

Synteza zeolitów z popiołów lotnych wytwarzanych w elektrowniach jako próba rozszerzenia możliwości utylizacji odpadów

Marek Michalik*, Wanda Wilczyńska-Michalik**

Marek Michalik & Wanda Wilczyńska-Michalik — Synthesis of zeolites from fly ash produced in power plants as an attempt of utilization of wastes; *Prz. Geol.* 46: 421–425.

S u m m a r y. The annual production of more than 150 million tonnes of fly ash is the result of combustion of coal in power plants. About half of this fly ash is disposed as a solid waste. New applications of fly ash and recognizing of new methods of recycling are very important. Elaboration of methods of transformation of fly ash into zeolites is important because of the broad spectrum of industrial and agricultural applications of zeolites. Aluminosilicate glass, mullite, and quartz are the main constituents of ash. Aluminosilicate glass is a suitable starting material for zeolite synthesis as a source of Si and Al.

Zeolite NaP1 and faujasite have been obtained during relatively low-temperature treatment (80 °C) in alkaline solution (3 M NaOH) of ash from power plants from Kraków and its environs. Because of the composition of starting material and high pH value during synthesis the zeolites obtained are characterized by low Si/Al ratio. Low-Si zeolites exhibit usually high ion exchange capacity and a large pore volume.

The low temperature treatment suggests that it is possible to expect similar transformation of fly ash at the disposal.

Key words: environmental geology, solid waste, ash, waste management, methods, experimental studies, synthetic materials, zeolite group, recovery, potential deposits, mineral economic, Cracow Poland

Ilość wytwarzanych na świecie w ciągu roku popiołów lotnych, pochodzących ze spalania węgla, oceniana jest na ponad 150 mln t (Singer & Bergaut, 1995).

Podjęmowane są liczne próby ich utylizacji — np. wykorzystanie przy produkcji cementu, betonu, modyfikacji gleb, produkcji cegieł, materiałów budowlanych i mas bitumicznych (np. Mondragon i in., 1990). W Polsce znaczną część popiołów lotnych stosuje się jako materiał podsadzkowy w kopalniach. Około połowa ilości popiołów nie znajduje jednak zastosowania i jest deponowana na składowiskach odpadów. Stwarza to zagrożenie dla środowiska także z powodu znacznej zawartości szkodliwych pierwiastków, które mogą być uruchamiane w środowisku (np. Amrhein i in., 1996). Stwierdzone zostały istotne zaburzenia rozwoju niektórych zwierząt na skutek oddziaływania metali ciężkich wymywanych ze składowisk lotnych popiołów (Tyson, 1997).

W latach 1985, 1990, 1995, 1996 ilość wytworzonych w Polsce w elektrociepłowniach, elektrowniach i kotłowniach popiołów lotnych i żużli wyniosła odpowiednio: 27,3, 26,6, 20,1, 20,6 mln t. Ich wykorzystanie gospodarcze wzrosło z 32% w 1985 r. do 64% w 1996 r. Na składowiskach nagromadzonych jest obecnie ok. 325 256 tys. t odpadów z elektrowni, elektrociepłowni i kotłowni, w tym w województwie krakowskim ok. 12 990 tys. t (*Ochrona środowiska*, 1997). Składowanie jest uciążliwe i kosztowne. Składowiska zajmują znaczne powierzchnie. Obszar zajęty przez składowiska odpadów paleniskowych pochodzących z dwóch największych zakładów energetycznych wytwarzających energię na potrzeby Krakowa wynosi ok. 130 ha (Małecki, 1995).

Nowe sposoby wykorzystania popiołów lotnych lub ich neutralizacja na składowiskach budzą duże zainteresowanie. Próby produkcji zeolitów z popiołów lotnych podejmowane

są w wielu krajach. Skład chemiczny szkliv glinokrzemianowych w pyłach powoduje, że otrzymywane fazy odznaczają się niskim stosunkiem Si/Al oraz wysoką zdolnością wymiany kationów.

Podjęte przez autorów prace miały na celu określenie możliwości produkcji zeolitów z popiołów elektrowni zlokalizowanych w Krakowie i jego bezpośrednim sąsiedztwie. Stosowano niskotemperaturowe warunki syntezy, które mogą być w pewnym stopniu analogiczne do procesów zachodzących na składowiskach popiołów.

