



Beata STOŻEK*, Rafał PANEK**, Piotr KUNECKI**, Magdalena WADOWIN****

Odpady energetyczne jako substraty w syntezie materiałów mezoporowatych

Streszczenie: Krzemianowe materiały mezoporowate znajdują coraz większe zastosowanie w inżynierii i ochronie środowiska m.in. jako sorbent ditlenku węgla w procesach wychwytywania tego gazu na potrzeby CCS (*Carbon Capture and Storage*). Jednak ich produkcja z odczynników chemicznych jest kosztowna i nieoptymalna. Dlatego też w pracy zbadano możliwość wykorzystania do syntezy materiałów mezoporowatych produktów odpadowych, tj. popiołów lotnych klasy F powstających w wyniku spalania węgla kamiennego metodą konwencjonalną. Na wytypowanym do badań materiale popiołowym przeprowadzono serię dwustopniowych reakcji mających na celu otrzymanie materiału mezoporowatego typu MCM-41. Uzyskany produkt reakcji poddano analizom mineralogicznym (XRD, SEM-EDS), chemicznym (XRF) i teksturalnym (powierzchnia właściwa BET, rozkład, objętość i wielkość porów). Analizy mineralogiczne XRD wykazały, że na krzywej dyfrakcyjnej składu mineralnego, w zakresie niskokątowym, obserwuje się charakterystyczne dla materiału MCM-41 refleksy dla odległości międzypłaszczyznowych $d = 41,1 \text{ \AA}$ oraz $d = 23,5 \text{ \AA}$. W badaniach SEM zaobserwowano sferyczne formy dla otrzymanego produktu syntezy. W swoim składzie chemicznym posiada on ponad 87% krzemionki. Natomiast z analiz teksturalnych wynika, że otrzymany materiał jest mezoporowaty i posiada bardzo wysoką powierzchnię właściwą ponad $800 \text{ m}^2/\text{g}$, z kolei średnia średnica porów wyniosła 90 \AA . Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzić można, że w reakcji syntezy otrzymano materiał typu MCM-41, w związku z czym badany popiół może stanowić substrat do syntezy materiałów mezoporowatych.

Słowa kluczowe: popiół lotny, materiały mezoporowate, MCM-41

* Mgr, Pracownia Geotechnologii, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków; e-mail: beata.stozek@gmail.com

** Mgr, Katedra Geotechniki, Wydział Budownictwa i Architektury, Politechnika Lubelska, Lublin; e-mail: r.panek@pollub.pl, kunecki_piotr@interia.pl

*** Dr hab. inż., Pracownia Geotechnologii, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków; e-mail: wdown@meeri.pl

Energy wastes as a substrate in the synthesis of mesoporous materials

Abstract: Mesoporous silica materials are increasingly used in engineering and environmental protection, among others, as sorbents of carbon dioxide in the capture process of this gas for the purpose of CCS (Carbon Capture and Storage). However, their production by means of chemicals is expensive and unprofitable. Therefore, the study presents a consideration of the possibility of using mesoporous materials synthesis with waste products, i.e. Class F fly ash resulting from the combustion of coal in a conventional manner. A series of two-step reactions were carried out using the selected fly ash materials in order to obtain mesoporous MCM-41 material. The resulting reaction product was subjected to mineralogical (XRD, SEM-EDS), chemical (XRF) and textural (BET specific surface area, distribution, volume and pore size) analysis. The mineralogical analysis indicated that material reflections coming from interplanar distance $d = 41.1 \text{ \AA}$ and $d = 23.5 \text{ \AA}$ are observed on the diffraction curves of mineral composition at low angle range, typical for the MCM-41. From the SEM analysis it is observed spherical grain forms from the obtained synthesis product. The chemical composition analysis of mesoporous materials has shown over 87% silica. From textural analyses, it is apparent that the resulting material is mesoporous and has a very high specific surface area above $800 \text{ m}^2/\text{g}$, whereas the average pore diameter is 90 \AA . Based on the obtained results, it can be concluded that the synthesized reaction material was MCM-41, therefore it can be inferred that the tested fly ash can provide a substrate for synthesis of mesoporous materials.

