DOI 10.18454/PMI.2016.4.526

УДК 549.08:622.7

# ФАЗОВЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ В ТЕХНОЛОГИЯХ СИНТЕЗА И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ ИЗ УГОЛЬНОЙ ЗОЛЫ УНОСА

**О.Б.КОТОВА[1], И.Л.ШАБАЛИН[2], Е.Л.КОТОВА[3]**
[1] *Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия.*
[2] *Университет Сэлфорда, г. Сэлфорд, Великобритания.*
[3] *Санкт-Петербургский горный университет, Россия*

Угольная зола уноса генерируется во время сжигания угля на теплоэлектростанциях. Без утилизации этого промышленного отхода экологические проблемы резко возрастают. Опробованы технологии гидротермального синтеза цеолитов из золы, образующейся при сжигании углей на теплоэлектростанциях Печорского угольного бассейна, и выявлены зависимости условий эксперимента от физико-химических свойств конечного продукта. Показано, что синтез цеолитов из золы является первым этапом формирования керамических материалов (керамических мембран), определяя фундаментальность (значимость) этого направления исследования. Впервые для летучей золы углей Печорского угольного бассейна были изучены сорбционно-структурные характеристики и катионообменные свойства в отношении $NH_4^+$, $Ba^{2+}$ и $Sr^{2+}$.

***Ключевые слова*:** цеолиты, зола уноса, сорбенты, гидротермальный синтез, аммоний, стронций, барий.
***Как цитировать эту статью*:** Котова О.Б. Фазовые трансформации в технологиях синтеза и сорбционные свойства цеолитов из угольной золы уноса / О.Б.Котова, И.Л.Шабалин, Е.Л.Котова // Записки Горного института. 2016. Т.220. С.526-531. DOI 10.18454/PMI.2016.4.526

**Введение.** Зола и шлак являются продуктами сжигания угля на теплоэлектростанциях и теплоэлектроцентралях и относятся к числу многотоннажных промышленных отходов энергетической промышленности. Зола используется преимущественно в строительной промышленности в качестве добавки к цементу, бетону и керамике. Таким способом удается утилизировать 20-50 %, остальное остается в золоотвалах [4, 5, 9, 14]. Поэтому проблема утилизации данных техногенных отходов, занимающих большие территории и наносящих вред окружающей среде, является весьма актуальной.

Одним из перспективных направлений использования золы является ее преобразование в ценный материал – цеолиты. Полученные таким способом цеолиты являются дешевыми, но в то же время эффективными сорбентами и ионообменниками и могут применяться, например, для регенерации почвы, обработки кислых шахтных вод, очистки воды, особенно для удаления аммония, тяжелых металлов, радионуклидов и органических веществ. Кроме того, их можно использовать на самих углесжигающих теплоэлектростанциях для сорбции из дымовых газов диоксида серы ($SO_2$) с последующим получением из него серной кислоты, элементарной серы и других продуктов [1]. Опубликовано много работ о свойствах золы и возможностях ее использования [6-8, 10-13, 15], но широкомасштабная утилизация отсутствует.

В данной работе приведены результаты исследований по синтезу цеолитов из золы уноса теплоэлектроцентрали Печорского угольного бассейна в зависимости от условий гидротермальной реакции (температуры, времени реакции, концентрации щелочи), представлены сорбционно-структурные параметры синтезированных цеолитов и их катионообменные свойства в отношении аммония, бария и стронция.

**Объекты и методы исследования.** Для экспериментов использовалась зола уноса, образующаяся при сжигании на теплоэлектроцентрали каменного угля Печорского угольного бассейна. За основу методики синтеза цеолитов были взяты результаты, представленные в работе [16]. Предварительно с помощью магнитного сепаратора удаляли железосодержащие фазы, которые не участвуют в синтезе цеолитов. Сухую золу смешивали с раствором гидроксида натрия (NaOH) в определенной пропорции, тщательно перемешивали и помещали суспензию в автоклав; полученные продукты гидротермальной реакции промывали дистиллированной водой и высушивали (рис.1).

