

cide and nutrient movement into subsurface tile drains on a silt loam soil in Indiana // Klodivko E. J., Van Scoyoc G.E., Monke E.J., Oates K.M., Pask W. // J. Environ. Qual. – 1991. – 20, № 1. – P. 264–270.
9. *Kazimierz Rup Procesy przenoszenia zanieczyszczeń w środowisku naturalnym. – Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2006. – 231 p.*
10. *Довідник агронома / [під ред. Л.Л. Зіневича]. – К.: Урожай, 1985. – 672 с.*
11. *Янке Е., Эмде Ф, Лёш Ф. Специальные функции. Формулы, графики, таблицы. – М.: Наука, 1977.*

УДК 549.67

Г.А. Тижбір, Я.М. Гумницький, В.В. Кочубей
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра екології та охорони навколишнього середовища

МОДИФІКАЦІЯ ЗОЛИ ВІНОСУ ТЕС ТА ВЛАСТИВОСТІ СИНТЕЗОВАНОГО НА ЇЇ ОСНОВІ АДСОРБЕНТУ

© Тижбір Г.А., Кочубей В.В., Гумницький Я.М., 2010

Синтезовано та модифіковано цеоліти на основі золи виносу Добротвірської ТЕС. Визначено властивості цеоліту на основі термогравіметричного аналізу.

In the present paper, the properties of zeolite synthesized from fly ash Dobrotvir TPS was investigated by means of thermogravimetric analysis.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Зола вугільна – мінеральна речовина, що залишається після спалювання вугілля на ТЕС, переважно складується в мокрих золовідвалах і лише частково використовується в цементній промисловості як сировина і добавка, у виробництві будівельної кераміки, асфальтобетону, випалювального і безвипалювального гравію. Золовідвали займають величезні площі землі, які вилучаються з раціонального господарського використання. Наявність в золі виносу таких компонентів, як оксиди кремнію та алюмінію, свідчить, що вона є доброю сировиною для синтезу цеолітів. Останнім часом відомі різні методи здійснення процесу синтезу цеолітів з золи виносу та способи їх використання в охороні навколишнього середовища.

Цю роботу виконано в межах міжнародного науково-технічного проекту “Новий спосіб усунення газових і нафтопохідних забруднень при використанні адсорбентів, виготовлених на основі золи виносу” у Ченстоховській політехніці.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Перспектива практичного використання синтезованих цеолітів слугувала головним стимулом до розвитку досліджень у галузі їхнього синтезу, вивчення властивостей і застосування. Важливою особливістю синтезованих цеолітів є можливість варіювання хімічного складу кристалів, а також форми і розміри внутрішньокристалічних пор. Завдяки порівняльній легкості здійснення синтезу та модифікації цеолітів, основою яких є зола виносу, можна контролювати адсорбційні властивості продукту, тобто їх поглинальну і вибіркову здатність, що дає змогу виготовляти адсорбенти, селективні для різних забрудників. Синтез цеолітів можна виконувати одно-, або багатоступеневе. Виділяють чотири методи отримання цеолітів з золи виносу ТЕС: класична лужна гідротермічна конверсія золи виносу, лужне спікання, поєднане з класичною гідротермічною конверсією, конверсія суха, синтез двоступеневий [1]. Найчастіше в літературі описують синтез таких цеолітів, як: NaX, NaY, NaP, A, X, Y, содаліт і ін. [2–4]. Важливо відзначити, що цеоліти однієї структури можуть бути синтезовані за різних умов (різні значення температури, пропорції складників, час та етапи синтезу).

Відомо багато способів промислового застосування цеолітів, виготовлених на основі золи виносу, що переважно ґрунтуються на таких властивостях синтезованих сполук, як : іонообмінна здатність , газова та рідинна адсорбція [5].