Synteza zeolitów z popiołów lotnych

Hydrotermalna (80–350°C) synteza zeolitów wymaga dostarczenia składników będących źródłem Si i Al (np. w postaci łatwo rozpuszczalnych związków) oraz czystych lub mieszaných roztworów zasad. Syntezy prowadzone są w środowisku alkalicznym (pH 14–8,5). Przy niższym pH synteza jest także możliwa, lecz jest procesem znacznie bardziej długotrwałym (Gottardi, 1989). Syntezy zeolitów z popiołów lotnych powstających w trakcie spalania węgla także są przeprowadzane w warunkach hydrotermalnych w środowisku alkalicznym (w obecności roztworu NaOH lub KOH). Podjęmowano też próby syntezy w piecach mikrofalowych (Querol i in., 1997). Szkliva stanowiące główny składnik większości popiołów są źródłem glinu i krzemu. Proces ten można porównać z powszechnym w warunkach geologicznych powstawaniem zeolitów ze szkliv wulkanicznych w obecności roztworów alkalicznych. W takich warunkach Si i Al są usuwane ze szkliv.

Eksperymenty nad syntezą zeolitów z popiołów przyniosły w ostatnich latach wiele interesujących rezultatów. W zależności od stosowanych odczynników i temperatury syntezy uzyskiwano zróżnicowane zespoły zeolitów i innych minerałów (tab. 1).

Popioły z elektrociepłowni w Łęgu, elektrowni w Skawinie i Siłowni w Hucie im. Sendzimira

Popioły składają się ze szkliv glinokrzemianowych.

*Uniwersytet Jagielloński, Instytut Nauk Geologicznych, 30-063 Kraków, ul. Oleandry 2a, e-mail: michalik@ing.uj.edu.pl

**Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Krakowie, Instytut Geografii, 30-058 Kraków, ul. Podchorążych 2, e-mail: wmichali@wsp.krakow.pl

Udział szkliv nie był określany ilościowo. Obserwacje w mikroskopie optycznym wskazują, że udział składników izotropowych jest wysoki. Ocena ta nie jest w pełni miarodajna, gdyż pospolicie szkliste są tylko zewnętrzne otoczki ziaren popiołów. W wielu popiołach udział faz szklistych ocenia się na 60–80% (Singer & Berkgaut, 1995). Ponadto w popiołach występuje też w znacznych ilościach kwarc i mullit. Inne składniki (tlenki żelaza, anhydryt? krystobalit?) występują w znikomych ilościach.

Morfologia cząstek popiołów jest zróżnicowana. Zdominowane są one przez kuliste formy glinokrzemianów o średnicach nie przekraczających na ogół 10 μm (ryc. 1, 2). Powierzchnie tych cząstek są przeważnie gładkie; rzadziej występują ziarna chropowate (ryc. 1). Oprócz drobnych form kulistych występują też mniej liczne nieregularne formy o rozmiarach kilku dziesiątych milimetra. Często kulki są pozrastane (ryc. 2). Szkliva glinokrzemianowe budujące formy kuliste odznaczają się zróżnicowanymi proporcjami Al i Si oraz różnym udziałem innych składników — Na, K, Ca, Mg, Fe, Ti, Mn, Zn, Cu (Wilczyńska-Michalik, 1997; Wilczyńska-Michalik & Michalik, 1996). Tlenki żelaza występują sporadycznie w postaci form kulistych o charakterystycznej morfologii powierzchni (ryc. 2). W pyłach występują też cząstki węgliste o zróżnicowanej morfologii (ryc. 2).

W efekcie traktowania pyłów wodą destylowaną przez okres 6 dni i 28 dni (woda w ilości 10 : 1 w stosunku do masy pyłu) stwierdzono, że zawierają one składniki rozpuszczalne. Udział części rozpuszczalnej wynosi około 1%. Stwierdzono również, że pH roztworów powstających w wyniku traktowania pyłów wodą ustala się po 24 h w przedziale 9.3 do 9.9. W składzie części rozpuszczalnych występują oprócz gipsu także inne siarczany oraz chlorki i prawdopodobnie fosforany. Nie stwierdzono, aby traktowanie wodą w znaczący sposób wpływało na skład pyłów. Na nielicznych ziarnach zaobserwowano na powierzchni struktury typu plastra miodu, co może świadczyć o przemianach zachodzących w ich składzie i prawdopodobnie początkowym etapie powstawania nowych faz (ryc. 3).