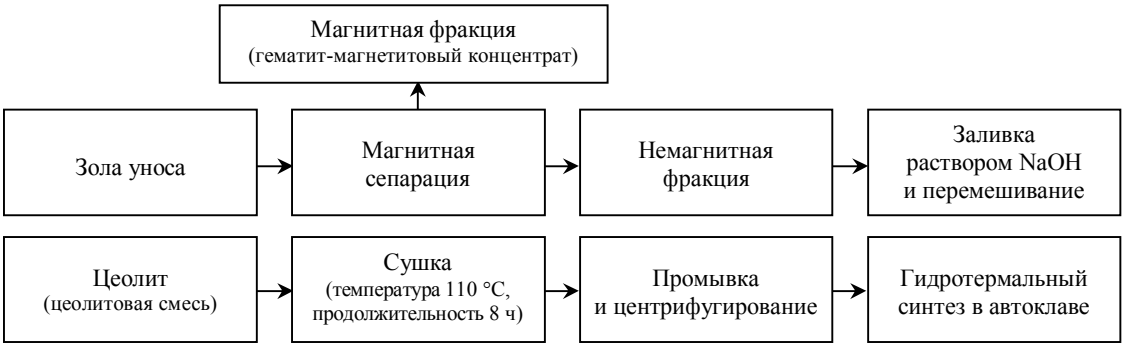



Рис.1. Схема получения цеолитов из золы уноса

DOI 10.18454/PMI.2016.4.526

Исследование фазового состава проводили на порошковом дифрактометре («Shimadzu XRD 6000») в диапазоне от 2 до 65° углов 2θ. Химический состав определяли следующим образом: $Na_2O$, $K_2O$, FeO, п.п.п., $H_2O^-$, $CO_2$ получены методом полного силикатного анализа, остальные компоненты – с помощью рентгено-флюоресцентного анализа (энергодисперсионный спектрометр MESA500W, Horiba). Для исследования морфологии и химического состава использовали сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA 3 LMH с энергодисперсионной приставкой «Oxford Instruments X-Max».

Удельную площадь поверхности, общий объем пор и объем микропор измеряли с помощью анализатора площади поверхности и размера пор NOVA 1200e фирмы «Quantachrome». Катионообменная емкость (КОЕ) по барию была определена методом Бобко – Аскинази – Алешина. Для изучения кинетики сорбции аммония и стронция проводились эксперименты по катионному обмену указанных катионов из водных растворов $NH_4Cl$ и $SrCO_3$ в течение 1-1440 мин. Начальная концентрация $NH_4^+$ и $Sr^{2+}$ составляла соответственно 100 и 25 мг/л; отношение Т:Ж = 1:500. Концентрацию аммония в растворе определяли с помощью фотометрического метода с реактивом Несслера, используя фотоэлектрический концентрационный колориметр КФК-2 при длине волны 440 нм; концентрацию стронция – с применением АЭС-ИСП на спектрометре «Vista MPX Rad».

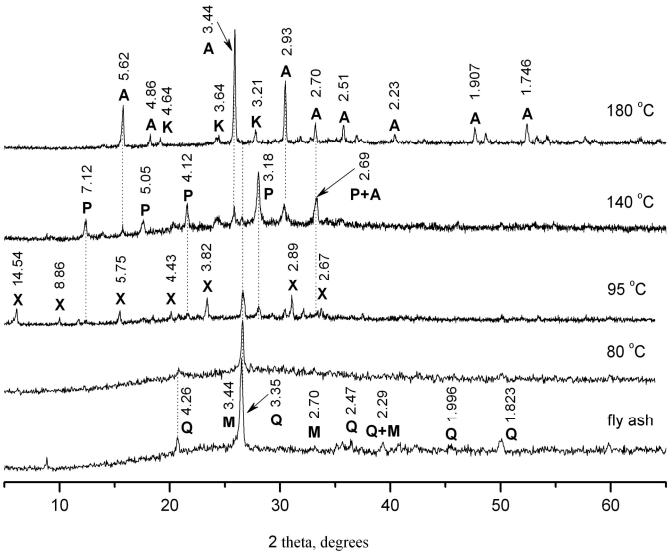



Рис.2. Дифрактограммы продуктов гидротермальной реакции продолжительностью 12 ч, полученных при температурах реакции 80, 95, 140 и 180 °C. Межплоскостные расстояния приведены в ангстремах

Q – кварц, M – муллит, X – цеолит фожазитового типа, P – цеолит жисмондинового типа, A – анальцим, K – канкринит