В охороні довкілля синтезовані цеоліти можна застосовувати для знешкодження забрудників навколишнього середовища: радіоактивні відходи, важкі метали, нафтові забруднення тощо. До особливостей застосування синтезованих цеолітів потрібно зарахувати те, що відхід одного виробництва використовується для очищення від забрудників інших виробництв.

Мета роботи: дослідити властивості синтезованих цеолітів на основі золи виносу Добротвірської ТЕС, використовуючи термогравіметричний метод аналізу, який широко використовується для характеристики цеолітів, особливо під час вивчення механізму і кінетики їх дегідратації [6].

Об'єктами дослідження були зразки цеолітів, виготовлених на основі золи виносу Добротвірської ТЕС.

Методика експерименту та обговорення результатів. Зразки 1, 2, 3, 4 отримано гідротермічним методом зі зміною часу активації та молярності розчину NaOH (3М та 2М). Зола виносу (40 г) була змішана з розчином NaOH (160 мл), після цього суміш кристалізувалася (сушіння) 107 °С, 6, 12 год. Твердий залишок був відфільтрований, промитий дистильованою водою до рН =10 і висушений при 105°С протягом 12год.

Зразок 5 був отриманий методом спікання золи виносу з NaOHкр, експеримент мав дві стадії. На першій 60 г золи виносу змішували з 72 г NaOH до досягнення гомогенної суміші. Цю суміш стоплювали в печі одну годину при температурі 550 °С. Співвідношення маси NaOH до золи виносу 1.2. На другій стадії стоплений продукт був охолоджений до кімнатної температури, помелений та розчинений в 240 мл дистильованої води (1:4). Продукт перемішували 12 год за кімнатної температури і піддавали сушінню при 100 °С протягом 12 год. Після того зразок відфільтрували, промили дистильованою водою і висушували 12 год, при 105 °С.

Аналізи було виконано за допомогою термоаналізатора фірми Меттлер TGA/SDTA 851e, який дає змогу одночасно застосовувати техніку термогравіметрії (ТГ) і диференційної термогравіметрії (ДТГ) в мінливих умовах атмосфер попередньо підготованих реакційних газів.

Таблиця 1

Умови термогравіметричного та диференційно термогравіметричного аналізу

| Тип припливаючого газу | Швидкість нагрівання [°С/хв] | Інтервал температури [°С] | Приплив газу реакційного [мл/хв] | Тип тиглю |
|------------------------|------------------------------|---------------------------|----------------------------------|---------------|
| N ₂ | 20 | 25–1000 | 50 | Платинум 70μl |

Досліджували в атмосфері азоту, оскільки в ньому не відбувається окиснення вуглецю та стає можливим відображення дегідратації Ca(OH)₂ та розкладу CaCO₃.

На рис. 1 зображена, як приклад, термогравіметрична та диференційно термогравіметрична крива зразка 2, який був синтезований гідротермічним методом (NaOH 3М, час активації 12 год).

На рис. 2 зображена термогравіметрична та диференційно термогравіметрична крива зразка 5, який був синтезований методом спікання золи виносу з NaOHкр. Результати дослідження наведено у табл. 2.

Основна втрата маси зразків, згідно з даними термогравіметричних кривих, спостерігається в температурному інтервалі 20–400 °С. Відповідно до даних диференційно-термогравіметричного аналізу втрата маси в температурному інтервалі 20–180 °С відповідає видаленню фізично адсорбованої вологи, а в діапазоні температур 180–400 °С – лігандної води, яка координаційно зв'язана з

іонами кристалічної ґратки цеолітів [7]. За зміни температур 400–525 °С відбувається дегідроксилювання поверхні через відщеплення ОН-груп від $\text{Ca}(\text{OH})_2$