Synteza zeolitów z popiołów

Próbki pyłów traktowano w naczyniach szklanych roztworem NaOH (3 M) przez 8 dni w temp. ok. 80°C, a potem 20 dni w temperaturze ok. 20°C. Użyto 50 g pyłu i 500 ml roztworu NaOH. Po tym czasie próbki kilkakrotnie przemyto wodą destylowaną i wysuszone.

Materiał po wysuszeniu poddano badaniom rentgenowskim dyfrakcyjnym (XRD) oraz analizie w mikroskopie elektronowym skaningowym wyposażonym z spektrometr dyspersji energii (SEM–EDS).

Produkty syntezy

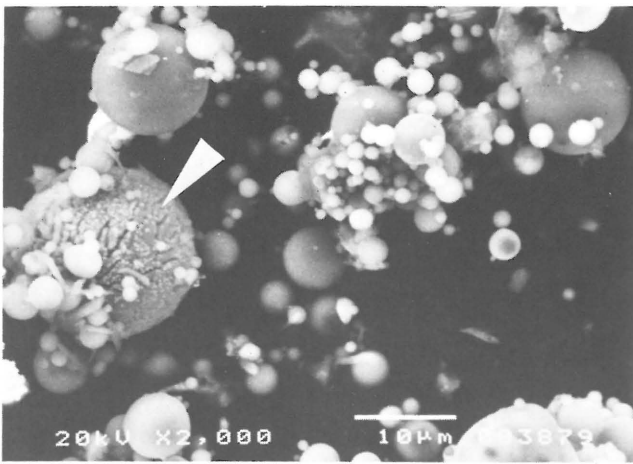
W wyniku oddziaływania roztworem NaOH w popiołach wykryły się zeolity typu NaP1 oraz faujasytu. Identyfikację zeolitów przeprowadzono na podstawie rentgenowskiej charakterystyki dyfrakcyjnej. Ilość powstałych zeolitów jest trudna do oceny za pomocą stosowanych metod (SEM, XRD). Prawdopodobnie zeolity stanowią od kilku do kilkunastu procent objętościowych próbek wyjściowych. Sporadycznie pojawiają się nie stwierdzone w materiale wyjściowym związki wapnia (CaCO₃, CaO). Na niektórych formach kulistych stwierdzono obecność guzkowatych wyrostków (ryc. 4). W ich składzie chemicznym określonym metodą SEM–EDS zaznacza się wysoki udział Si, Al oraz Na. Można przypuszczać, że są to inicjalne formy wzrostu zeolitów.

Zeolity odznaczają się wstęgową morfologią (ryc. 5, 6). Szerokość wstąg nie przekracza 1 μm (ryc. 5) — najczęściej wynosi ok. 0,5 μm (ryc. 6). Ich długość dochodzi do 5 μm, a niekiedy przekracza 20 μm (ryc. 6). Prawdopodobnie do nowopowstałych faz (zeolitów?) należą też krótkosłupkowe lub izometryczne formy. Są one niewielkich rozmiarów (ryc. 6) co utrudnia określenie ich składu chemicznego.

Przybliżony skład chemiczny zeolitów, udziały kationów w przeliczeniu na 24 atomy tlenu oraz stosunki wybranych kationów przedstawiono w tab. 2. Zwraca uwagę zróżnicowanie składu produktów syntezy. Stosunek Si do Al w różnych kryształach zeolitów jest zmienny w szerokim za-

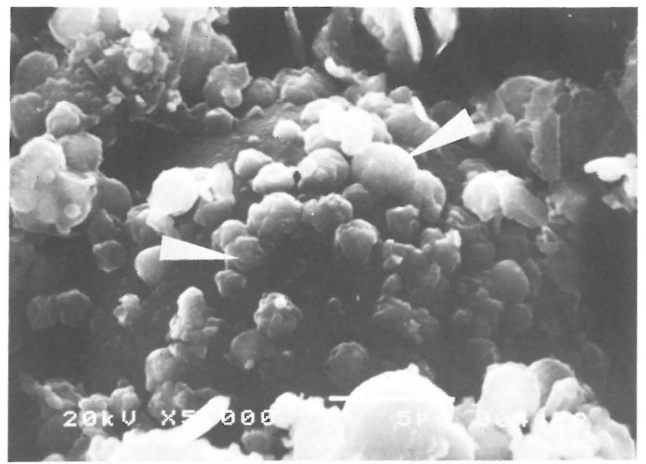
Tab. 1. Przegląd produktów syntezy zeolitów z popiołów ze spalania węgla