**Результаты и обсуждение.** *Исходная зола*. В исходном образце золы (рис.2) рентгенофазовыми исследованиями были выявлены кварц, муллит, магнетит и гематит. Широкий «горб» (область повышенного фона) на дифрактограмме в области 15-35° углов 2θ указывает на присутствие аморфной фазы (вероятно, силикатного или алюмосиликатного стекла). Главными компонентами химического состава в исходном образце золы являются оксиды кремния (57,78 %) и алюминия (18,25 %), содержание оксидов железа около 9,0 %, оксидов остальных элементов 7,42 %, потери при прокаливании – 7,90 % (см. таблицу). Под электронным микроскопом зола представлена глобулами, которые по химическому составу разделяются на алюмосиликатные и железосодержащие [2].

**Химический состав золы уноса и продуктов гидротермальной реакции, % по массе**

| Компонент | Зола уноса | Продукты гидротермальной реакции, полученные при разной температуре реакции (°C) | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 80 | 95 | 140 | 180 |
| $SiO_2$ | 57,78 | 43,57 | 40,80 | 43,11 | 45,81 |
| $TiO_2$ | 1,04 | 0,98 | 0,90 | 1,11 | 1,11 |
| $Al_2O_3$ | 18,25 | 15,98 | 17,22 | 17,12 | 17,28 |
| $Fe_2O_3$ | 5,95 | 4,13 | 3,57 | 4,13 | 4,53 |
| FeO | 2,70 | 0,45 | 0,11 | 0,19 | 0,09 |
| MnO | 0,03 | 0,03 | 0,04 | 0,04 | 0,03 |
| MgO | 2,52 | 2,92 | 2,57 | 2,49 | 3,44 |
| CaO | 1,63 | 2,18 | 1,76 | 1,79 | 1,10 |
| $Na_2O$ | 0,91 | 9,58 | 9,21 | 9,48 | 12,14 |
| $K_2O$ | 1,29 | 0,75 | 0,52 | 0,91 | 0,23 |
| $P_2O_5$ | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 |
| П.п.п. | 7,90 | 19,43 | 23,30 | 19,62 | 14,24 |
| Сумма | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| $H_2O^-$ | 0,41 | 7,50 | 10,21 | 8,42 | 2,16 |
| $CO_2$ | <0,1 | 3,33 | 1,79 | 1,52 | 1,14 |

DOI 10.18454/PMI.2016.4.526

*Гидротермальный синтез*. Были проведены две серии экспериментов. В первой серии исследовано влияние температуры гидротермальной реакции на синтез цеолитов (температура реакции 80, 95, 140 и 180 °С, продолжительность реакции 12 ч, отношение NaOH : зола = 1 : 1, концентрация NaOH 3,0 моль/дм$^3$). Во второй серии экспериментов изучено влияние продолжительности реакции и концентрации щелочи на процесс синтеза (температура реакции 140 °С, продолжительность реакции 2, 4, 6 и 8 ч, отношение NaOH : зола = 1 : 1, концентрация NaOH 1,5, 3,0 и 4,5 моль/дм$^3$). В результате синтеза получали порошки, представляющие собой смесь цеолита и непрореагировавшего остатка в различных количественных соотношениях, выход составил 70-80 % к массе исходной золы.

*Влияние температуры реакции на синтез цеолитов*. В результате реакции при температуре 80 °С были диагностированы интенсивные рефлексы кварца, никаких новообразованных фаз не обнаружено (рис.2). Электронно-микроскопическими исследованиями выявлены многочисленные глобулы, разрушенные при воздействии щелочного раствора (рис.3, a, b). При повышении температуры реакции до 95 °С интенсивность рефлексов кварца снижается, т.е. происходит его растворение в щелочи. Наряду с кварцевыми выявлены интенсивные рефлексы, соответствующие цеолиту фожазитового типа (цеолиту X), и слабые, характерные для цеолита жисмондинового типа (цеолиту P). По отношению Si/Al полученные цеолиты являются низкокремнистыми: кремнеалюминиевый модуль цеолита X варьирует от 1,51 до 1,57, цеолита P – от 1,65 до 1,69. На изображениях сканирующего электронного микроскопа (рис.3, c, d) наблюдаются многочисленные кристаллы цеолита X октаэдрической формы размером 1-3 мкм. Кристаллы цеолита P имеют округлую форму, их размер около 5 мкм.