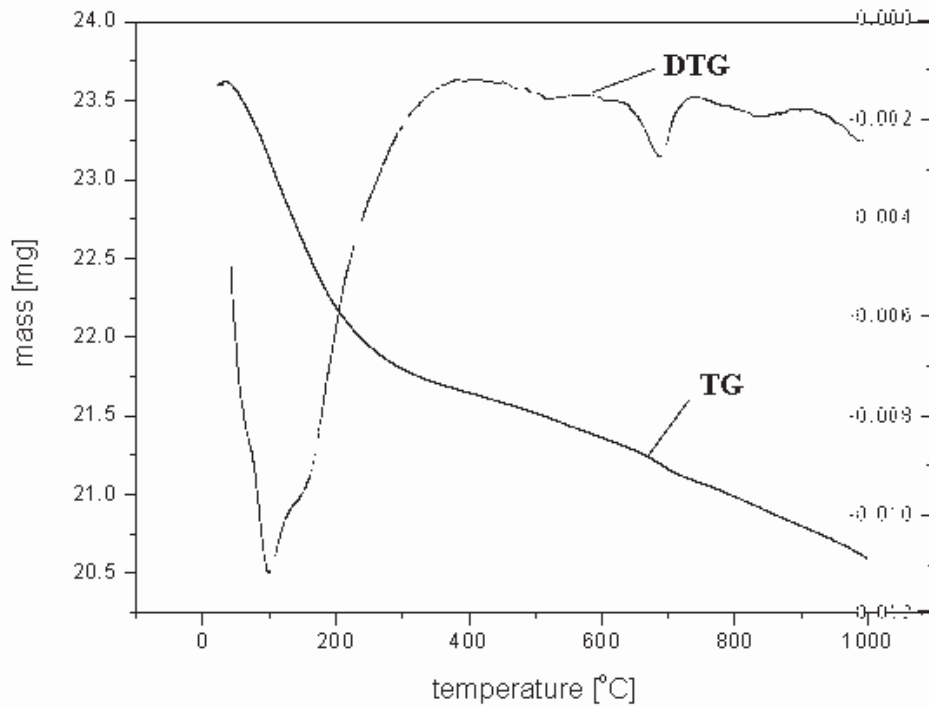


Рис. 1. Термогравіметрична та диференційно термогравіметрична крива зразка 2

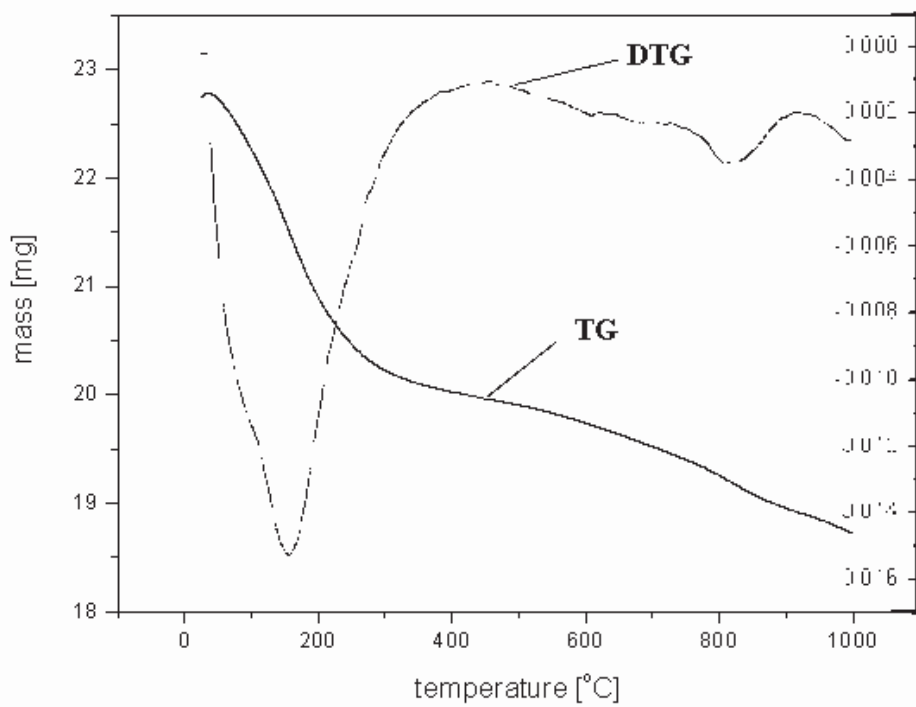


Рис. 2. Термогравіметрична та