

Hydrotermálna premena energetických popolčekov

Peter Bačinský¹, Mária Kušnierová, Helena Vašková

Hydrothermal alteration of energy fly ashes

The contribution gives attention to the application of the hydrothermal alteration technique in the zeolite production from fly-ash. The conventional mineral processing methods such as screening and gravity separation in Humphrey spiral were used with the aim to concentrate the amorphous phase of fly-ash. Subsequently, the samples of ash and separation products of fly-ash were subjected to zeolitization. The degree of zeolitization has been valuated by the determination of the ion-exchange capacity of obtained zeolites, which was compared to a standard. The results of the experiments carried out point to the possibility of the hydrothermal alteration application in the production of synthetic zeolites from fly-ash.

Key words: ash, hydrothermal alteration, ion-exchange capacity, zeolite.

Úvod

Popolček je heterogénny materiál zložený z častíc s rozdielnymi fyzikálnymi, mineralogickými a chemickými vlastnosťami. Pri vlastnom spaľovaní sú všetky mineralogické zložky, obsiahnuté vo vsádzke energetického uhlia, vystavené rôzne dlhú dobu vysokým teplotám a navyše môžu ešte prechádzať oxidačným alebo redukčným prostredím (Růžičková a Vidlář, 1989).

Mnohé ložiská prírodných zeolitov vznikli zo sopečného popola - amorfného, vitrického materiálu, vyvrhnutého do vodného prostredia v procese diagenézy.

Podobné podmienky sú v značnej miere modelované pri príprave syntetických zeolitov.

Na základe poznatkov o environmentálnych premenách prírodných popolovitých - vitrických fáz, z ktorých v určitých podmienkach vznikli ložiská prírodných zeolitov možno predpokladať, že z pohľadu zeolitizácie popolčekov je zaujímavá amorfná fáza, ktorá by sa hydrotermálnou alternáciou mala pretransformovať na zeolit.

Jednou z možností využitia popolčekov je aj príprava syntetických zeolitov metódou hydrotermálnej alternácie, teda procesom kryštalizácie látky z vodného roztoku pri zvýšenej teplote a tlaku (Breck a Flamingen, 1968).

Cieľom predkladanej práce bolo overenie možnosti prípravy zeolitov hydrotermálnou alternáciou popolčekov v závislosti na kvalitatívnom zložení vsádzky, ktorá sa menila v dôsledku aplikácie úpravnických metód (Bačinský, 1997).

Experimentálna časť

Materiál a metódy

Pre výskum bol použitý popolček, ktorý vznikol spaľovaním hnedého uhlia zo Sokolovského revíru. Röntgen - difrakčnou /RTG/ analýzou bolo v ňom zistené pomerne veľké percento /67%/ amorfnej sklovitej - vitrickej fázy. Za majoritné zložky tohoto popolčeka možno okrem amorfnej fázy označiť nasledovné minerály: kremeň, cristobalit, tridymit, magnetit, hematit, titanit, ilmenit, akcesorický sádrovec, zvyšky nespáleného uhlia a niektoré hydrosilikáty a hydroalumosilikáty, napr.: analcim, hillebrandit, winchit, kilchoantit.

Zrnitostný rozbor

Zrnitostný rozbor popolčeka bol realizovaný na laboratórnych sitách suchou cestou podľa STN 721172.

¹ Ing. Peter Bačinský, Ing. Mária Kušnierová, CSc. a Helena Vašková, Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53, Košice (Recenzovaná a revidovaná verzia doručená 30.10.1998)

Gravitačné rozdzružovanie

Jednotlivé zrnitostné triedy popolčeka boli rozdzružované na Humphreyovej špirále.

Zeolitizácia

Zeolitizácia popolčeka bola realizovaná v autokláve pri teplote 130°C a tlaku 160 kPa po dobu 5 hodín. Zeolitizácii boli podrobené vzorky pôvodného popolčeka, jednotlivé zrnitostné triedy a produkty gravitačného rozdzružovania. Zeolitizácia bola vykonávaná paralelne. Kvalita vzniknutých zeolitov bola hodnotená metódou stanovenia výmennej kapacity podľa normy STN 721076.

Výsledky a diskusia

Prípravné úpravnicke procesy

Výsledky zrnitostného rozboru a RTG analýzy (tab.1) ukázali, že amorfná fáza sa kumuluje v jemnejších zrnitostných triedach.