Zeolity i minerały towarzyszące	Roztwór	Temperatura (°C)	Autor (autorzy)
NaP1, analcym, hydroksysodalit, tobermoryt, hydroksykankrynit	NaOH (0,5–5,0M)	<175–200	Querol i in. (1997)
KM zeolit/phillipsyt, tobermoryt, zeolit F Linde, kalsilit	KOH (0,5–5,0M)	150–225	Querol i in. (1997)
zeolit typu faujasytu	NaOH (3,5 M)	90–100	Sarbak & Kramer-Wachowiak (1997)
NaP1, nienazwana faza sodowego uwodnionego glinokrzemianu, zeolit P-C, zeolit X, pektolit	NaOH (3,0 M)	100–250	Amrhein i in., (1996)
chabazyt potasowy (zeolit K-G)	KOH (3,0 M)	100	Amrhein i in., (1996)
phillipsyt, merlinoit, analcym, NaP1, portlandyt, bayeryt, nosean	KOH i NaOH (0,1 M)	60 i 150	Querol i in., 1995
zeolit P, hydroksysodalit	NaOH (3,5 M)	100	Singer & Berkgaut (1995)
phillipsyt	NaOH	105	Park & Choi (1995) <i>vide</i> Kawano & Tomita (1997)
zeolit P, analcym, hydroksysodalit, kankrynit	NaOH (2–10 N)	70–200	Lin & Hsi (1995)
hydroksysodalit, zeolit P, faujasyt (zeolit X)	NaOH (2,0–13,0 M)	90–100	Mondragon i in. (1990)



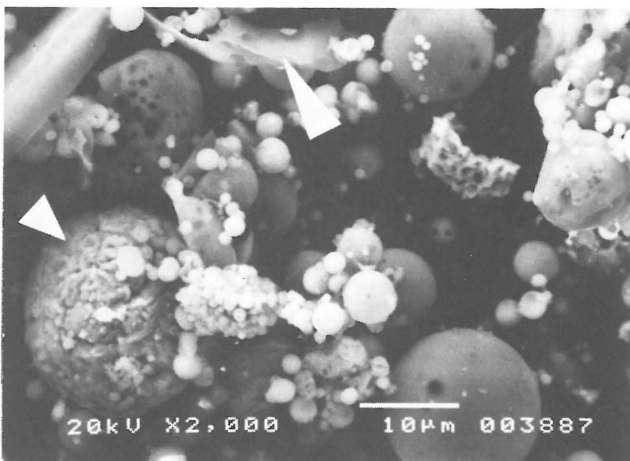
Ryc. 1. Chropowate (strzałka) i gładkie kuliste formy szklive. Elektrociepłownia w Łęgu

Fig. 1. Rough (arrow) and smooth spherical glass particles. Sample from the Power Plant in Łęgu



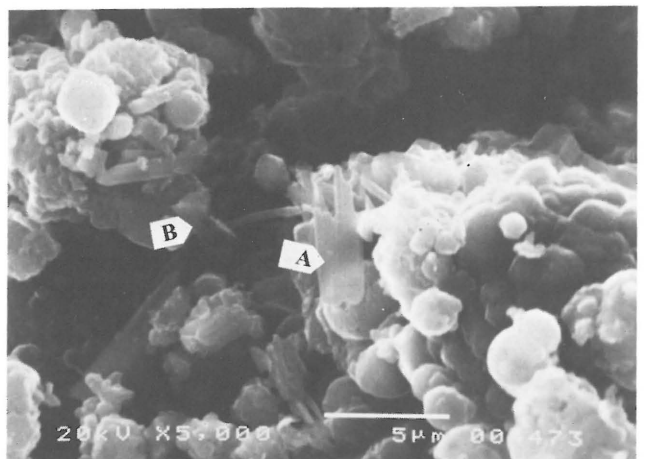
Ryc. 4. Guzkowate formy (strzałki) na powierzchni kulistej formy (zaczątkowe formy wzrostu zeolitów?). Elektrownia w Skawinie. Próbką po traktowaniu roztworem NaOH

Fig. 4. Knobs (arrows) on the surface of spherical particle (initial stages of zeolites growth?). The Power Plant in Skawina. Sample after NaOH treatment



