

NDIKIMI I PARAMENTRAVE TË SINTEZËS NË PËRFITIMIN E ZEOLITEVE PREJ HIRIT FLUTURUES SILICOR

*SILVANA GJYLI,¹ ARJAN KORPA,¹ CLAUDIA BELVISO,² TOMMASO
TABANELLI,³ FABRIZIO CAVANI.³

¹Universiteti i Tiranës, Fakulteti i Shkencave të Natyrës, Departamenti i Kimisë
Industriale

²Instituti i Metodologjisë për Analizën e Mjedisit - IMAA-CNR, Tito Scalo (PZ),
85050 Itali

³Universiteti i Bolonjës "Alma Mater Studiorum", 40136 Itali, Departamenti i
Kimisë Industriale "Toso Montanari"

e-mail: vanagjyli@yahoo.com

Përmbledhje

Në këtë studim do të diskutojmë rezultatet eksperimentale të përdorimit të hirit fluturues për sintezën e zeoliteve. Hiri fluturues është një produkt i termocentraleve, pjesërisht i predispozuar në landfill për aq kohë sa nuk gjen ndonjë aplikim tjetër. Në të kaluarën, hiri fluturues çlirohej përgjithësisht në atmosferë, por standardet e kontrollit të ndotjes së ajrit tani kërkojnë që ai të kapet përpara lëshimit duke përdorur pajisjet e kontrollit të ndotjes. Hiri fluturues përbëhet nga minerale të veçanta, kuarc, mullite, hematite dhe magnetite sipas varësisë, grimca të qymyrit të padjegura dhe një fazë mbizotëruese aluminosilikate amorfe. Transformimi i kësaj mbetje të ngurtë në materiale të dobishme sikurse janë zeolitët me mundësi aplikimi të gjërë është e mundur. Sinteza e zeoliteve përmirësohet dukshëm me përdorimin e metodës së bashkimit me NaOH në 550 °C, e ndjekur nga trajtimi hidrotermal duke rritur mundësinë e prodhimit me rendiment të lartë të zeoliteve. Në eksperimentet e kryera u analizua ndikimi i një sërë parametrash në korrelacion me materialin e prodhuar zeolitik. Megjithatë, temperatura, koha e reagimit, lloji i ujit të përdorur (ujë i distiluar ose ujë deti) si dhe para-trajtimi me acid në fazën e sintezës së zeoliteve konsiderohen gjithashtu variabla të rëndësishëm për të përfituar zeolite me kristalitet të lartë. Instrumente të ndryshëm janë përdorur për të karakterizuar hirin fluturues dhe zeolitët produkt, të tilla si spektrometër fluoreshent me rreze X (XRF), analizë difraksioni me rreze X (XRD), mikroskop me skanim elektronik (SEM), metodën Brunauer-Emmett-Teller (BET) spektrometër infra kuq me transformim Fourier (FTIR).

Fjalëkyçe: Sintezë, hi fluturues, zeolite, trajtim hidrotermal.

Abstract

In this study we will discuss experimental results of the utilization of fly ash for synthesis of Zeolite. Fly ash is a product of thermal power plants partly disposed in landfills since it finds no other application. In the past, fly ash was generally released into the atmosphere, but air pollution control standards now require that it be captured prior to release by fitting pollution control equipment. Fly ash is composed of particular minerals quartz, mullite, subordinately hematite and magnetite, unburned coal particles and a prevalent phase of amorphous aluminosilicate. The transformation of this solid waste into useful material like

zeolite with high application possibilities is possible. Synthesis of zeolites with the use of fusion method with NaOH at 550 °C followed by hydrothermal treatment enables the possibility of receiving materials of high yield of zeolites. In the performed experiments the influence of a series of parameters was examined in correlation to receive zeolitic material. However, temperature, reaction time, type of water used (distilled water or seawater), and action of acid pre - treatment in the stage of the synthesis zeolite are also considered important variables to obtain highly crystalline zeolite. Different instruments were used to characterize the properties of fly ash and zeolite product as X- ray fluorescence spectrometry (XRF), X-ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Brunauer-Emmett-Teller method (BET) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

Key words: Synthesis, fly ash, zeolite, hydrothermal treatment.