диференційно термогравіметрична крива зразка 5

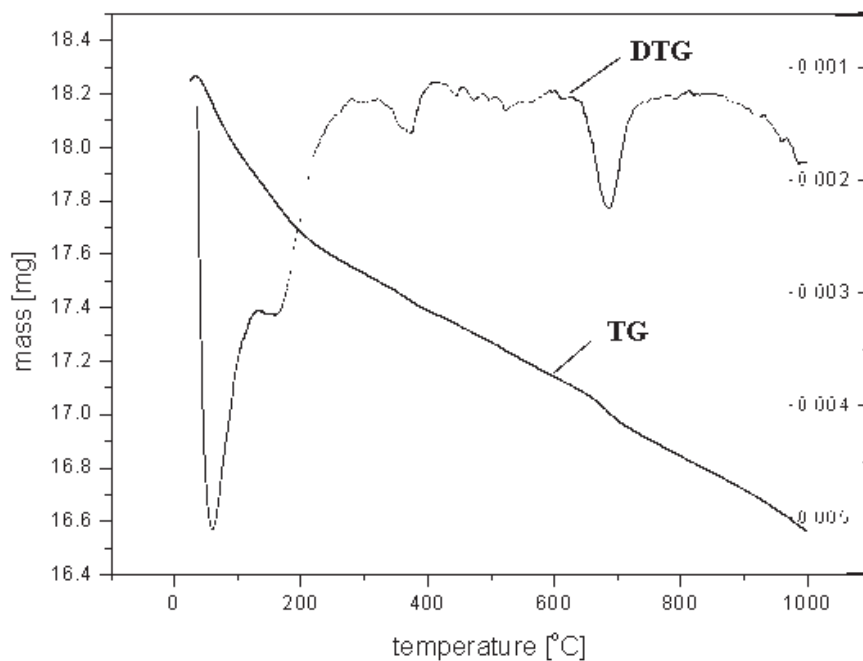


Рис.3. Термогравіметрична та диференційно термогравіметрична крива зразка 1 (NaOH 3M, час активації 6 год)

