



## SOLUBILITY OF Ca, Mg AND Fe FROM FLY ASH IN HCl SOLUTIONS

R. GÖREN \* & E. ASLANKAYA \*\* & Y. AVŞAR\*\*

\* DPU, Mühendislik Fakültesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, Türkiye.

\*\* YTU, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Türkiye.

### ABSTRACT

A study on the solubility of Ca, Mg, and Fe from fly ash, a by-product of lignitic coal combustion in thermal power station from Seyitömer (Kutahya/Turkey), was performed using HCl acid with its several concentration varied in a range of 0.1-2 N. The X-ray diffraction analysis shows that the ash was found to be essentially amorphous phase and a significant amount of crystalline quartz, the individual and their complex oxides of Si, Al, Fe, Ca and Mg atom are also present low or uncertainty for detection by X-ray diffraction. The Solubility studies were performed on three different forms of the ash that HK, KK1 and KK2 forms are as-received (untreated), heat treated at 650°C and 950°C for 2h, respectively. In the case of KK1, the maximum solubility levels were achieved with 2N HCl for 2h. The maximum solubilities in weight % were ~75, 93 and 50 for CaO, MgO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectively.

**Keywords:** Fly Ash, Solubility.

## HİDROLİK ASİT ÇÖZELTİLERİ İLE UÇUCU KÜLDEN Ca, Mg VE Fe ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ

### ÖZET

Bu çalışma, Seyitömer (Kutahya) linyitik kömür yanma yan ürünü uçucu külden Ca, Mg ve Fe iyonlarının, konsantrasyonu 0,1-2N aralığında değişen HCl çözeltilerinde çözünürlük miktarının analizini içermektedir. XRD analizlerine göre uçucu kül, belirgin amorf ve kristalin kuvars fazlarının yanında, Fe, Al, Si, Ca, Mg metallerin bireysel ve kompleks oksit bileşiklerine ait fazlar içermektedir. Çözünürlük çalışmaları, uçucu külün ısıtılmamış ve ısıtılmış üç farklı örneğinde gerçekleştirilmiştir. Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> ve Fe<sup>3+</sup> in CaO, MgO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> şeklindeki oksitleri cinsinden en yüksek çözünürlük değerleri 650°C'ta 2 saat ısıtılmış kül örneğin 2N HCl çözeltisinde 6 saat liçi ile elde edilmiştir. En yüksek çözünürlük sonucuna göre, uçucu kül kompozisyonundan CaO, MgO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sırasıyla ve ağırlıkça yüzde olarak ~%75, 93 ve 50 miktarında azalmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Uçucu Kül, Çözünürlük.

## 1. GİRİŞ

Türkiye’de elektrik üretiminin önemli bir kısmı termik santrallerden karşılanmaktadır. Termik santrallerden enerji üretimi sırasında büyük hacimlerde uçucu kül atıkları oluşmaktadır. Yıllık uçucu kül atıkların çok az bir kısmı çimento ve tuğla gibi endüstrilerde değerlendirilebilmekte, kalanı doğrudan atık alanlar oluşturmaktadır (Bayat, 1998). Üretilenden daha az değerlendirildiğinden, atık alanları veya atık küller hala artan oranda ciddi çevresel bir sorun olarak devam etmektedir. Atıklar, büyük miktarlarda dioksinler ve ağır metaller gibi zehirleyiciler içermektedir. Bu yüzden, özellikle seramik, kimya ve çevre bilimcilerinin yanında politika üreticiler için de ilgi çekici olmaktadır.