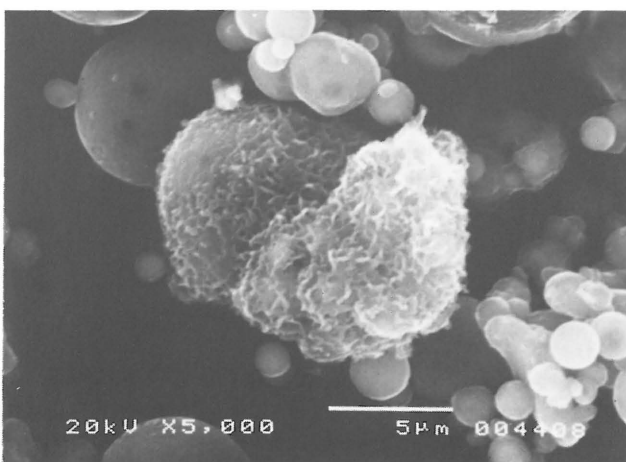
Ryc. 2. Kuliste formy szkliste niekiedy tworzące agregaty; kuliste formy tlenków żelaza (krótka strzałka); nieregularna forma węglista (długa strzałka). Elektrownia Huty im. Sendzimira

Fig. 2. Spherical glassy particles; some of them in aggregates; spherical Fe-oxides particles (short arrow). Sample from the Power Plant in the Sendzimir Steel Plant



Ryc. 5. Listewkowe formy zeolitów. Zaznaczone punkty analiz EDS odpowiadają wynikom podanym w tab. 2 (A — SKA1Na-2-1; B - SKA1Na-2-2). Elektrownia w Skawinie. Próbką po traktowaniu roztworem NaOH

Fig. 5. Lath-like crystals of zeolites. Points of EDS analyses correspond to results presented in Tab. 2 (A — SKA1Na-2-1; B - SKA1Na-2-2). The Power Plant in Skawina. Sample after NaOH treatment



Ryc. 3. Cienkopłytkowe formy tworzące strukturę zbliżoną do struktury plastra miodu na powierzchni ziaren popiołów poddanych oddziaływaniu wody. Elektrownia w Skawinie

Fig. 3. Thin plates forming „honeycomb-like” structure on the surface of fly-ash particles after water treatment. Sample after NaOH treatment



Ryc. 6. Wydłużone formy zeolitów. Zaznaczone punkty analiz EDS odpowiadają wynikom podanym w tab. 2 (A — LEG1Na-3-1; B — LEG1Na-3-2). Izometryczne kryształy (strzałka) nowopowstałych faz (zeolitów?). Elektrociepłownia w Łęgu. Próbką po traktowaniu roztworem NaOH

Fig. 6. Elongated crystals of zeolites. Points of EDS analyses correspond to results presented in Tab. 2 (A — LEG1Na-3-1; B — LEG1Na-3-2). Isometric grains (arrow) of newly formed phases (zeolites?). The Power Plant in Łęgu. Sample after NaOH treatment

Tab. 2. Skład chemiczny zeolitów określony metodą EDS (normalizowany do 100 %; bez uwzględnienia wody)

Udziały tlenków (% wag.), kationów (na 24 atomy tlenu) oraz stosunki kationów	Próbka materiału po traktowaniu NaOH						
	z Elektrociepłowni w Łęgu				z Elektrowni w Skawinie		
	LEG1Na-3-1	LEG1Na-3-2	LEG1Na-3-3	SKA1Na-2-1	SKA1Na-2-2	SKA1Na-3-1	SKA1Na-3-2
SiO ₂	42,69	46,28	52,31	40,58	49,40	34,49	42,36
TiO ₂	2,90	2,47	1,17	1,79	1,85	1,73	3,21
Al ₂ O ₃	22,31	21,32	28,34	24,90	24,25	30,68	34,32
Fe ₂ O ₃	8,09	6,68	2,09	10,98	8,14	12,24	7,18
MgO	1,49	1,54	0,53	1,96	2,48	3,84	1,60
CaO	3,60	3,66	0,00	1,55	1,22	1,45	1,26
Na ₂ O	17,65	16,75	14,43	16,78	11,15	14,20	8,00
K ₂ O	1,27	1,30	1,14	1,46	1,51	1,36	2,08
Suma	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Si ⁴⁺	6,31	6,74	7,20	6,01	6,96	5,12	5,94
Ti ⁴⁺	0,32	0,27	0,12	0,20	0,20	0,19	0,34
Al ³⁺	3,89	3,66	4,60	4,35	4,03	5,37	5,67
Fe ³⁺	0,90	0,73	0,22	1,22	0,86	1,37	0,76
Mg ²⁺	0,33	0,33	0,11	0,43	0,52	0,85	0,33
Ca ²⁺	0,57	0,57	0,00	0,25	0,18	0,23	0,19
Na ⁺	5,06	4,73	3,85	4,82	3,04	4,09	2,18
K ⁺	0,24	0,24	0,20	0,28	0,27	0,26	0,37
Si ⁴⁺ /Al ³⁺	1,62	1,84	1,57	1,38	1,73	0,95	1,05
Na ⁺ /K ⁺	21,08	19,71	19,25	17,21	11,26	15,73	5,89
Na ⁺ /(Na ⁺ +K)	0,95	0,95	0,95	0,95	0,92	0,94	0,85