Keywords: fly ash, mesoporous materials, MCM-41

Wprowadzenie

Wiodącym źródłem energii w Polsce jest węgiel (zarówno kamienny, jak i brunatny), przez co energetyka krajowa bazuje w 95% na jego spalaniu. Rokowania polityki energetycznej Polski do 2030 roku wskazują nadal na wykorzystanie węgla jako głównego paliwa dla elektroenergetyki (*Polityka Energetyczna...* 2009). Tak wysokie zużycie węglowych paliw wiąże się z powstawaniem ogromnych ilości Ubocznych Produktów Spalania (UPS), w których jednym z nich jest popiół lotny. Światowa roczna produkcja tego odpadu stanowi 800 mln Mg, a na przełomie kolejnych lat przewiduje się jej wzrost (*Williams 2008*). Dodatkowo globalne wykorzystanie popiołów lotnych jest zaledwie rzędu 25%, a jego składowanie jest uciążliwe i szkodliwe dla środowiska (*Hui i in. 2009; Blissett i Rowson 2012; Sommerville i in. 2013; Franus i in. 2015*). Jednym z podstawowych kierunków jego wykorzystania jest budownictwo (dodatek w produkcji cementów i betonów), jako wypełniacz do asfaltów i chodników czy też jako stabilizator gleby (*Blissett i Rowson 2012; Wdowin i in. 2014a*). Jednym z nowych kierunków badań nad jego wykorzystaniem jest analiza możliwości pozyskania z popiołu lotnego pierwiastków ziem rzadkich (*Querol i in. 1995; Blissett i in. 2014; Franus i in. 2015*). Z uwagi na charakterystyczny skład chemiczny (znacząca zawartość glinu i krzemu) materiał ten znalazł również zastosowanie jako substrat w syntezach zeolitów (*Querol i in. 2002; Wdowin i in. 2014b; Franus i in. 2014*) oraz materiałach mezoporowatych typu MCM-41 (*Majchrzak-Kucęba i in. 2009; Hui i in. 2009*).

Prezentowana praca dotyczy analizy możliwości otrzymywania materiałów mezoporowatych typu MCM-41 z popiołów lotnych powstałych w wyniku spalania węgla kamiennego metodą konwencjonalną.

1. Materiał badawczy

Materiał badawczy wykorzystany do syntez produktów mezoporowatych stanowił popiół lotny klasy F powstały w wyniku konwencjonalnego spalania węgla kamiennego. Analizowany popiół charakteryzował się następującym składem chemicznym (Franus i in. 2015). SiO₂ – 52,12%, Al₂O₃ – 32,19 %, SiO₂/Al₂O₃ – 1,62%, Fe₂O – 5,17%, MgO – 1,29%, CaO – 1,16%, Na₂O – 0,49%, K₂O – 2,87%, TiO₂ – 1,38%, P₂O₅ – 0,43%, Cr₂O₃ – 0,036%, LOI – 2,6%, TOT/C – 1,42%, TOT/S – 0,19%.

W składzie mineralnym badanego popiołu dominują kryptokrystaliczne agregaty o kształtach od nieregularnych po kuliste, których rozmiary wahają się od 0,00X do 0,5 mm. Głównym składnikiem jest szkliwo glinokrzemianowe i mullit. Szkliwo stanowi formy kuliste, puste wewnątrz – tzw. cenosfery lub wypełnione drobnymi ziarnami kulistymi – pleosfery. W podrzędnych ilościach występuje kwarc, niespalone fragmenty substancji węglowej, w których porach tkwią drobne kuliste ziarna szkliwa. Skład mineralny uzupełniają minerały rudne reprezentowane przez tlenki Fe (hematyt i magnetyt – bardzo często stanowiące wrostki na kulistych fragmentach szkliwa), spinele Al-Mg, pirotyn, goethyt (Wdowin i Franus 2014).

2. Metodyka

Syntezę materiałów mezoporowatych przeprowadzono według metody zaproponowanej przez Zhou i in. (2012), zmodyfikowanej przez autorów. Jest to metoda dwustopniowa, w której pierwszy etap polega na przygotowaniu przesącza zawierającego znaczące ilości krzemionki, a następnie reakcji syntezy z dodatkiem katalizatora, którym w tym przypadku był octan etylu.

Celem scharakteryzowania otrzymanego materiału przeprowadzono analizy mineralogiczne (SEM-EDS, XRD), chemiczne (XRF) oraz teksturalne (powierzchnia właściwa BET, rozmieszczenie i wielkość porów).