Santraller arası uçucu küllerin  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kompozisyonları farklı olmakla beraber, bu iki bileşimin ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) toplam içeriği ağırlıkça %70’ten fazladır. Bu nedenle uçucu küller aluminosilikat esaslı ürünler için ucuz kaynak malzemedir. Son zamanlarda, uçucu küllerin yüksek katma değerli ürünlere dönüştürülmesine yönelik artan çalışmalar bulunmaktadır. Yayınlanmış pek çok çalışmalar arasında; uçucu külden cam seramik üretimi (He, 2005; Cheng, 2002), porselenin özelliklerine etkisi (Kumar, 2001), uçucu köpük camlarla hidrojen florür absorpsiyonu (Petrovskaya, 2001), soda-kireç camı ile karıştırılarak cam seramik üretimi (Francis, 2002) ve mullit üretiminde uçucu kül katkıları (Jungh, 2001) gibi bazı konular yer almaktadır.

Uçucu küllerden metallerin geri kazanımı ile ilgili liç çalışmalarında genelde sülfürik asit tercih edilmektedir. Bununla beraber, HCl asit ile karşılaştırıldığında, sonraki geri kazanım süreçleri için daha az uygundur. Sülfürik asitle liç sırasında oluşan  $\text{CaSO}_4$  gibi kül yüzeyine çökelebilen kaplamaların, liç süreçlerini kendiliğinden engelleyici mekanizmalar içerdiği vurgulanmaktadır (Seidel ve Zimmels, 1998).

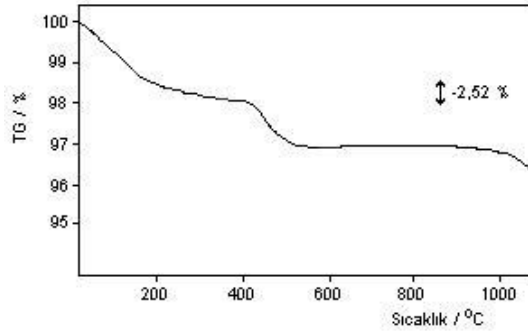
Uçucu küllerden doğrudan asit liçi süreci ile Al, Fe gibi metallerin geri kazanımı ile ilgili önemli çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalar arasında, Querol ve arkadaşlarının (1984), Khanara ve arkadaşlarının (1998), Seidal ve arkadaşlarının (1998), Seidel ve Zimmels (1998) ve Steenari ve arkadaşlarının (1999) kendi özel küllerini asit çözeltilerinde belirli iyonların çözünebilirlik çalışmaları bulunmaktadır.

## 2. MATERYAL METOT

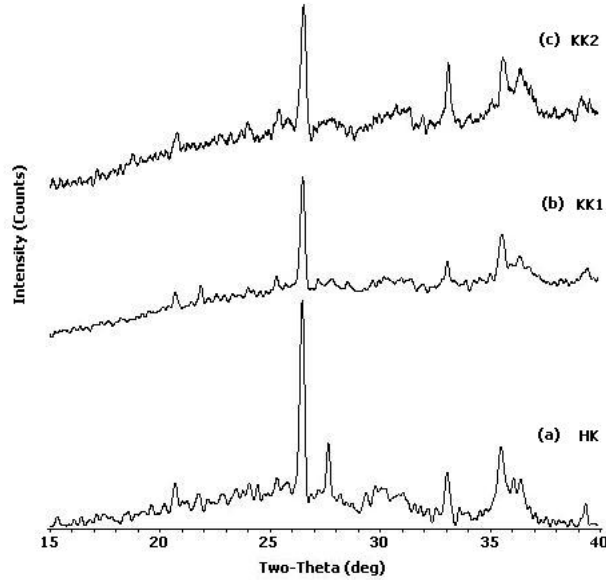
Çalışmada kullanılan uçucu kül, Kütahya Seyitömer termik santralinden temin edilmiştir. Tesisten alınan kül alumina bilyalar kullanılarak 2 saat saf su içinde öğütülmüş, çözünürlük süreci için uygun ince parçacık boyutlu ürünler elde edilmiştir. Öğütmenin ardından  $105^\circ\text{C}$ ’ta kurutulan küller  $<75 \mu\text{m}$  olacak şekilde elenmiştir. XRF ile saptanan kimyasal kompozisyona göre ağırlıkça %3,95 kızdırma kaybı içeren kül, % 53,97  $\text{SiO}_2$ , 20,10  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 6,45  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 5,36  $\text{MgO}$ , 5,25  $\text{CaO}$ , 0,79  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,91  $\text{K}_2\text{O}$ , 0,93  $\text{TiO}_2$  ve 1,68  $\text{SO}_3$ ’den oluşmaktadır.