kresie (zwłaszcza w przypadku zeolitów powstałych w pyłach z elektrowni w Skawinie). Udział innych składników jest także znacznie zróżnicowany.

Dyskusja wyników i wnioski

1. W wyniku traktowania roztworem NaOH (3 M) lotnych popiołów z elektrociepłowni w Łęgu oraz Skawinie uzyskano zeolity typu faujasytu i NaP1. Efektywność zastosowanego procesu syntezy zeolitów jest niewielka. Wzrost efektywności możnaby uzyskać w wyniku wzrostu temperatury syntezy. Można oczekiwać, że wraz ze wzrostem temperatury w miejsce zeolitu NaP1 (i faujasytu) powstawałyby inne fazy. Zeolit NaP1 jest produktem syntezy niskotemperaturowej (np. Barth-Wirsching & Hoeller, 1989; Amrhein i in., 1996; Querol i in., 1997). Wpływ przedłużenia czasu syntezy może mieć zapewne mniejsze znaczenie. Dla stwierdzenia wpływu obu tych czynników kontynuowane będą prace eksperymentalne.

2. Uzyskane zeolity są typowe dla procesów syntezy zachodzących w silnie alkalicznych warunkach, tzn. odznaczają się niskim stosunkiem Si/Al. Prawidłowość ta obserwowana jest w autigenicznych zeolitach ze środowisk naturalnych; została także stwierdzona eksperymentalnie (Donahoe & Liou 1985; Barth-Wirsching & Hoeller, 1989). Zależność wiąże się z szybszym wzrostem rozpuszczalności Al w stosunku do Si wraz ze wzrostem pH.

3. Zróżnicowanie składu chemicznego poszczególnych kryształów zeolitów (tab. 2) wiąże się zapewne ze zróżnicowaniem składu ziaren popiołów. Można też przypuszczać, że w trakcie syntezy nie następowało ujednoczenie składu roztworu. Jego skład zmieniał się w czasie, w trakcie reakcji roztworu NaOH z ziarnami popiołów i stąd lokalne różnice mogły być znaczne.

4. Zróżnicowanie stosunku Si/Al w uzyskanych zeolitach odzwierciedla zapewne niejednorodny rozkład koncentracji Si i Al (oraz stosunku Si/Al) w roztworze znajdującym się w przestrzeniach między bardzo drobnostanowym materiałem pyłów lotnych. Stosunek Si/Al jest z reguły wyższy w roztworze niż w krystalizującym zeolicie lecz może

być też wyższy w fazie krystalicznej, gdy w roztworze jest niski — ok. 2 (Gottardi, 1989). Znacznie większe zróżnicowanie stosunku Si/Al zauważa się w przypadku zeolitów powstałych z popiołów z Elektrociepłowni w Skawinie (tab. 4).

5. Stosunek Na/(Na+K) w roztworze określa stosunek Na/(Na+K) w powstającym zeolicie oraz strukturę nowopowstałej fazy przy pewnym pH i koncentracji krzemionki (Donahoe i in., 1984). Także ten parametr jest bardziej zróżnicowany w przypadku zeolitów powstałych z popiołów ze Skawiny. Wiąże się to zapewne także ze zróżnicowaniem składu roztworu w trakcie syntezy w objętości osadu na dnie naczynia. Należy zwrócić uwagę, że mimo wyraźnych różnic w udziale Ca, Fe i Ti większość włóknistych zeolitów odznacza się względnie stałym stosunkiem Na/(Na+K).

6. Można przypuszczać, że zeolity krystalizują ze składników uwolnionych do roztworu nie tylko ze szkliva, lecz także z kwarcu i w mniejszym stopniu z mullitu (por. Querol i in., 1997).