Skład mineralny badanych popiołów określono dyfrakcyjną metodą proszkową (XRD) przy użyciu dyfraktometru (X'pert APD) firmy Philips z goniometrem PW 3020, lampą Cu oraz grafitowym monochromatorem. Analizy przeprowadzono w zakresie niskokątowym od 0 do 20° 2θ. Natomiast dane dyfrakcyjne przetworzono przy użyciu oprogramowania Philips X'Pert. Fazy mineralne zostały zidentyfikowane w oparciu o bazę danych PCPDFWIN wer. 1.30 sformalizowaną przez JCPDS-ICDD.

Morfologia ziaren oraz analiza chemiczna w mikroobszarze przeprowadzone zostały za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego FEI Quanta 250 FEG SEM wyposażonego w przystawkę do analiz chemicznych EDS-EDAX.

Skład chemiczny (pierwiastkowy) badanych materiałów określono metodą energodypersyjnej fluorescencji rentgenowskiej przy użyciu spektrometru Epsilon 3 firmy PANalytical. Badanie przeprowadzono w zakresie od Na do Am na aparacie wyposażonym w lampę RTG Rh 9W, 50 kV, 1 mA, 4096 kanałowy analizator widma, 6 filtrów pomiarowych (Cu-500, Cu-300, Ti, Al-50, Al-200, Ag) oraz wysokorozdzielczy półprzewodnikowy detektor SDD (okienko Be, o grubości 50µm) chłodzony ogniwem Peltiera. Badany materiał w ilości około 5–8 g wysuszony do stanu suchej masy, przed analizą sproszkowany.

Badania tekstury przeprowadzono przy użyciu sorptomatu ASAP 2020M firmy Micromeritics. Z otrzymanych wyników dokonano oznaczeń następujących parametrów:

- S_{BET} – powierzchnia właściwa [m^2/g],
- V_p – objętość całkowita porów [cm^3/g],
- D_p – średnia średnica porów [nm].

Właściwości teksturalne takie jak powierzchnia właściwa, powierzchnia właściwa mikroporów, pomiar wielkości i rozkład porów w zależności od promienia wyznaczono na podstawie przebiegu izotermy adsorpcji/desorpcji par azotu w temperaturze $-194,85^\circ\text{C}$. Wymienione parametry teksturalne badanych materiałów zarejestrowano po wcześniejszym odgazowaniu próbki w warunkach ściśle kontrolowanej temperatury (250°C przez okres 12 h) i obniżonego ciśnienia (10^{-3} hPa). Powierzchnię właściwą określono na podstawie teorii wielowarstwowej adsorpcji Braunauera-Emmetta-Tellera, tzw. BET przy p/p_0 pomiędzy 0,06 i 0,3 (p , p_0 – ciśnienie równowagowe i ciśnienie par nasyconych azotem). Objętość porów V_p wyznaczono z objętości zaadsorbowanego azotu przy ciśnieniu $p/p_0 = 0,98$. Obliczeń średnicy D_p dokonano ze wzoru $D_p = 4V_p/S_{\text{BET}}$. Rozkład objętości porów R_p wyznaczono z ogólnego równania izotermy opartego na połączeniu zmodyfikowanego równania Kelvina oraz statystycznej grubości adsorbowanego filmu.

3. Wyniki

3.1. Analiza mineralogiczna

Badania mineralogiczne XRD (rys. 1) przeprowadzono zarówno dla otrzymanego w wyniku syntezy materiału mezoporowatego, jak też materiału wzorcowego/komercyjnego MCM-41 o budowie heksagonalnej zakupionego w firmie Aldrich, celem porównania krzywych dyfrakcyjnych. Analizy wykazały, że otrzymany materiał mezoporowaty to MCM-41, który w zakresie niskokątowych pomiarów wykazał refleksy dla odległości międzypłaszczyznowych $d = 41,1\text{Å}$ oraz $d = 23,5\text{Å}$.