Hyrje

Çdo vit, industria e qymyrit në mbarë botën prodhon miliona tonelata të nënprodukteve. Megjithatë, vetëm sasira të vogla të këtyre materialeve përdoren me sukses, pjesa tjetër hidhen në landfill si mbeturina të ngurta. Për më tepër, sasia e materialit të hedhur pritet të rritet në mënyrë dramatike në të ardhmen. Hiri fluturues është një nënprodukt i djegies së qymyrit në procesin e gjenerimit të energjisë. Sasia e këtij produkti industrial vlerësohet me rreth 800 Mt në vit si dhe me tendencë për t'u rritur çdo vit. Menaxhimi i hirit fluturues është pra një çështje ekonomike dhe mjedisore. Hiri fluturues përdoret përgjithësisht si një aditiv për prodhimin e betonit Korpa *et al.* (2013), ai mundet gjithashtu të përdoret edhe në industrinë e çimentos. Përbërësit kryesorë të hirit fluturues janë silici dhe alumini, të cilat ofrojnë potencialin e konvertimit në zeolite Hollman *et.al.* (1999). Dy metodat më të zakonshme në dispozicion për këtë konvertim janë metodat hidrotermale dhe metoda me fuzionim. Për metodën e fuzionimit, temperatura është raportuar të ketë ndikim të madh në cilësinë dhe rendimentin e produktit final, një gamë e përshtatshme e temperaturës për këtë sintezë është 500-550 °C (Belviso *et al.*, 2009, 2010; Panitchakarn *et al.*, 2014; Gjyli *et al.*, 2017). Shtimi i promotorëve të reaksionit, të tilla si hidroksid natriumi (NaOH) rritin aktivitetin e reagimit në formimin e zeolitëve dhe përmisojnë vetitë e adsorbimit duke rritur zonën e sipërfaqes specifike të zeolitëve të sintetizuar Querol *et al.* (2002). Shpesh zeolitët kanë grupe funksionale të ngarkuara negativisht në sipërfaqe, duke ofruar aplikime të mundshme adsorbuese sidomos për kapjen e metaleve kationike. Në këtë punim, janë sintetizuar zeolitite nga një mostër hiri fluturues. Në sintezën e zeoliteve ndikojnë faktorë të tillë si raporti silicë (Si) alumini (Al) të lëndës së parë, raporti i NaOH me hirin fluturues, temperatura e fuzionimit, temperatura dhe koha e kristalizimit, lloji i ujit të përdorur (ujë i distiluar apo ujë deti) si dhe shtesat e NaAlO₂.

Materieli dhe metodat

Eksperimentet u kryen duke përdorur një mostër të hirit fluturues të marrë nga kompania BauMineral GmbH në Gjermani. Karakterizimi kimik për përbërësit kryesorë kimikë dhe elementët gjurmë janë kryer me spektrometër

fluoreshent me rreze X (XRF) (modeli PANalytical AXIOS Spectrometer). Karakterizimet mineralogjike të hirit fluturues dhe produkteve zeolite u kryen me difraksion me rreze X (XRD) (modeli Rigaku RINT-2200) duke përdorur rrezatimin Cu-K α , 2 θ . Imazhet morfologjike u kryen duke përdorur mikroskop me skanim elektronik (SEM) (modeli, Zeiss Supra 40). U krye analizë spektroskopike me spektrometër infra kuq me transformim Furier (modeli Alpha Bruker në rangun 400-4000 cm⁻¹) për hirin dhe zeolitet e sintetizuara. Sipërfaqja specifike e mostrave të zeolitit u përcaktua me teknikën e adsorbim-desorbimit të N₂ duke përdorur Brunauer-Emmett-Teller (BET), (modeli Carlo Erba Sorpty 1750).

Procedura e sintezës së zeoliteve

Hiri fluturues u trajtua fillimisht me acid klorhidrik, me përqëndrim 20% m/m me raport 15 ml acid/g hi fluturues Panitchakarn *et al.* (2014). Tretësira u vendos në përzierës magnetik me 300 rpm në 80 °C për 2 orë. Pas kësaj, tretësira u filtrua dhe u shpëla në mënyrë të përsëritur me ujë të distiluar deri në pH neutral dhe pastaj u tha në termostat për 12 orë në temperaturën 90 °C.

Sinteza e zeoliteve u krye duke zbatuar metodën e zhvilluar nga (Ruen-ngam *et al.* 2009) bazuar në metodën me fuzionim pasuar nga metoda hidrotermale. Hiri fluturues i para-trajtuar me acid u përzie me NaOH në raportin NaOH/hi fluturues 0.75 dhe 1.25. U bënë shtesa të NaAlO₂ për të ndryshuar raportin Si/Al. Përzierja u blua me mulli mekanik dhe u vendos në furrën mufël në temperaturën 550 °C për 1 orë.