Külün ısıl davranışı için Diferansiyel Termal Analiz cihazı (TG/DTA; Linseis, Thermowaage L81) kullanılmıştır. Bu amaçla kül  $1100^\circ\text{C}$ ’a kadar normal atmosfer ve  $10^\circ\text{C}/\text{dak}$  ısıtma hızı koşullarında ısıl olarak işlenmiştir (Şekil 1). TGA analizine göre ağırlık kaybının yaklaşık %75’i  $550^\circ\text{C}$  civarında meydana gelmiştir. Mineralojik analiz X-ışınları Difraksiyonları (XRD; Rigaku Miniflex)  $\text{CuK}\alpha$  radyasyonu kullanılarak  $2\theta=10-40^\circ$

aralığında  $2\theta=2^\circ/\text{dak}$ . ganyonometre hızı ile gerçekleştirilmiştir. Küllerin XRD paternleri Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2 a ve b'den de görüleceği gibi, HK ve KK1 külleri birbirlerine benzemektedirler ve amorf fazın yanında önemli miktarlarda kuvars (PDF # 46-1045), hematit (PDF # 33-0664), mullit (PDF # 15-0776), manyetit (PDF # 19-0629), biyotit (PDF # 46-1440), augit (PDF # 41-1483) ve yanmamış karbon carbon (PDF # 50-0927) gibi fazlar içermektedir. Şekil 2c'de ise, fayalit (PDF # 31-0633), ferrosilit (PDF # 31-0634), forsterit (PDF # 34-0189), kalsiyum alüminyum silikat (PDF # 34-1417), kordiyerit (PDF # 09-0472), ringwoodit (PDF # 21-1258), hersinit (PDF # 34-0192), spinel (PDF # 21-1252) gibi Fe, Al, Si, Ca, Mg metallerin bireysel ve kompleks oksitlerine ait kristallerin varlığı tahmin edilmiştir.



Şekil 1. Uçucu külün sıcaklık – ağırlık kaybı değişimi



Şekil 2. Isıl işlenmemiş ve işlenmiş küllerin XRD paternleri

Çalışmada, ısıtılmamış kül HK, 650°C'ta 2 saat ısıtılmış kül KK1 ve 950°C'ta 2 saat ısıtılmış kül KK2 şeklinde simgelenmiştir. Uçucu küllerden her bir çalışma için 4 g örnekler tartılarak, bir cam kapta deiyonize suda karıştırılmıştır. Sulu karışıma çeşitli konsantrasyonlarda analitik kalitede HCl asit (37%, Merck) ilave edilerek çözünürlük işlemi yapılmıştır. Her bir çalışma için ~25°C ve 1 atm şartları, katı/sıvı oranı 1/25 ve karıştırma hızı 750 devir/dakika uygulanmıştır. Çözeltideki çözünen iyonların miktarı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometri (AAS; Unicam 929) cihazı ile saptanmıştır.

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Küllerden çözünen iyonların ağırlıkça % miktarları Tablo 1'de ve Şekil 3, 4 ve 5'te verilmiştir. Tablo 1'deki değerler, liç öncesi küllerdeki MgO, CaO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün ağırlıkça miktarı ile çözeltide çözülmüş metal iyonların oksitleri arasındaki farklardan hareketle hesaplanmıştır.