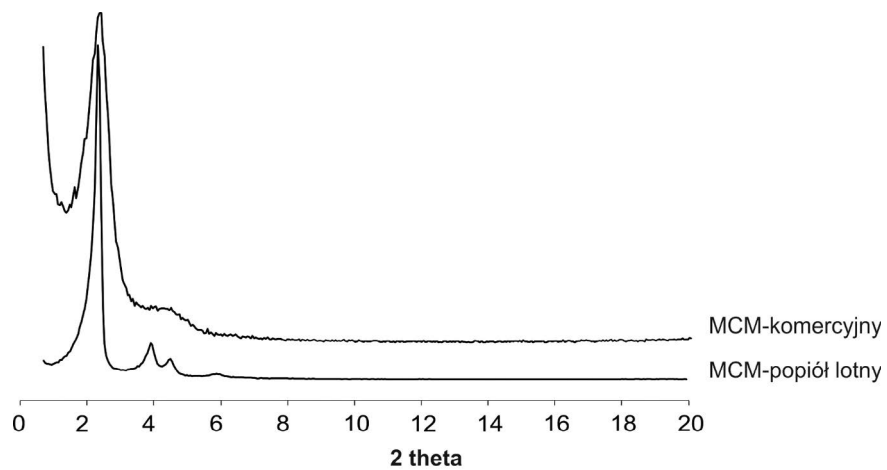
W analizie SEM-EDS (rys. 2) zaobserwowano, że otrzymany materiał stanowi sferyczne formy charakterystyczne dla materiałów mezoporowatych typu MCM-41.

3.2. Analiza chemiczna

Analiza chemiczna XRF otrzymanego w reakcji syntezy materiału w przeliczeniu na tlenki wykazała największy udział procentowy krzemu ($\text{SiO}_2 = 87,97\%$). Resztę składników prezentowały następujące pierwiastki (w przeliczeniu na tlenki): $\text{Na}_2\text{O} = 6,7\%$, $\text{P}_2\text{O}_5 = 3,02\%$, $\text{K}_2\text{O} = 0,93\%$, $\text{CaO} = 0,15\%$, $\text{V}_2\text{O}_5 = 0,9\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,13\%$.

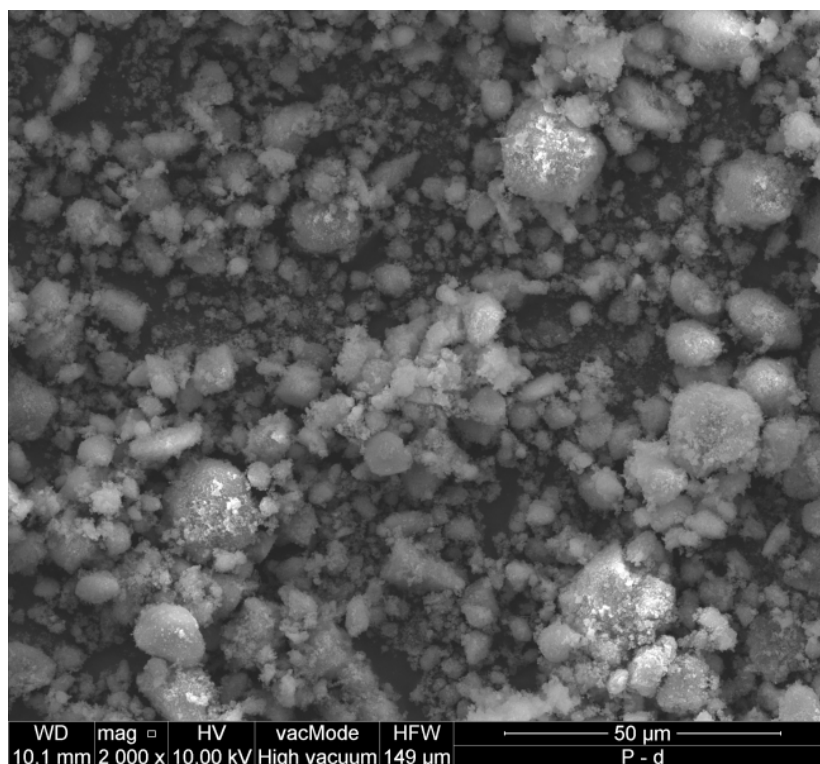
3.3. Analiza teksturalna

Otrzymane dla analizowanego materiału izotermy adsorpcji/desorpcji reprezentują typ IV izoterm według klasyfikacji IUPAC. Co wskazuje, że w badanym materiale dominu-