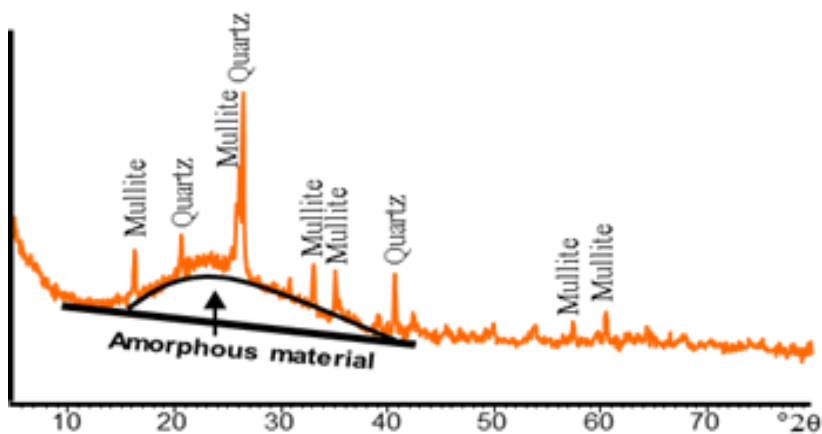


Figura 1. Modeli me XRD i hirit fluturues.

Produkti, pas ftohjes në temperaturë mjedisi, u blua dhe u hodh në një shishe 400 ml me tapë, duke shtuar ujë deti ose ujë të distiluar në raportin 1:5. Kristalizimi u krye në gjendje statike (pa përzierje) në temperaturën 40, 60 dhe 90 °C për 1-72 orë. Produktet e sintetizuara u filtruan dhe u shpëlanë disa herë me ujë të distiluar deri në pH 10-11 dhe u vendosën në termostat për 12 orë në temperaturën 80 °C.

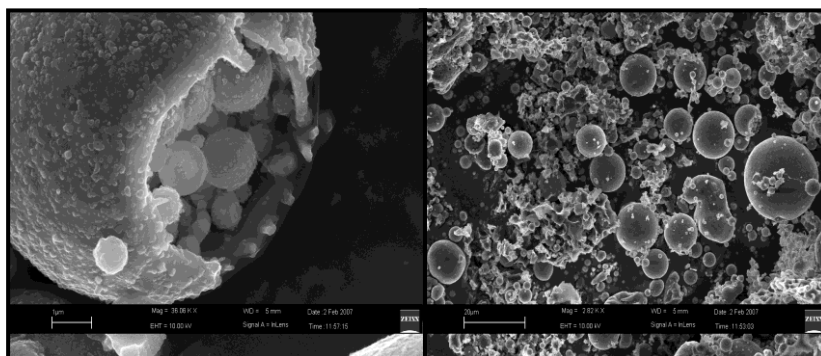


Figura 2. Imazhe të hirit fluturues me mikroskop me skanim elektronik (SEM).

Rezultatet dhe diskutimi

Në këtë punë u sintetizuan zeolite nga hiri fluturues përmes fuzionit dhe trajtimit hidrotermal. Zeolitet e përgatitura u karakterizuan në varësi të kushteve të sintezës. Kampioni i hirit fluturues i analizuar me XRD (Figura 1) tregon se faza kristaline është e përbërë nga mullite dhe kuarc. Megjithatë, pjesa më e madhe e hirit fluturues karakterizohet nga materiale amorfe (rreth 80%) e cila përfaqëson burimin kryesor të Si dhe Al për këtë lëndë të parë.

Vëzhgimi me mikroskop me skanim elektronik (SEM) (Figura. 2) tregon morfologjinë tipike të hirit fluturues të karakterizuar nga grimca sferike.