Tab. 3. Udziały kationów w zeolicie NaP1 oraz faujasyt w przeliczeniu na 24 atomy tlenu (bez uwzględnienia drobin wody)

Kationy	NaP1*	Faujasyt*	Faujasyt**
	Na ₆ Al ₆ Si ₁₀ O ₃₂ ·12H ₂ O	Na ₂ Al ₂ Si ₄ O ₁₂ ·8H ₂ O	Na ₁₂ Ca ₁₂ Mg ₁₁ [(AlO ₂) ₅₉ (SiO ₂) ₁₃₃]·235H ₂ O
Si ⁴⁺	7,5	8	8,31
Al ³⁺	4,5	4	3,69
Na ⁺	4,5	4	0,75
Ca ²⁺	0	0	0,75
Mg ²⁺	0	0	0,68
Si ⁴⁺ /Al ³⁺	1,67	2	2,25

*Wzory chemiczne minerałów wg JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 39-0219 (zeolit NaP1) i 39-1380 (faujasyt)

** Wzór według Breck (1974) *vide* Mumpton (1986)

7. Zeolity o wydłużonych kryształach wykazują znaczne podobieństwo składu chemicznego do zeolitu NaP1 (tab. 3). W toku obserwacji w mikroskopie elektronowym nie rozpoznano kryształów o składzie zbliżonym do faujasytu (tab. 3). Na obecność tej fazy wskazują wyniki analiz rentgenowskich.

8. Pomimo, że w publikowanych pracach nie stwierdzono wśród produktów wietrzenia popiołów lotnych obecności zeolitów (np. Amrhein i in., 1996), można oczekiwać, że proces podobny do przeprowadzonej syntezy eksperymentalnej może zachodzić na składowiskach pyłów elektrownianych. W wodach opadowych lub też wodach ze składowisk mokrych w reakcji z bogatymi w alkalia pyłami może zachodzić wyraźny wzrost pH co z kolei ułatwia przechodzenie Si i Al do roztworu oraz w konsekwencji syntezę zeolitów. W warunkach naturalnych synteza zeolitów może zachodzić przy wartości pH ok. 8,5 (Gottardi, 1989). Wartość ta jest wyraźnie przekroczona już po 24 h oddziaływania wody destylowanej na popioły w warunkach laboratoryjnych. Jest prawdopodobne, że w warunkach panujących na składowiskach popiołów przy niższej koncentracji Na w porównaniu z warunkami eksperymentalnymi powstawać może inny zespół zeolitów niż uzyskany w pracach laboratoryjnych. Proces taki byłby zbliżony do powstawania zeolitów w osadach piroklastycznych (np. Hernandez i in., 1993). Zeolity mogą też powstawać w warunkach wysokiego pH i przy oddziaływaniu roztworów alkalicznych z różnych skał osadowych zawierających oprócz kwarcu także m. in. minerały ilaste (kaolinit i illit) i kalcyt (Chermak, 1992, 1993) lub też z minerałów ilastych (np. Gottardi, 1989).

9. Popioły lotne odznaczają się niskim stosunkiem Si/Al co ułatwia syntezę zeolitów o niskiej zawartości Si charakteryzujących się wysoką zdolnością wymiany jonowej oraz dużą objętością porów (Querol i in., 1997).

10. Opracowanie prostej i stosunkowo taniej metody syntezy zeolitów z popiołów z elektrowni rozszerzyłoby możliwości ich utylizacji. Zeolity znajdują bowiem szerokie zastosowania w różnych dziedzinach gospodarki. Konieczne jest rozpoznanie związków nie tylko między warunkami syntezy a nowopowstałymi fazami, lecz także wpływu materiału wyjściowego na produkty syntezy. Być może przekształcenie części objętości popiołów na składowiskach w zeolity mogłoby w znaczący sposób ograniczyć migrację niektórych składników ze składowisk do otoczenia.

11. Materiał zeolityowy otrzymany z popiołów lotnych z elektrowni może nie dorównywać pod względem różnych właściwości zeolitom otrzymanym w wyniku skomplikowanych procesów syntezy ze specjalnie przygotowanych substratów (np. Mondragon i in., 1990). Znaczenie możliwości uzyskania zeolitów z popiołów lotnych polega głównie na wykorzystaniu odpadów powstających w trakcie spalania paliw stałych jako wartościowych surowców. Warto zwrócić też uwagę na fakt, że eksploatacja (na ogół odkrywkowa) złóż zeolitów, nawet o wyższych parametrach od zeolitów, które mogą być uzyskane z popiołów jest kosztowna i prowadzi do znacznej degradacji środowiska.

12. Wykorzystanie odpadów jako surowców jest postępowaniem sprzyjającym działaniom na rzecz ochrony litosfery, zgodnym z założeniami zrównoważonego rozwoju.