На дифрактограммах продуктов реакции, полученных при температуре 140 °С, диагностированы цеолит P и анальцим, также присутствуют слабые рефлексы кварца. Цеолит P является более высококремнистым по сравнению с фазой, полученной при температуре 95 °С: отношение Si/Al незначительно изменяется (от 1,93 до 1,94). Кремнеалюминиевый модуль анальцима варьирует от 2,12 до 2,21. Как видно на рис.3, e, f, цеолит P образует скелетные кристаллы размером 10-15 мкм. Наблюдаются кристаллы анальцима размером 15-20 мкм.

В результате реакции при температуре 180 °С образуются анальцим и канкринит, рефлексы кварца на дифрактограмме не диагностированы. Отношение Si/Al анальцима изменяется от 2,00 до 2,15. Кристаллы канкринита столбчатой формы длиной до 2 мкм и порядка 200-300 нм в поперечнике часто наблюдаются на поверхности анальцима размером от 15 до 25 мкм (рис.3, g, h), что говорит о более поздней кристаллизации канкринита.

Представленные в таблице продукты гидротермальной реакции характеризуются высоким содержанием $Na_2O$ (9,21-12,14 %) и потерями при прокаливании (14,24-23,30 %) по сравнению с исход-

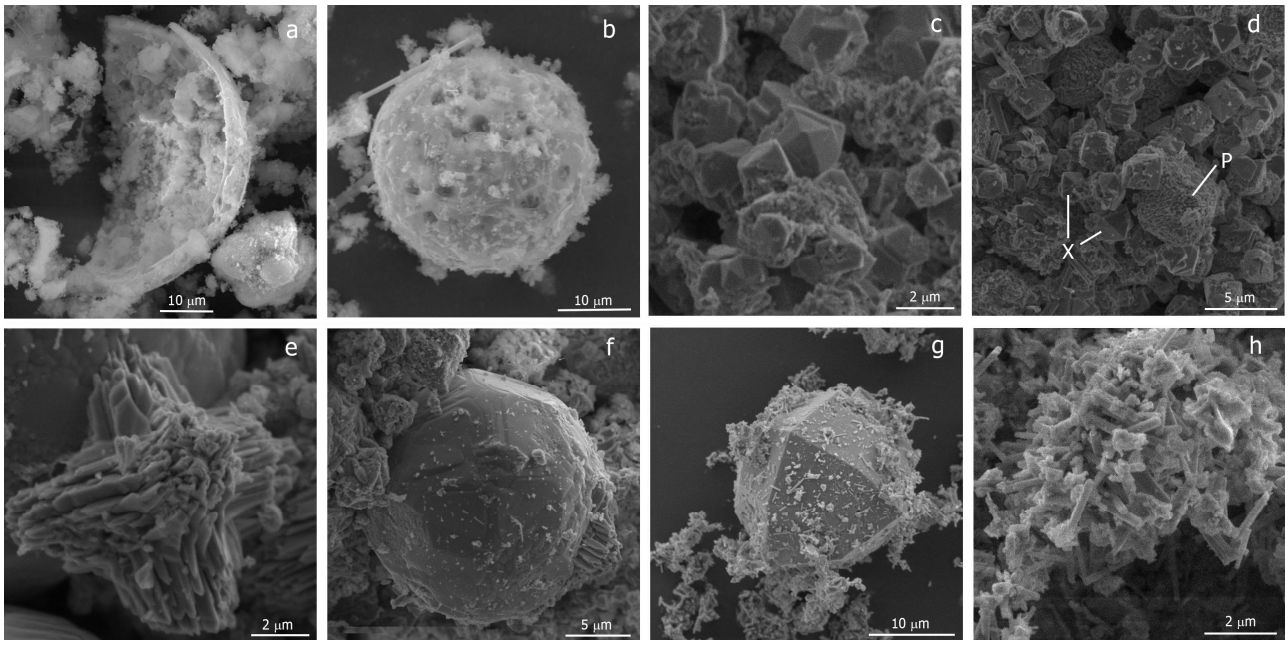



Рис.3. Продукты гидротермальной реакции, полученные при температурах 80 °С (a, b), 95 °С (c, d), 140 °С (e, f) и 180 °С (g, h): a, b – глобулы, подвергшиеся воздействию щелочного раствора; c – скопление кристаллов цеолита X; d – кристаллы цеолитов X и P; e – единичный кристалл цеолита P; f – кристаллы анальцима и цеолита P; g – единичный кристалл анальцима; h – скопление кристаллов канкринита