Përbërja kimike e hirit fluturues është testuar me spektrofotometër fluoreshent me rreze X (XRF). Ky analizim tregoi që përbërësit dominues janë: SiO₂ 50.96, Al₂O₃ 27.45, Fe₂O₃ 7.02, dhe komponentët gjurmë janë: MgO 1.28, CaO 4.22, Na₂O 0.92, K₂O 3.34, TiO₂ 1.74, P₂O₅ 0.77. Raporti në përqindje i SiO₂/Al₂O₃ të hirit fluturues është 1.86, dhe shumica e oksideve kryesore tregon që hiri fluturues i testuar është një hi fluturues i klasës F (alumino-silikat) sipas ASTM C618-08. Metoda e propozuar në reaksionin e hirit fluturues me NaOH prodhoi një material zeolitik që është kryesisht zeolite X dhe zeolite A (shih modelet e difraksionit me rreze X, (Figura. 3). Faza kristaline karakterizohet nga piket që tregohen në difraktogramat. Zeolite X u sintetizuan në raportin SiO₂/Al₂O₃ 1.86 dhe zeolitet A në raportin SiO₂/Al₂O₃ 1.0 i modifikuar me shtesa të NaAlO₂. Metoda kryesore e identifikimit të fazës zeolitike ishte analiza XRD. Faza e zeolitit X u identifikua në bazë të një grupi karakteristikash për reflektimet e tyre ($d = 14.47, 3.81, 5.73, 8.85, 4.42, 7.54, 4.81, 3.94$).

Paratrajtim i hirit fluturues me 20% m/m me acid klorhidrik (HCl) në raportin 25 ml acid/g hi fluturues ndikoi dukshëm në largimin e shumicës së papastërtive të tilla si (Fe₂O₃, CaO, dhe papastërti të tjera). Këto rezultate pajtohen me atë të Shivpuri *et al.* (2012) i cili raportoi largimin e metaleve të rënda në kushte acide. Për më tepër, zona e sipërfaqes specifike (BET) të

hiri fluturues u rrit nga 1.5 në 29 m²/g dhe raporti SiO₂/Al₂O₃ ndryshoi nga 1.86 në 2.55. Ndërkohë zeolitet e sintetizuar nga hiri fluturues të trajtuar paraprakisht me HCl rezultuan me nivele më të larta të pastërtisë (87% e Na₂O, SiO₂ dhe Al₂O₃), dhe me sipërfaqe specifike prej 412 m²/g, madhësi të poreve 4.86 Å, dhe vëllim të poreve 0.13 cm³/g. Kristalizimi është procesi që formon strukturën kristaline të zeoliteve dhe kjo ndodh më shpejt në temperatura më të larta inkubimi.

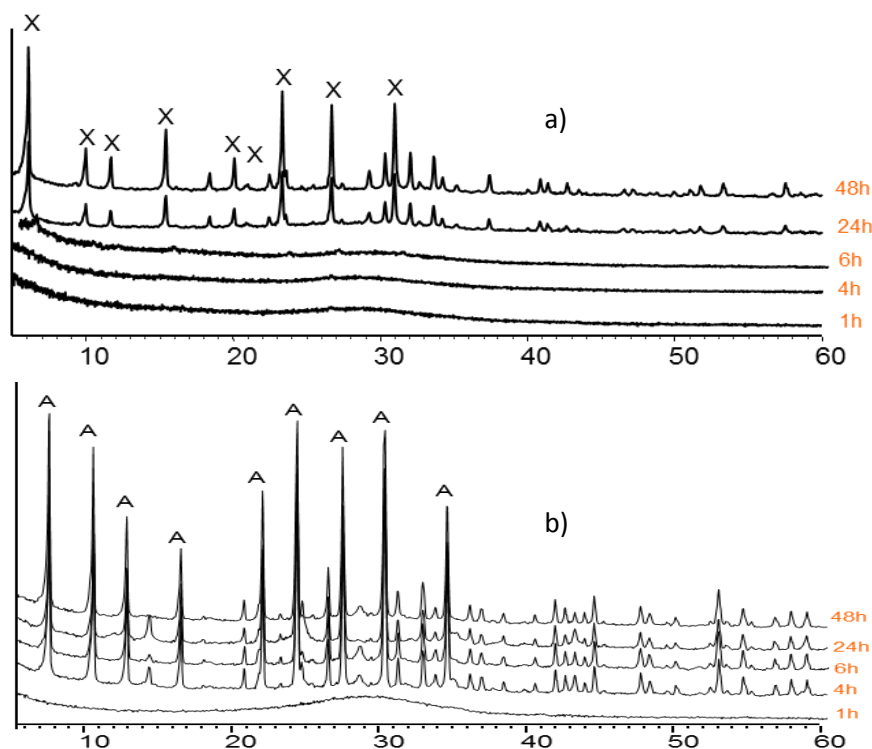


Figura 3. Modele me XRD të zeoliteve të sintetizuar: a) kur përdorim shtesë të NaAlO₂, b) kur nuk përdorim shtesë të NaAlO₂ (X – zeolite X, A – zeolite A).