Tab.1 Zrnitostný rozbor a distribúcia sledovaných prvkov do jednotlivých zrnitostných tried

Zrnitosť [mm]	Hmotnostný výnos [%]	Obsah prvkov [%]					
		SiO ₂	Al	Fe	Ti	s.ž.	am.f.
+0,5	0,276	-	-	-	-	-	-
0,1-0,5	24,205	48,1	8,64	3,82	4,04	2,97	66,00
0,071-0,1	24,103	51,05	6,72	3,2	2,96	0,92	70,00
0,04-0,071	30,348	45,93	9,98	3,14	5,35	0,78	
0-0,040	21,069	48,83	7,36	3,25	4,41	0,75	78,00

(s.ž. - strata žihanim, am. F. - amorfná fáza)

RTG rozborom produktov gravitačného rozdzružovania bolo zistené, že obsah amorfnej fázy v ťažkom produkte je nižší, ako obsah amorfnej fázy v ľahkom produkte.

Zeolitizácia popolčeka

Cieľom hydrotermálnej alternácie popolčiek a jednotlivých produktov predúpravy bolo pretransformovať amorfnú fázu na syntetické zeolity.

Výsledky výmenných kapacít separátne hydrotermálne alternovaných vzoriek jednotlivých zrnitostných tried a produktov gravitačného rozdzružovania potvrdili správnosť predpokladu, že z pohľadu zeolitizácie je v popolčeku je možné za úžitkovú zložku považovať práve amorfnú fázu.

Na obr.1 sú graficky interpretované zistené hodnoty výmenných kapacít jednotlivých zrnitostných tried. Výmenná kapacita pôvodného popolčeka bola 1,41 mol.kg⁻¹. Zrnitostná trieda 0,1 - 0,5 mm vykazovala výmennú kapacitu 1,415 mol.kg⁻¹ a zrnitostná trieda 0,071 - 0,1 mm mala výmennú kapacitu 1,475 mol.kg⁻¹. Výmenné kapacity smerom k jemnejším podielom popolčeka ďalej stúpali. Zrnitostná trieda 0,04 - 0,071 mm vykazovala výmennú kapacitu 1,48 mol.kg⁻¹. Najvyššiu hodnotu výmennej kapacity mala trieda pod 0,04 mm, a to hodnotu 1,595 mol.kg⁻¹.

Pri produktoch gravitačnej úpravy sú zaujímavé výmenné kapacity ľahkých produktov. Výmenné kapacity ťažkých produktov boli nízke, nepresahovali hodnotu 0,71 mol.kg⁻¹.

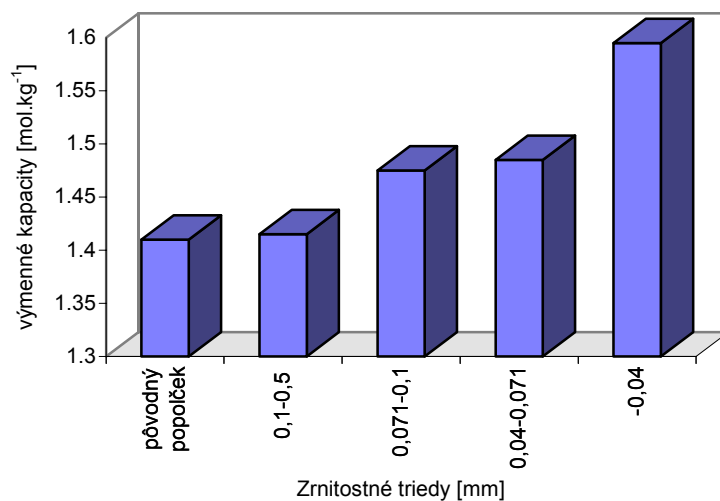
Na obr.2 sú graficky interpretované zistené hodnoty výmenných kapacít ľahkých produktov. Ľahký produkt (ĽP) zrnitostne nerozdeleného popolčeka mal výmennú kapacitu 1,915 mol.kg⁻¹.

Najvyššia hodnota výmennej kapacity, 2,41 mol.kg⁻¹, bola zistená v ĽP zrnitostnej triedy 0,1 - 0,5 mól/kg. ĽP triedy 0,071 - 0,1 mm vykazoval hodnotu výmennej kapacity 1,535 mol.kg⁻¹ a trieda 0,04 - 0,071 mm vykazovala hodnotu 1,56 mol.kg⁻¹.