DOI 10.18454/PMI.2016.4.526

ной золой (соответственно 0,91 и 7,90 %), что связано с образованием цеолитов, содержащих в полостях и каналах $H_2O$ и катионы $Na^+$. Уменьшение кремнезема в продуктах реакции (40,80-45,81 %) по сравнению с золой (57,75 %) говорит о том, что не весь кремний участвует в процессе кристаллизации цеолитов, некоторая его часть остается в растворе. В отличие от кремния, практически весь алюминий используется в процессе цеолитообразования, поскольку его содержание в продуктах реакции только на 1-2 % ниже, чем в золе. Снижение содержания FeO и $Fe_2O_3$ является результатом магнитной сепарации, с помощью которой частично удалось отделить железосодержащие фазы (магнетит и гематит).

Полученные результаты показывают, что температура реакции влияет на тип синтезируемых цеолитов, которые различаются по эффективному диаметру входных окон и делятся на узко-, средне- и широкопористые. Установлено, что увеличение температуры реакции приводит к образованию цеолитов с более узкими порами: при температуре 95 °С образуются цеолиты X, которые относятся к широкопористым, при 140 °С – цеолиты P, относящиеся к среднепористым, и при 180 °С – анальцим, который относится к узкопористым цеолитам [3].

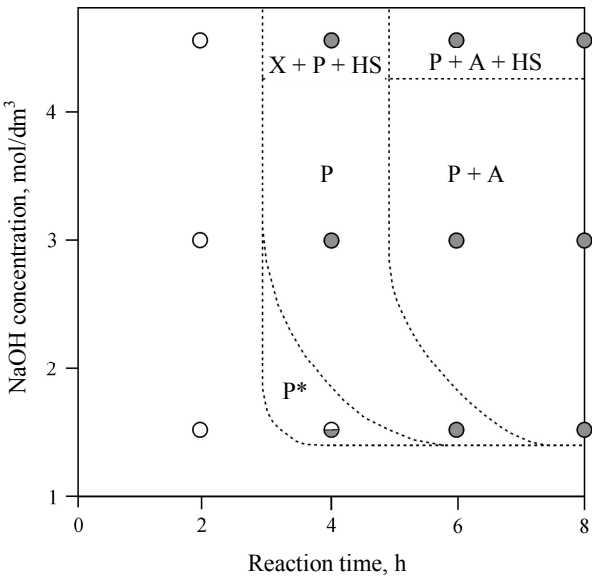


Рис.4. Схематичная диаграмма кристаллизации цеолитов

*Влияние продолжительности реакции и концентрации щелочи на тип цеолита*. В результате серии экспериментов было построено схематичная диаграмма кристаллизации цеолитов и других фаз (гидросодалита) при температуре 140 °С, продолжительности реакции от 2 до 8 ч, концентрации 1,5М, 2,9М и 4,5М NaOH (рис.4).

Как видно из рис.4, широкопористые цеолиты X образуются в результате четырехчасовой реакции при высокой концентрации щелочного раствора (4,5 моль/дм$^3$). Увеличение продолжительности реакции приводит к исчезновению метастабильных фаз цеолита X и появлению более термодинамически устойчивых – сначала цеолита P, а затем анальцима. Цеолит P кристаллизуется в широком диапазоне условий реакции. В то же время поля кристаллизации анальцима и цеолита P существенно перекрываются, т.е. при одних и тех же условиях гидротермальной реакции образуется смесь цеолитов в различных количественных отношениях. Повышение концентрации щелочи приводит к увеличению содержания анальцима по сравнению с цеолитом P, а также способствует образованию нецеолитовой фазы – гидросодалита.

*Сорбционно-структурные и ионообменные характеристики*. При сопоставлении рис.5, а со схематичной диаграммой кристаллизации (см. рис.4) наблюдается зависимость удельной поверхности продуктов реакции от типа цеолита и его содержания в смеси. В данном случае необходимо учитывать, что методом БЭТ (низкотемпературная сорбция азота) нельзя измерить удельную поверхность узкопористых цеолитов, таких как анальцим, поскольку диаметр каналов анальцима (0,26 и 0,16 × 0,42 нм) меньше диаметра молекулы азота (0,32-0,35 нм). Измеренная удельная площадь поверхности чистого анальцима составила всего 1,5 м$^2$/г.