Literatura

- AMRHEIN CH., HAGHNA G. H., KIM T. S., MOSHER P. A., GAGAJENA R. C., AMANIOS T. & TORRE DE LA, L. 1996 — Synthesis and properties of zeolites from fly ash. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 735–742.
- BARTH-WIRSCHING U. & HOELLER H., 1989 — Experimental studies on zeolite formation conditions. *Eur. J. Mineral.*, 1: 489–506.
- CHERMAK J. A. 1992 — Low temperature experimental investigation of the effect of high pH NaOH solutions on the Opalinus shale, Switzerland. *Clays and Clay Minerals*, 40: 650–658.
- CHERMAK J. A. 1993 — Low temperature experimental investigation of the effect of high pH KOH solutions on the Opalinus shale, Switzerland. *Clays and Clay Minerals*, 41: 356–372.
- DONAHOE R. J. & LIOU J. G. 1985 — An experimental study of the process of zeolite formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49: 2349–2360.
- DONAHOE R. J., LIOU J. G. & GULDMAN S. 1984 — Synthesis and characterization of zeolites in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *Clays and Clay Minerals*, 32: 433–443.
- GOTTARDI G. 1989 — The genesis of zeolites. *Eur. J. Mineral.*, 1: 479–487.
- HERNANDEZ G. J. E., DEL PINO J. S. N., MARTIN M. M. G., REGUERA F. H. & LOSADA J. A. R. 1993 — Zeolites in pyroclastic deposits in southeastern Tenerife (Canary Islands). *Clays and Clay Minerals*, 41: 521–526.
- KAWANO M. & TOMITA K. 1997 — Experimental study on the formation of zeolites from obsidian by interaction with NaOH and KOH solutions at 150 and 200°C. *Clays and Clay Minerals*, 45: 365–377.
- LIN CHENG-FANG & HSI HSING-CHENG 1995 — Resource recovery of waste fly ash: Synthesis of zeolite-like materials. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 1109–1117.
- MAŁECKI Z. (red.) 1995 — Problemy zoologiczne aglomeracji miejsko-przemysłowych. Odpady przemysłowe i komunalne. Komitet Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk. *Biuletyn*, 1: 210.
- MONDRAGON F., RINCON F., SIERRA L., ESCOBAR J., RAMIREZ J. & FERNANDEZ J. 1990 — New perspectives for coal ash utilization: synthesis of zeolitic materials. *Fuel*, 69: 263–266.
- MUMPTON F. A. (ed.) 1986 — Mineralogy and geology of natural zeolites. *Rev. in Mineralogy, Min. Soc. Amer.*, 4: 28.
- Ochrona środowiska 1997 — Informacje i opracowania statystyczne. Główny Urząd Statystyczny. Warszawa.
- QUEROL X., ALASTUEY A., FENANDEZ-TURIEL J. L. & LOPEZ-SOLER A. 1995 — Synthesis of zeolites by alkaline activation of ferroaluminous fly ash. *Fuel*, 74: 1226–1231.
- QUEROL X., ALASTUEY A., LOPEZ-SOLER A., PLANA F., ANDRES J. M., JUAN R., FERRER P. & RUIZ C. R. 1997 — A fast method for recycling fly ash: microwave-assisted zeolite synthesis. *Env. Sci. Technol.*, 31: 2527–2533.
- SARBAK Z. & KRAMER-WACHOWIAK M. 1997 — Chemically modified fly ash from Turów power plant as amine adsorbents from gas phase. *Arch. Ochr. Środow.*, 23: 19–29.
- SINGER A. & BERKGAUT V. 1995 — Cation exchange properties of hydrothermally treated coal fly ash. *Env. Sci. Technol.*, 29: 1748–1753.
- TYSON R. 1997 — Scientists link coal fly ash disposal to amphibian abnormalities. *Env. Sci. Technol.*, 31: 408A.
- WILCZYŃSKA-MICHALIK W. 1997 — Exploitation and usage of black coal-influence on environment and cultural heritage in Kraków. [W:] Heikki Papunen (ed.) — *Mineral Deposits: Research and Exploration — Where do They Meet?*. A.A. Balkema/Rotterdam/Brookfield, 931–934.
- WILCZYŃSKA-MICHALIK W. & MICHALIK M. 1996 — Charakterystyka morfologiczna i chemiczna produktów spalania paliw stałych. *Aur*, 6: 5–6.