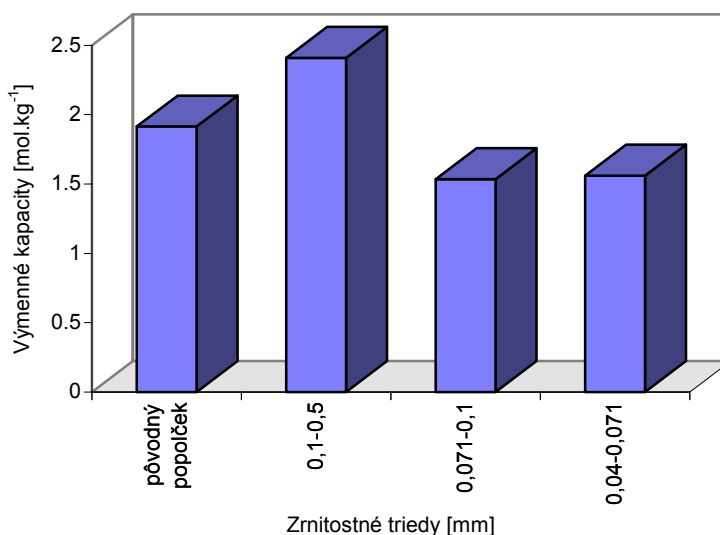
Zistené výmenné kapacity sú porovnateľné s publikovanými (Kozáč,1987) hodnotami výmenných kapacít prírodných zeolitov, kde sa uvádza, že zeolity výnimočnej kvality majú výmennú kapacitu min.1,88 mol.kg⁻¹. Vyššiu výmennú kapacitu mali nami pripravené zeolity z ľahkých produktov gravitačného rozdzružovania triedy 0,1-0,5 mm a netriedený popolček.

V literatúre (Kozáč, 1987) sa ďalej uvádza, že zeolity dobrej kvality majú výmennú kapacitu min. 1,53 mol.kg⁻¹. Vyššiu výmennú kapacitu mali nami pripravené vzorky zeolitov z nerozdzružovaného popolčeka triedy -0,04, a ľahkých produktov z gravitačného rozdzružovania tried 0,04-0,071 mm a 0,071-0,04 mm.

Prírodné zeolity priemernej kvality majú výmennú kapacitu min. 1,18 mol.kg⁻¹, a túto hodnotu prevyšovali všetky vzorky nami pripravených zeolitov, okrem ťažkých produktov gravitačnej úpravy.



Obr.1. Vplyv zrnitosti na výmennú kapacitu.



Obr.2. Výmenné kapacity ľahkých produktov z gravitačného rozdeľovania.

Záver

Na základe realizovaných chemických a röntgenodifrakčných rozborov pôvodnej vzorky popolčeka a jednotlivých zrnitostných tried je možné konštatovať, že:

- Skúmaná vzorka popolčeka obsahuje cca 67% amorfnej vitrickej hmoty, ktorej obsah narastá smerom k jemnozrnejšiemu materiálu.
- V kryštalickej fáze sú zastúpené okrem viacerých foriem kremeňa aj alumosilikáty mullit a sillimanit, rad silikátov (na základe orientačnej identifikácie možno uviesť napr. analcin, hillebrandit, winchit, thurirghit, rainikinit ...) a napokon hematit, magnetit, kovové Fe, rutil a perovskit. Ojedinele bol zistený aj sádrovec.
- Gravitačnou predúpravou sa podarilo zvýšiť obsah amorfnej fázy z cca 67% (pôvodná vzorka) na 81%. (Obsah amorfnej fázy v ťažkom produkte bol 18,76%, v ľahkom produkte bol 81,24%.)

- Výmenná kapacita zeolitizovaných produktov narastala s obsahom amorfnej fázy vo vzorke, pričom synergicky môže pôsobiť aj zvyšujúci sa merný povrch disperzie.

Súbor orientačných experimentov potvrdzuje možnosť využitia skúmaného druhu popolčeka, respektíve jeho častí pre výrobu syntetického zeolitu a tomu prislúchajúce jeho následné optimálne využitie.

Prezentovaná práca vznikla za podpory grantovej agentúry VEGA pre projekt č. 2-515998.

Literatúra

Báčinský, P.: Možnosti využitia netradičných metód úpravy popolčekov. *Diplomová práca FBERG, Košice, 1997*

Breck, D.W. and Flamingen, E.M.: Molecular sieves, *Society of Chemical Industry, London, 1968.*

Růžičková, Z., Vidlák, J.: Druhotné suroviny - nové zdroje průmyslu, *SNTL, Praha, 1989.*

Kozáč, J.: Správa pre priebežnú oponentúru štátnej úlohy RVT: *Výskum základných vlastností a úpravy zeolitového tufu Nižný Hrabovec, Košice, 1987.*