В результате двухчасовой реакции удельная площадь поверхности возрастает в 4-6 раз по сравнению с площадью исходной золы, равной 5,6 м$^2$/г, хотя цеолитовые фазы в данных продуктах не были выявлены. Плавное возрастание удельной площади поверхности продуктов реакции, полученных при концентрации 1,5М NaOH, при увеличении продолжительности реакции связано с увеличением содержания цеолитов в смеси. В серии экспериментов с концентрацией 3,0М NaOH удельная поверхность достигает максимума после 4 ч реакции и остается примерно на одном уровне при увеличении ее продолжительности. Продукты реакции, полученные при длительности 4 ч и концентрации 4,5М NaOH, характеризуются высокой удельной площадью поверхности, равной 269 м$^2$/г, что связано с образованием цеолита X, который относится к широкопористым цеолитам. Резкое снижение удельной площади поверхности при увеличении времени реакции является результатом исчезновения цеолита X и появления более термодинамически устойчивых цеолита P и анальцима. Общий объем пор и объем микропор (рис.5, b, c) прямо пропорциональны удельной площади поверхности и также определяются типом синтезированного цеолита и его содержанием в смеси.

DOI 10.18454/PMI.2016.4.526

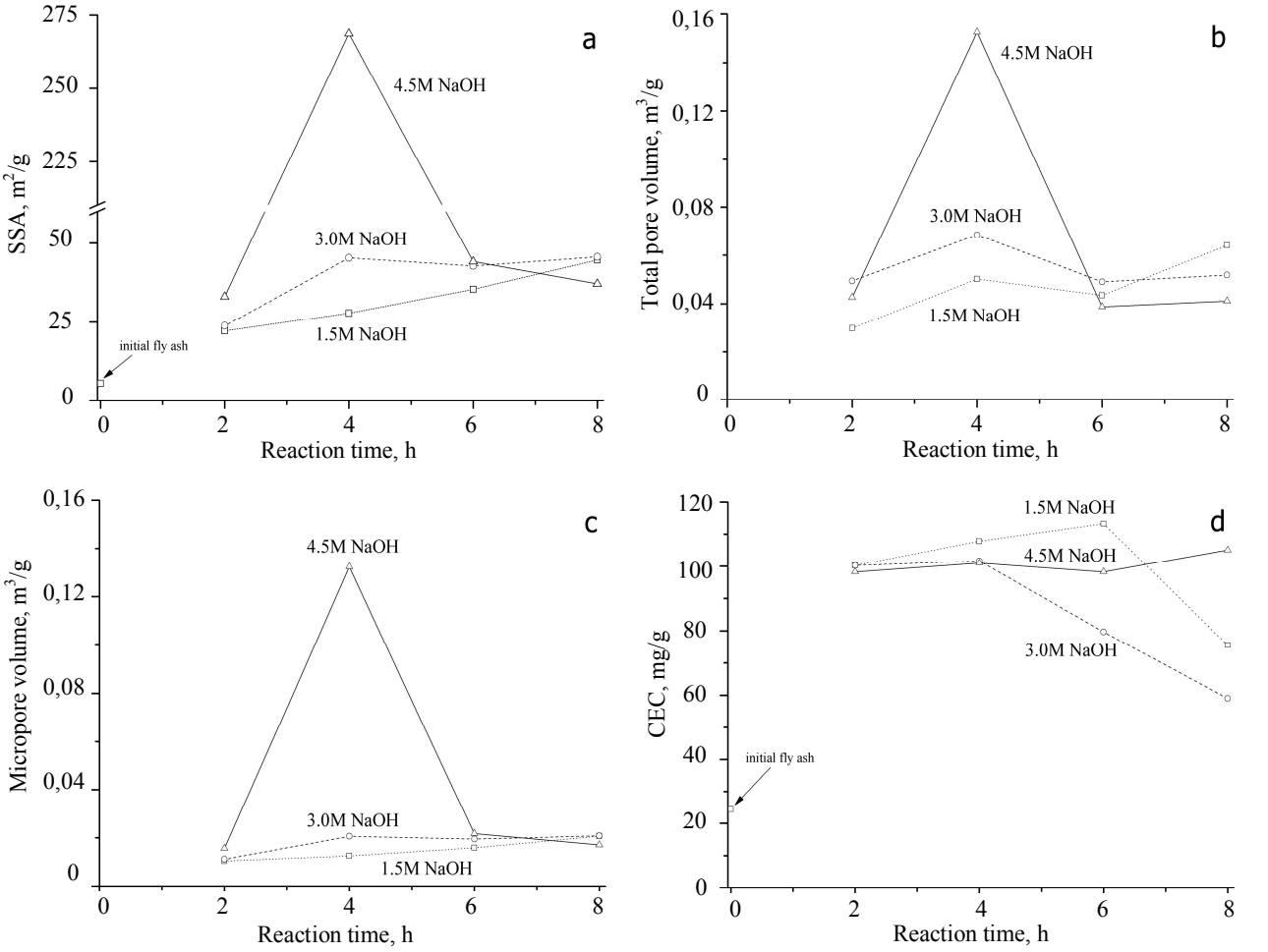



Рис.5. Удельная площадь поверхности (a), общий объем пор (b), объем микропор (c) и катионообменная емкость по барию (d) исходной золы и продуктов гидротермальной реакции, полученных при температуре 140 °С, концентрации щелочи 1,5; 3,0 и 4,5 моль/дм$^3$, продолжительности от 2 до 8 ч

На рис.5, d показана катионообменная емкость по барию исходной золы и продуктов гидротермальной реакции в зависимости от продолжительности реакции и концентрации щелочи. Катионообменная емкость продуктов, полученных в результате двухчасовой реакции, увеличивается более чем в 4 раза (до 98,2-100,2 мг/г) по сравнению с КОЕ исходной золы, хотя цеолитовые фазы в них не были выявлены. При концентрации щелочного раствора 1,5 моль/дм$^3$ с увеличением времени реакции происходит