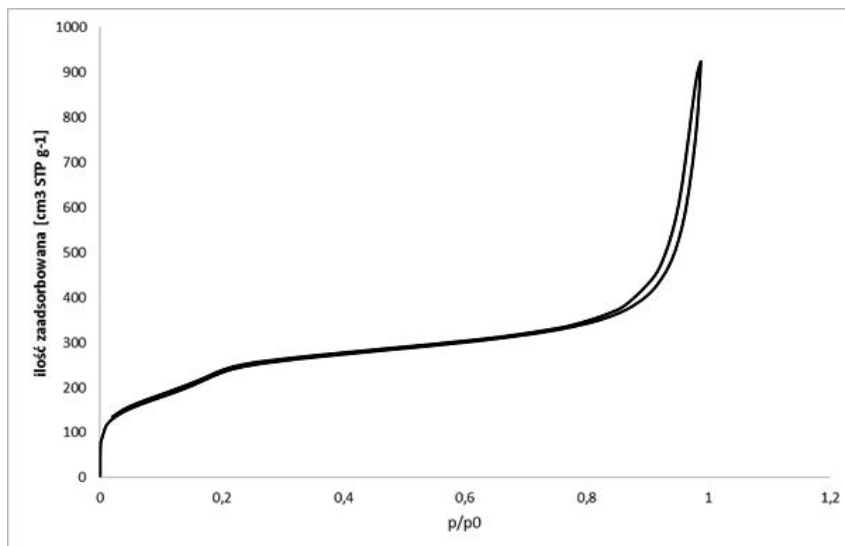
Rys. 1. Krzywe dyfrakcyjne składu mineralnego materiału mezoporowatego otrzymanego z popiołu lotnego w porównaniu do komercyjnego MCM-41

Fig. 1. XRD diffraction patterns of mesoporous materials from fly ash in comparison to commercial MCM-41



Rys. 2. Mikrofotografia SEM materiału mezoporowatego otrzymanego z popiołu lotnego

Fig. 2. SEM microphotograph of mesoporous materials obtained from fly ash



Rys. 3. Izotermi adsorpcji/desorpcji azotu dla badanego materiału mezoporowatego

Fig. 3. Nitrogen adsorption/desorption isotherms of tested mesoporous materials

je fizysorpcja. Również na powierzchni badanego materiału ma miejsce wielowarstwowa adsorpcja. Widoczne na rysunku 3 pętle histerezy można sklasyfikować jako typ H3 charakterystyczny dla obecności wąskich i szczelinowatych porów oraz w kształcie kałamarza (Klinik 2000).

Rozważając wyniki teksturalne dla otrzymanego materiału obserwuje się znaczny wzrost powierzchni właściwej BET w stosunku do popiołu lotnego, z którego pochodzi. Powierzchnia właściwa BET substratu syntezy tj. popiołu lotnego zwiększyła się z około $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ do $842 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ po reakcji syntezy. Skumulowana objętość porów wynosi $1,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Biorąc pod uwagę wielkość porów, średnia szerokość porów wynosi 57 \AA , a średnia średnica porów 90 \AA , co sugeruje wydłużony kształt porów.

Uzyskany materiał mezoporowaty może być przydatny jako sorbent w procesie separacji CO_2 . Celem uzyskania lepszej skuteczności względem sorpcji CO_2 najbardziej obiecującym sposobem jest impregnowanie tego materiału przy użyciu polietylenoiminy (PEI) (Majchrzek-Kucęba i in. 2009). Dlatego następnym krokiem badawczym będzie impregnacja materiałów mezoporowatych pochodzących z popiołu przez składniki na bazie amin.

Wnioski

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki prób syntezy materiału mezoporowatych typu MCM-41 z popiołu lotnego jako potencjalnego sorbentu zanieczyszczeń środowiskowych.

Otrzymany w reakcji syntezy materiał mezoporowaty sugeruje, że popiół lotny pochodzący ze spalania węgla w warunkach konwencjonalnych może być obiecującym substratem syntezy MCM-41.

Analiza XRD dała charakterystyczną dla materiału MCM-41 krzywą dyfrakcyjną składu mineralnego, gdzie obserwowane są tylko refleksy w zakresie niskokątowym. Analizy SEM wskazują, że badany materiał formuje kuliste kształty. Badania składu chemicznego wykazały, że mezoporowaty materiał ma charakter krzemionkowy, gdzie ilość SiO₂ wynosi 88%. Natomiast powierzchnia BET stanowi 842 m²·g⁻¹.

