejsza szerokość głównych pików charakterystycznych obserwowanych na dyfraktogramach.

7. Potencjalne zastosowania filipsytu w inżynierii i ochronie środowiska

Filipsyt z uwagi na swoje właściwości znalazł szerokie zastosowanie nie tylko w inżynierii i ochronie środowiska, ale i w medycynie. Opiswany zeolit stosowany jest jako środek filtracyjny usuwający jony NH_4^+ z dializatu używanego w czasie hemodializy pacjentów z chorobami nerek, umożliwiając wielokrotne zastosowanie roztworu w zabiegu (Pansini 1996). Filipsyt wraz z chabazytem i analcymem zwiększa poziom ważnych antyoksydantów, redukując stres oksydacyjny. Zeolity te ponadto mogą eliminować z organizmu toksyczne substancje (Dogliotti i in. 2012).

Filipsyt może zostać wykorzystany w celu usuwania metali ciężkich ze ścieków miejskich i przemysłowych, np. usuwaniu jonów chromu (Pansini i in. 1991). Oczyszczane



Rys. 6. Dyfraktogram rentgenowski popiołu lotnego typu F (PR F) oraz fazy zeolitowej typu PHI wraz z residuum (PR FF) otrzymanej z popiołu lotnego typu F

Fig. 6. X-ray diffractogram of fly ash type F (PR F) and zeolite phase PHI types together with residuum (PR FF) obtained from fly ash type F

mogą być również ścieki pochodzące z elektrowni jądrowych. Zeolit syntetyczny, powstały w wyniku hydrotermalnej reakcji odpowiedniej mieszaniny $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, wykazuje dobrą selektywność kationów cezu i umiarkowaną strontu (Adabbo i in. 1999). Tuf składający się z filipsytu i chabazytu może być stosowany z powodzeniem do usuwania ołowiu z roztworu zawierającego $\text{Pb}^{2+} = 20 \text{ mg/dm}^3$ (Pansini 1996).

Rozważa się również wykorzystanie filipsytu jako adsorbentu gazu ziemnego w procesie magazynowania metanu przy stosunkowo niskim ciśnieniu i temperaturze otoczenia, tj. ANG – *Adsorbed Natural Gas* (Al-Asheh i in. 2010).

W czasie spalania paliw kopalnych uzyskiwane są znaczne ilości odpadów w postaci popiołów lotnych. Ich zagospodarowanie jest niezwykle istotne, gdyż składowanie popiołów jest zagrożeniem dla środowiska, m.in. ze względu na wymywanie z nich przez wody opadowe szkodliwych związków (metali ciężkich) oraz przenikanie ich do wód i gleb (Żygadło i Woźniak 2009).

Wnioski

Przeprowadzone w artykule analizy możliwości otrzymywania syntetycznego filipsytu z różnego typu ubocznych produktów spalania, tj. powstałych w energetycznych procesach spalania węgla brunatnego (popiół lotny klasy C) i kamiennego (popiół lotny klasy F), wykazały, że popiół lotny jest obiecującym materiałem do syntezy struktury zeolitowej typu PHI. Dlatego dalszym etapem badań będzie przeprowadzenie analiz parametrów tekstualnych pozwalających ocenić ich potencjalne zastosowanie jako sorbentów. Kolejnym krokiem będzie analiza wykorzystania otrzymanego materiału zeolitowego jako potencjalnego sorbentu w procesach magazynowania wodoru, ale też przeprowadzone zostaną testy wykorzystania filipsytu jako sorbentu zanieczyszczeń ze ścieków m.in. jonów amonowych i metali ciężkich.