плавное увеличение КОЕ до 113,3 мг/г, однако в результате восьмичасовой реакции обменная емкость значительно уменьшается (до 75,5 мг/г). При концентрации щелочи 3,0 моль/дм$^3$ снижение обменной емкости наблюдается после 6 ч реакции. Снижение катионообменной емкости происходит, вероятно, в результате уменьшения содержания цеолита P и образования анальцима, который имеет низкую обменную емкость в отношении бария (14,4 мг/г). КОЕ продуктов, полученных при 4,5M NaOH, практически не изменяется с увеличением времени реакции.

Эксперименты по катионному обмену на аммоний и стронций проводились на образце, полученном при 140 °С, концентрации щелочи 1,5 моль/дм$^3$ и продолжительности реакции 8 ч, основной минеральной фазой которой является цеолит P с примесью анальцима. Обе обменные реакции имеют высокую скорость, так что уже после 1 и 5 мин достигается предельная концентрация соответственно аммония (31,9 мг/г) и стронция (12,3 мг/г) и дальнейшее увеличение времени экспозиции не вызывает изменения емкости. Степень извлечения $NH_4^+$ и $Sr^{2+}$ для данных условий реакции составляет соответственно 63,9 и 95,4 %.

**Заключение.** Синтезированы эффективные сорбенты на основе техногенного сырья, образовавшегося в результате сжигания угля на теплоэлектростанциях (Печорский угольный бассейн, Россия). В качестве конечного продукта получены порошки, представляющие собой смесь цеолита и непрореагировавшего остатка в различных количественных соотношениях, выход которой составил 70-80 % к массе исходной золы. Выявлено влияние условий гидротермальной реакции (температура, концентрация щелочи, продолжительность реакции) на тип цеолитов. Показано, что сорбционно-

DOI 10.18454/PMI.2016.4.526

структурные характеристики синтезированных продуктов зависят от типа цеолита и его содержания в смеси. В результате дополнительных экспериментов было уточнено поле кристаллизации. Установлено, что синтезированные цеолиты проявляют довольно высокую активность в отношении катионов $NH_4^+$, $Ba^{2+}$ и $Sr^{2+}$.