Kjo u pasqyrua në rezultatet ku përqindja e zeoliteve X u rrit linearisht në rangun e temperaturës së kristalizimit nga 60 në 90 °C. Megjithatë, në temperaturat mbi 90 °C u pa një rënie drastike në përqindjen e zeoliteve X, dhe formimi i sodaliteve. Për më tepër, zona e sipërfaqes specifike u rrit nga 42 në 323 m²/g me një rritje të temperaturës së kristalizimit nga 60 në 90 °C, dhe pastaj ra në 172 m²/g në 120 °C. Shtimi i NaAlO₂ si një burim i Al sjell sintetizimin e zeoliteve A me pastërti të lartë, ndërkohë kur nuk shtojmë NaAlO₂ kemi sintetizimin e zeoliteve tipi A (Figura 3). Zeolitet A kanë përmbajtje më të madhe të aluminit në krahasim me zeolitet X, kjo bën që zeolitet A të kenë një natyrë më bazike meqenëse baziciteti rritet me rritjen e përmbajtjes së aluminit. Sinteza e zeoliteve kryhet zakonisht nën kushte bazike të forta. Në parim, një përqëndrim i lartë i NaOH çon në tretshmëri të lartë të silicës dhe aluminit. Sa më i madh të jetë përqëndrimi i reagentëve në

tretësirë, aq më e shpejtë është norma e rritjes së kristaleve. Kationet e natriumit ndikojnë gjithashtu në zeolitizimin e hirit fluturues sepse ato janë në gjendje të stabilizojnë nën-njësitë e strukturës zeolite. Figura 5 tregon imazhet SEM të zeoliteve të sintetizuara në këtë punë të cilat konfirmojnë formimin e zeolitit X dhe A me struktura në formë kubike. Vihet re që paratrajtimi me acid ndikon dukshëm në shfaqjen e kristaleve të zeoliteve mbas vetëm dy orësh inkubim (Figura 4). Ndërkohë, mos tratimi me acid klorhidrik sjell shfaqjen e kristaleve të zeoliteve mbas një kohë më të gjatë inkubimi.

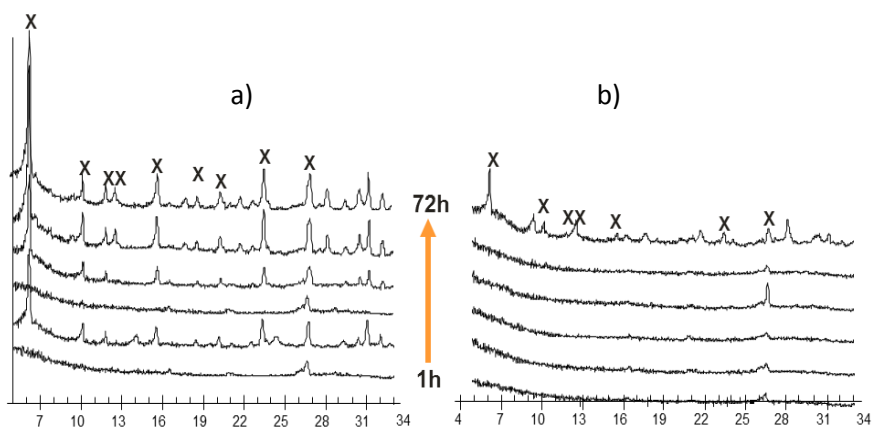


Figura 4. Modele me XRD të zeoliteve të sintetizuara a) kur bëjmë paratratim me acid klorhidrik të hirit fluturues b) kur nuk bëjmë paratratim me acid klorhidrik të hirit fluturues.