Praca została sfinansowana w ramach projektu międzynarodowego nr umowy PL-RPA/SFZCHSA/06/2016 finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Literatura

- Adabbo i in. 1999 – Adabbo, M., Caputo, D., Gennaro, B., Pansini, M. i Colella, C. 1999. Ion exchange selectivity of phillipsite for Cs and Sr as a function of framework composition. *Microporous and Mesoporous Materials* t. 28, s. 315–324.
- Al-Asheh i in. 2010 – Al-Asheh, S., Banat, F. i Lattief, F. 2010. Sorptive storage of natural gas onto dry and wet phillipsite: Study of dynamics, storage and delivery. *Applied Thermal Engineering* t. 30, s. 2257–2263.
- Baerlocher i in. 2007 – Baerlocher, Ch., McCusker, L.B. i Olson, D.H. 2007. *Atlas of zeolites framework*. Wyd. 6. Elsevier.
- Bandura i in. 2015 – Bandura, L., Franus, M., Józefaciuk, G. i Franus, W. 2015. Synthetic zeolites from fly ash as effective mineral sorbents for land-based petroleum spills cleanup. *Fuel* t. 147, s. 100–107.
- Bandura i in. 2016 – Bandura, L., Panek, R., Rotko, M. i Franus, W. 2016. Synthetic zeolites from fly ash for an effective trapping of BTX in gas stream. *Microporous & Mesoporous Materials* t. 223, s. 1–9.
- Bolewski, A., 1982. *Mineralogia szczegółowa*. Warszawa: Wyd. Geologiczne.
- Breck, D.W. 1974. *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, New York-London-Sydney-Toronto.
- Ciambelli i in. 1985 – Ciambelli, P., Corbo, P., Liberti, L., Lopez, A. i Porcelli, C. 1985. Ammonia removal from municipal water by phillipsite. [W:] B. Drżaj B., S. Hocevar S., Pejovnik S. (red.), *Zeolites: Synthesis, Structure, Technology and Application. Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier* t. 24, s. 539–546.
- Dogliotti i in. 2012 – Dogliotti, G., Malavazos, A., Giacometti, S., Solimene, U., Fanelli, M., Corsi, M. i Dozio, E. 2012. Natural zeolites chabazite/phillipsite/analcime increase blood levels of antioxidant enzymes. *Journal of Clinical Biochemistry and Nutrition* t. 50, wyd. 3, s. 195–198.
- Franus, W. i Wdowin, M. 2010. Removal of ammonium ions by selected natural and synthetic zeolites. *Mineral Resource Management* t. 26, s. 133–148.
- Fukui i in. 2009 – Fukui, K., Katoh, M., Yamamoto, T. i Yoshida, H. 2009. Utilization of NaCl for phillipsite synthesis from fly ash by hydrothermal treatment with microwave heating. *Advanced Powder Technology* t. 20, s. 35–40.
- García i in. 1992 – García, J., González, M. i Cáceres, J. 1992. Structural modifications in phillipsite-rich tuff induced by thermal treatment. *Zeolites* t. 12, wyd. 6, s. 664–669.
- Handke, M. 2008. *Kryształochemia krzemianów*. Kraków: Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH.
- Holtzer, M. i Grabowska, B. 2010. *Podstawy ochrony środowiska z elementami zarządzania środowiskowego*. Kraków: Wyd. AGH.
- Kundzewicz, Z. 2011. Zmiany klimatu, ich przyczyny i skutki – obserwacje i projekcje. *Landform Analysis* t. 15, s. 39–49.