**Tablo 1:** Küllerden çözünen MgO, CaO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün ağırlıkça % miktarları

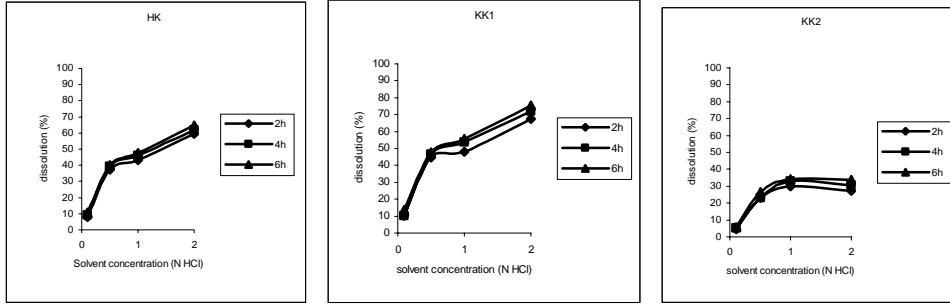
	Liç, Saat	CaO			MgO			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
		HK	KK1	KK2	HK	KK1	KK2	HK	KK1	KK2
0.1 N HCl	2	7,8	10,3	4,6	10,5	10,7	5,6	6,6	7,9	0,4
	4	9,1	10,3	5,3	10,7	11,3	5,6	6,6	8,7	0,5
	6	10,7	13,6	5,8	11,2	14,3	5,7	9,3	9,0	0,8
0.5 N HCl	2	37,3	44,7	23,2	70,9	74,8	34,1	26,6	26,8	2,2
	4	39,1	46,7	23,2	74,7	78,5	34,4	28,0	28,3	2,3
	6	40,2	47,8	26,4	78,4	80,3	38,6	28,8	28,8	2,8
1 N HCl	2	43,4	48,1	29,8	81,1	88,7	39,2	30,9	28,5	2,9
	4	45,9	53,6	33,0	84,9	88,8	40,4	33,8	33,8	3,0
	6	47,6	55,8	34,2	91,1	92,8	43,5	36,1	37,1	3,0
2 N HCl	2	59,6	67,6	27,4	85,7	91,2	39,2	38,7	40,8	3,0
	4	62,1	71,8	30,8	92,6	92,1	42,6	44,5	44,6	3,2
	6	64,8	75,2	33,6	92,6	93,0	45,3	50,3	50,4	3,6

Küllerdeki metallerin çözünebilirlikleri, Tablo 1'den de görüleceği gibi, liç zamanından çok çözücü ortamın konsantrasyonuna oldukça bağlıdır. 0,5N HCl çözeltisinde metallerin çözünme yüzdesi, 0,1N HCl çözeltisindeki çözünürlükten çok daha fazla, fakat 1N HCl ile karşılaştırıldığında daha azdır. Zamanının çözünürlük üzerindeki etkisi neredeyse ihmal edilebilir miktarlardadır. En yüksek çözünürlük KK1 kül örneklerinde elde edilmiştir. HK örneğin XRD paternlerine göre, kül bir miktar sülfat, yanmamış karbon ve OH<sup>-</sup> gibi içeriklere sahiptir. KK1 küllerindeki yüksek çözünürlük muhtemelen yüksek sıcaklık reaksiyonları uçucu bileşenlerin kompozisyonundan uzaklaşmasının bir sonucu olarak, çözücü ortam ile reaksiyona girebilecek yeni yüzeylerin açığa çıkması ile açıklanabilir.