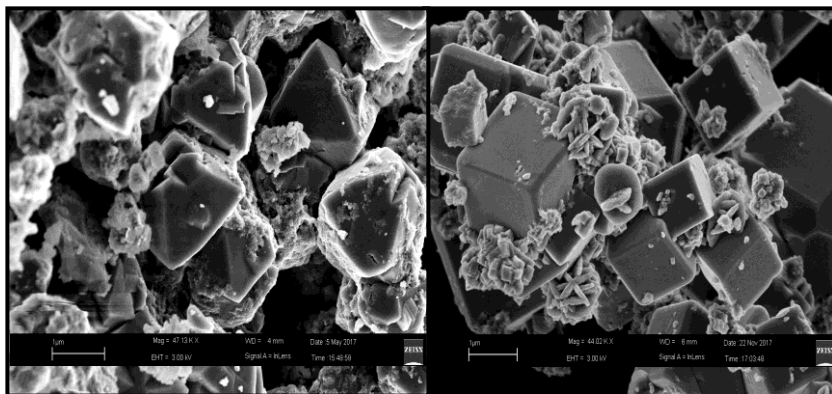


Figura 5. Imazhe të Zeoliteve X dhe A me mikroskop me skanim elektronik (SEM).

Të dhënat tona tregojnë gjithashtu që sinteza e zeoliteve nga fuzionimi i hirit fluturues në 550 °C duke përdorur ujë deti përmisohet dukshëm edhe në temperatura të ulëta krahasuar me rezultatet e marra kur përdorim ujë të distiluar për temperatura të njëjta.

Konkluzione

Shndërrimi i hirit fluturues në zeolite mund të kontribuojë për rritjen e shfrytëzimit të mbetjeve në një nivel të lartë aplikimesh. Transformimi i hirit fluturues në produktet zeolitike zvogëlon sasinë e tij për t'u depozituar në landfill. Hiri fluturues mund të përdoret si lëndë e parë shumë ekonomike për sintezën e zeoliteve. Trajtimi me HCl dhe ujë i detit përmirësojnë sintezën e zeoliteve duke kontribuar kështu në zhvillimin e një procesi me kosto efektive.

Falënderime

Ky studim u financua nga Erasmus Mundus SUNBEAM Scholarship Programme (Grant No. SUNB1500545). Falënderojmë gjithashtu kompaninë BauMineral GmbH për bashkëpunimin për mbledhjen e hirit fluturues për këtë studim.

Literatura

ASTM C618-08 Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. ASTM International. Retrieved 2008-09-18

Belviso C., Cavalcante F., & Fiore S. (2010): Synthesis of zeolite from Italian coal fly ash: differences in crystallization temperature using seawater instead of distilled water. *Waste Management* 30, 839–847

Belviso C., Cavalcante F., Lettino A., Fiore S. (2009): Zeolite Synthesis from Fused Coal Fly Ash at Low Temperature Using Seawater for Crystallization. *Coal combustion and gasification products*. ISSN 1946-0198

Gjyli S., Korpa A., Cavani F., Belviso C., (2017): Effect of Acid pre-treatment on Zeolite Synthesis from Fly Ash: Preliminary Data. *Proscience, Conference Proceedings of ScientEvents*. ISSN 2283-5954 13-18. DOI:10.14644/amamicam.2017.003

Hollman G.G., Steenbruggen, G., Janssen Jurkovicova M.A. (1999): Two-Step Process for the Synthesis of Zeolites from Coal Fly Ash; *Fuel*. 78, 1225-1230

Korpa A., Kota T., Spahiu E., Trettin R., (2013): An innovative approach for producing high volume fly ash blended cements that meet European standard requirements by employing a silicious coal fly ash exhibiting unusually high water demand and other peculiar properties. *Zašt. Mater* 54, 334–340

Panitchakarn P., Laosiripojana N., Viriya-umpikul N., Pavasant P. (2014): Synthesis of high-purity Na-A and Na-X from coal fly ash. *J Air Waste Manag Assoc*, 64(5):586-96

Querol X., Moreno N., Umana J.C., Alastuey A., Hernandez E., Lopez-Soler A., Plana F. (2002): Synthesis of Zeolite from Coal Fly Ash: an Overview; *Int. J. Coal Geol.*, 50, 412-423

Ruen-ngam, D., D. Rungsuk, R. Apiratikul, and P. Pavasant. 2009. Zeolite formation from coal fly ash and its adsorption potential. *J. Air Waste Manage. Assoc* 59, 1140–1147. doi:10.3155/1047-3289.59.10.1140

Shigemoto N., Hayashi H. (1993): Selective Formation of Na-X Zeolite from Coal Fly Ash by Fusion with Sodium Hydroxide prior to Hydrothermal Reaction; *J. Mat. Sci.*, 28, 4781-4786

Shivpuri K.K., B. Lokeshappa D.A. Kulkarni, and A.K. Dikshit. (2011): Metal leaching potential in coal fly ash. *Am. J. Environ. Eng.* 1: 21–27