Parametry te wskazują, że uzyskane materiały to MCM-41, który może znaleźć zastosowanie jako sorbent CO₂ w procesie separacji tego gazu ze spali powstających w wyniku spalania paliw kopalnych.

Praca została sfinansowana w ramach środków przyznanych przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu FENCO-NET nr umowy NCBR/FENCO-NET 1/2013.

Literatura

- Blissett, R.S. i Rowson, N.A. 2012. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash. *Fuel* t. 97, s. 1–23.
- Blissett i in. 2014 – Blissett, R.S., Smalley, N. i Rowson, N.A. 2014. An investigation into six coal fly ashes from the United Kingdom and Poland to evaluate rare earth element content. *Fuel* t. 119, s. 236–239.
- Franus i in. 2014 – Franus, W., Wdowin, M. i Franus, M. 2014. Synthesis of zeolites for fly ash development. *Environmental Monitoring and Assessment* t. 186, z. 9, s. 5721–5729.
- Franus i in. 2015 – Franus, W., Wiatros-Motyka, M. i Wdowin, M. 2015. Coal fly ash as a resource for rare earth elements. *Environmental Science and Pollution Research* t. 2, z. 12, s. 9464–9474.
- Hui i in. 2009 – Hui, K.S., Hui, K.N. i Lee, S.K. 2009. A Novel and Green Approach to Produce Nanoporous Materials Zvolite A and MCM-41 from coal fly ash and their Applications in Environmental Protection. *International Journal of Chemical and biological Engineering* t. 2, z.4, s. 165–175.
- Klinik, J. 2000. *Tekstura porowatych ciał stałych*. AGH – Ośrodek Edukacji Niestacjonarnej, Kraków.
- Majchrzak-Kuceba i in. 2009 – Majchrzak-Kuceba, I., Bukalak, D. i Nowak, W. 2009. Synteza materiału mezoporowatego MCM-41 z popiołów lotnych i jego zastosowanie do adsorpcji CO₂. [W:] Polska inżynieria środowiska pięć lat po wstąpieniu do unii europejskiej. t. 1. Ozonek J., Pawłowska M. red. Komitet inżynierii środowiska PAN, *Monografie* Nr 58, Lublin.
- Polityka Energetyczna Polski do 2030 roku. <http://www.mg.gov.pl>, Załącznik do uchwały nr 202/2009 Rady Ministrów Z dnia 10 listopada 2009 r.
- Querol i in. 1995 – Querol, X., Fernandez-Turiel, J. i Lopez-Soler, A. 1995. Trace elements in coal and their behavior during combustion in a large power station. *Fuel* t. 74, z. 3, s. 331–343.
- Querol i in. 2002 – Querol, X., Moreno, N., Umana, J.C., Alastuey, A., Hernandez, E., Lopez-Soler, A. i Plana F. 2002. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *International Journal of Coal Geology* t. 50, s. 413–423.
- Sommerville i in. 2013 – Sommerville, R., Blissett, R., Rowson, N. i Blackburn, S. 2013. Producing a synthetic zeolite from improved fly ash residue. *International Journal of Mineral Processing* t. 124, s. 20–25.
- Wdowin i in. 2014a – Wdowin, M., Franus, M., Panek, R., Bandura, L. i Franus, W. 2014a – The conversion technology of fly ash into zeolites. *Clean Technologies and Environmental Policy* t. 16, z. 6, s. 1217–1223.
- Wdowin, M. i Franus, W. 2014. Analiza popiołów lotnych pod kątem uzyskania z nich pierwiastków ziem rzadkich. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 17, z. 3, s. 369–380.
- Wdowin i in. 2014b – Wdowin, M., Wiatros-Motyka, M.M., Panek, R., Stevens, L.A., Franus, W. i Snape C.E. 2014b. Experimental study of mercury removal from exhaust gases. *Fuel* t. 128, s. 451–457.
- Williams L. 2008 – From coal dust to carbon credits, in the University of New South Wales News.
- Zhou i in. 2015 – Zhou, C., Gao, Q., Luo, W., Zhou, Q., Wang, H., Yan, C. i Duan, P. 2015. Preparation, characterization and adsorption evaluation of spherical mesoporous Al-MCM-41 from coal fly ash. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* t. 52, s. 1–11.