- Kunecki i in. 2017 – Kunecki, P., Panek, R., Wdowin, M., Franus, W., Kunecki, i in. 2017. Synthesis of faujasite (FAU) and tschernichite (LTA) type zeolites as a potential direction of the development of lime Class C fly ash. *International Journal of Mineral Processing* t. 166, s. 69–78.
- Man, P. i Choi, J. 1995. Synthesis of phillipsite from fly ash. *Clay Science* t. 9, s. 219–229.
- Manecki, A. i Muszyński, M. red. 2008. Przewodnik do petrografii. Kraków: Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH.
- Mazur, M. 2004. *Systemy ochrony powietrza*. Kraków: Wyd. AGH.
- Merrikhpour, H. i Jalali, M. 2013. Comparative and competitive adsorption of cadmium, copper, nickel, and lead ions by Iranian natural zeolite. *Clean Technology and Environmental Policy* t. 15, s. 303–316.
- Mozgawa i in. 2011 – Mozgawa, W., Król, M. i Barczyk, K. 2011. FT-IR studies of zeolites from different structural groups. *Chemik* t. 65, nr 7, s. 667–674.
- Mumpton, F. 1999. La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* t. 96, s. 3463–3470.
- Pansini i in. 1991 – Pansini, M., Colella, C. i Gennaro, M. 1991. Chromium removal from water by ion exchange using zeolite. *Desalination* t. 83, s. 145–157.
- Pansini, M. 1996. Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection. *Mineral. Deposita* t. 31, s. 563–575.
- Payra, P. i Dutta, P.K. 2003. Zeolites: a Primer. [W:] Auerbach S.M., Carrado K.A., Dutta P.K., red., *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Marcell Dekker, New York, s. 1–19.
- Pichór i in. 2014 – Pichór, W., Mozgawa, W., Król, M. i Adamczyk, A. 2014. Synthesis of the zeolites on the lightweight aluminosilicate filters. *Materials Research Bulletin* t. 49, s. 210–215.
- Sarbak, Z., 2000. *Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie*. Poznań: Wyd. UAM.
- Sitarz i in. 1997 – Sitarz, M., Mozgawa, W. i Handke, M. 1997. Vibrational spectra of complex ring silicate anions – method of recognition. *Journal of Molecular Structure* t. 404, s. 193–197.
- Stonecipher, S. 1976. Origin, distribution and diagenesis of phillipsite and clinoptilolite in deep-sea sediments. *Chemical Geology* t. 17, s. 307–318.
- Tanaka i in. 2006 – Tanaka, H., Eguchi, H., Fujimoto, S. i Hino, R. 2006. Two-step process for synthesis of a single phase Na-A zeolite from coal fly ash by dialysis. *Fuel* t. 85, s. 1329–1334.
- Wdowin i in. 2012 – Wdowin, M., Franus, W. i Panek, R. 2012. Preliminary results of usage possibilities of carbonate and zeolitic sorbents in CO₂ capture. *Fresenius Environmental Bulletin* t. 21, s. 3726–34.
- Wdowin i in. 2014 – Wdowin, M., Wiatros-Motyka, M.M., Panek, R., Stevens, I.A., Franus, W. i Snape, C.E. 2014. Experimental study of mercury removal from exhaust gases. *Fuel* t. 128, s. 451–457.
- Wdowin, M. 2015. Zastosowanie zeolitów do separacji CO₂ i Hg z gazów odlotowych w procesach wychwytywania i składowania ditlenku węgla. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, Lublin, t. 120.
- Wozniak, A. i Franus, W. 2016. Properties of the Warm Mix Asphalt involving clinoptilolite and Na-P1 zeolite additives. *Construction and Building Materials* t. 114, s. 556–563.
- Żygadło, M. i Woźniak, M. 2009. Obserwacje zmian właściwości popiołów powęglowych w procesach wietrzeniowych. *Energetyka* nr 11, s. 771–775.

Źródła internetowe:

- Anthony i in. red. 2001 – Anthony J., Bideaux R., Bladh K., Nichols M. red. 2001. *Handbook of Mineralogy*, Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110, USA. [Online] Dostępne w: www.handbookofmineralogy.org [Dostęp: 1.10.2017].
- EIA Report 2017 [Online] Dostępne w: www.eia.gov [Dostęp: 1.11.2017].
- [Online] Dostępne w: www.iza-online.org [Dostęp: 1.10.2017].
- Rocznik Statystyczny GUS 2016 [Online] Dostępne w: stat.gov.pl [Dostęp: 1.11.2017].
- Mały Rocznik Statystyczny Polski. GUS 2017 [Online] Dostępne w stat.gov.pl [Dostęp: 12.07.2017].
- The Coal Resource [Online] Dostępne w: www.worldcoal.org [Dostęp: 3.11.2017].