***Благодарность.*** *Авторы выражают благодарность ЦКП «Геонаука» за помощь при проведении аналитических работ. Работа выполнена при финансовой поддержке Программ УрО РАН (проект 15-18-5-45).*

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Адсорбционные свойства природных цеолитов по двуокиси серы / И.Ф.Берман, Н.В.Кельцев, В.И.Смола, И.С.Гузиев, А.С.Михайлов // Природные цеолиты. Тбилиси: Мецниереба. 1979. С.56-62.

2. *Береншстейн Б.Г.* Цеолиты – новый тип минерального сырья / Б.Г.Беренштейн, В.Ф.Володин, Н.Ф.Челищев. М.: Недра, 1987. 175 с.

3. *Котова О.Б.* Процесс получения цеолитов из золы уноса / О.Б.Котова, Д.А.Шушков // Обогащение руд. 2015. № 5. С.60-63.

4. A comprehensive review on the application of coal fly ash / L.Q.Ge, Z.T.Yao, X.S.Ji, P.K.Sarker, J.H.Tang, M.S.Xia, Y.Q.Xi // Earth-Science Reviews. 2015. N 141. P.105-121.

5. *Ahmaruzzaman M.A.* Review on the utilization of fly ash // Progress in Energy and Combustion Science. 2010. № 36. P.327-363.

6. *Blisset R.S.* A review of multi-component utilization of coal fly ash / R.S.Blisset, N.A.Rowson // Fuel. 2012. N 97. P.1-23.

7. Evaluation of zeolites synthesized from fly ash as a potential adsorbents for wastewater containing heavy metals / C.F.Wang, J.S.Li., X.Sun, L.J.Wang, X.Y.Sun // J. Environ. Sci. 2009. N 21. P.127-136.

8. Extraction and leaching of heavy metals from thermal power plant fly ash and its admixtures/ D.B.Sarode, R.N.Jadhav, V.A.Khatik, S.T.Ingle, S.B.Attarde // Pol. J. Environ. Stud. 2010. № 19. P.1325-1330.

9. Fabrication of ceramic membranes on porous ceramic support by electrophoretic deposition / L.Besra, L.Kreethawate, C.Matsunaga, S.Larpkiattaworn, S.Jiemsirilers, T.Uchikoshi // Advances in Applied Ceramics. 2014. Vol.113. N 1. P.3-7.

10. *Masto R.E.* Fly ash for soil amelioration: a review on the influence of ash blending with inorganic and organic amendments / R.E.Masto, L.C.Ram // Earth-Science Reviews. 2014. N 128. P.52-74.

11. *Polat H.* A new methodology for removal of boron from water by coal and fly ash / H.Polat, A.Vengosh, I.Pankratov // Desalination. 2004. N 164. P.173-188.

12. Sorbents based on mineral and industrial materials for radioactive wastes immobilization / O.B.Kotova, I.L.Shabalin, D.A.Shushkov, A.V.Ponaryadov // Vestnik IG Komi SC UB RAS. 2015. N 2. P.32-34.

13. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview / X.Querol, N.Moreno, J.C.Umana, A.Alastuey, E.Hernandez, A.Lopez-Soler, et al. // Int. J. Coal. Geol. 2002. N 50. P.413-423.

14. *Wang S.* Environmental-benign utilization of fly ash as a low-cost adsorbents / S.Wang, H.Wu // Journal of Hazardous Materials. 2006. B. 136. P.482-501.

15. Zeolite from Fly Ash: Current Processes and Their Benefits and Drawbacks / J.Kano, F.Saito, Q.Zhang, T.Walek // Bull. Inst. Adv. Mater. Process., Tohoku University. 2007. N 63. P.86-95.

16. Zeolite synthesis from fused coal fly ash at low temperature using seawater crystallization / C.Belviso, F.Cavalcante, A.Lettino, S.Fiore // Coal Combustion and Gasification Products Journal. 2009. N 1. P.8-13.

***Авторы*: О.Б.Котова**, *д-р геол.-минерал. наук, старший научный сотрудник, kotova@geo.komisc.ru* (*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г.Сыктывкар, Россия*), **И.Л.Шабалин**, *д-р геол.-минерал. наук, i.shabalin@salford.ac.uk* (*Университет Сэлфорда, г.Сэлфорд, Великобритания*), **Е.Л.Котова**, *канд. геол.-минерал. наук, заместитель директора Горного музея по научной работе, kotova.science@gmail.com* (*Санкт-Петербургский горный университет, Россия*)**.**

*Статья принята к публикации 17.06.2016.*