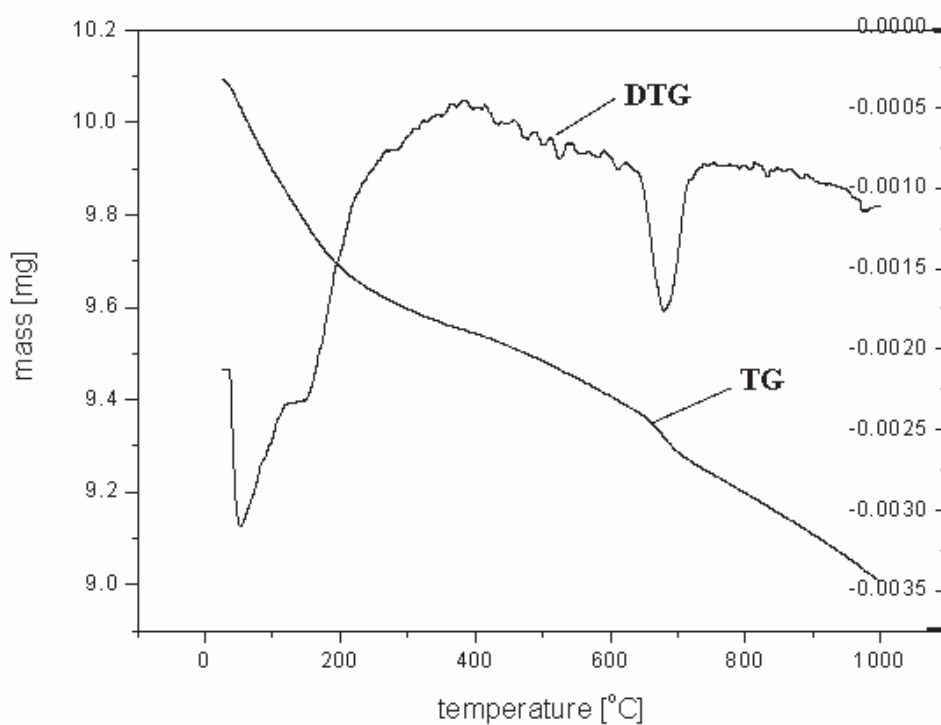


Рис. 4. Термогравіметрична та диференційно термогравіметрична крива зразка 4 (NaOH 2M, час активації 12 год)

У температурному інтервалі 525–780 °С відбувається розклад CaCO_3 . Значна втрата ваги в інтервалі 780–1000 °С пояснюється виділенням CO_2 .

Результати термогравіметричного аналізу

| Зразок | Температурний інтервал, °С | Втрата маси, мг | Загальна втрата маси, мг |
|--------|----------------------------|-----------------|--------------------------|
| 1 | 20–180 | 0.45 | 1.50 |
| | 180–400 | 0.35 | |
| | 400–780 | 0.40 | |
| | 780–1000 | 0.30 | |
| 2 | 20–180 | 1.02 | 2.99 |
| | 180–400 | 0.97 | |
| | 400–780 | 0.47 | |
| | 780–1000 | 0.53 | |
| 3 | 20–180 | 0.32 | 1.30 |
| | 180–400 | 0.33 | |
| | 400–780 | 0.30 | |
| | 780–1000 | 0.35 | |
| 4 | 20–180 | 0.26 | 1.00 |
| | 180–400 | 0.22 | |
| | 400–780 | 0.32 | |
| | 780–1000 | 0.20 | |
| 5 | 20–400 | 2.78 | 4.08 |
| | 400–780 | 0.70 | |
| | 780–1000 | 0.60 | |

Висновки: З даних термогравіметричного аналізу видно, що найбільше вологи втрачає зразок 5–2.78 мг. А зразки 1, 2, 3, 4 – 0.80 мг, 1.99 мг, 0.65 мг та 0.48 мг відповідно. Зразок 5 також відрізняється тим, що розклад CaCO_3 відповідає температурі 820 °С, у той час як у інших зразків цей процес відбувається при 680–690°С. Отже, зразок 5 має більшу поглинальну здатність порівняно з іншими зразками та є найтерmostійкішим.

1. Querol X., Moreno N., Umana J.C., Alastuey A., Hernandez E., Lopez-Soler A., Plana F., Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview // *International Journal of Coal Geology*. – 2002. – Vol. 50. – P. 413–423. 2. Molina A., Poole C. A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash. *Minerals Engineering* 17 (2004) 167–173. 3. Vernon S. Somerset, Leslie F. Petrikb, Richard A. Whi-tec, Michael J. Klinka David Keyc, Emmanuel I. Iwuohaa. Alkaline hydrothermal zeolites synthesized from high SiO_2 and Al_2O_3 co-disposal fly ash filtrates. *Fuel* 84 (2005) 2324–2329. 4. Hollman G.G., Steenbruggen G., Janssen-Jurkovicova M., A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash, *Fuel*, 1999. 5. Breck D.W., 1984. *Ion Exchange Reactions in Zeolites. Chapter 7 of Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry, and Use* Robert E. Krieger Publishing, Malabar, FL TIC: 245213. 6. Уендладт У.У. *Термические методы анализа*. – М.: Мир, 1978. – 526 с. 7. Крупенникова А.Ю. *Природные цеолиты: Библиография*. – Тбилиси: Мецниереба, 1990. – 336 с.