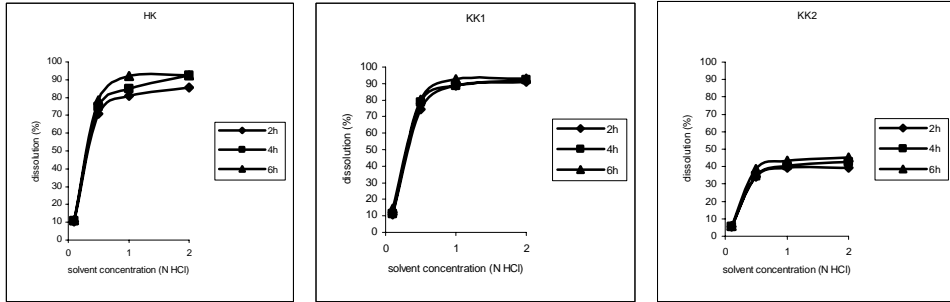
KK2 örneğinden elde edilen çözünürlük değerleri, HK ve KK1 ile karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. Çözünürlük değerinin 950°C'ta ısıtılan örnekte düşük olması büyük olasılıkla, yüksek sıcaklıklarda ısıtılan/kalsine edilen külde oluşan ve HCl çözeltisinde çözünmeyen Ca-, Mg-, Fe- aluminosilikatlar gibi oksit komplekslerinden kaynaklanmaktadır. Örneklerin çözünürlük sonuçları ele alındığında, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün çözünme yüzdesi MgO ve CaO'ye göre daha düşüktür. Seyreltik HCl çözeltilerinde, manyetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

hematite ( $Fe_2O_3$ ) göre daha yüksek çözünürlüğe sahiptir. Dolayısıyla,  $950^{\circ}C$ 'ta 2 saat kalsine edilen külden, rutil gibi bileşenlerin ve/veya yanmamış karbonun bu sıcaklıklarda yanması sonucu oluşan reaksiyonlar nedeniyle hematitin manyetite dönüşmesi çözünürlüğü düşüren faktörlerden biri olarak değerlendirilebilir.

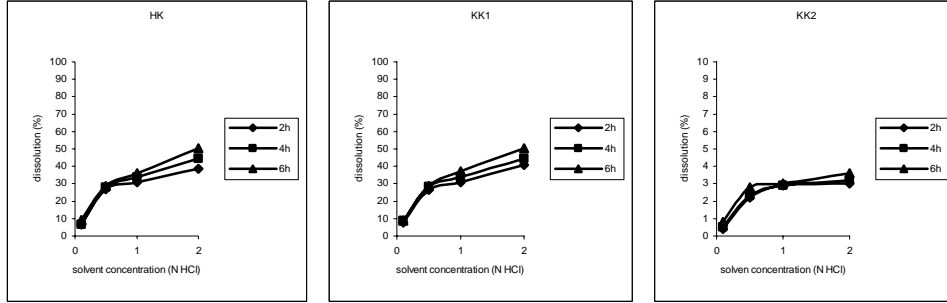
Çözünürlük çalışmalarına ilişkin elde edilen sonuçlara göre, (Tablo 1, Şekil 3, 4 ve 5), ısıtılmış edilmiş uçucu küllerin (KK1) çözünürlük değerleri Seidel tarafından önerilen  $C = a \ln t + b$  eşitliğine uymaktadır. Bağtıda C; çözelti içindeki Ca, Mg ve Fe içerikleri, t ise; liç süreci için geçen zamandır. Çözeltiden elde edilen metallerin oksitleri cinsinden çözünürlük değerleri uçucu küllerin tüm örnekleri için CaO ve MgO için tamamen,  $Fe_2O_3$  için büyük oranda eşitlikle uyumludur.



Şekil 3. CaO'in çözünme yüzdesi



Şekil 4. MgO'in çözünme yüzdesi



Şekil 5. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün çözünme yüzdesi

#### KAYNAKLAR

- [1] Bayat, O. 1998. Characterisation of Turkish fly ash. Fuel. Vol.77. No. 9/10. 1059-1066.
- [2] He, Y., Cheng, W. and Cai, H., 2005. Characterization of  $\alpha$ -cordierite glass-ceramics from fly ash. Journal of Hazardous Materials. Article in press
- [3] Cheng, T.W., Ueng, T.H., Chen, Y.S. and Chiu, J.P. 2002. Production of glass-ceramic from incinerator fly ash. Ceramics International. 28. 779-783.
- [4] Kumar, S., Singh, K.K. and Ramachandrarao, P. 2001. Effects of fly ash additions on the properties of porcelainised stoneware tiles. Journal of Materials Science. 36, 5917-5922.
- [6] Francis, A.A., Rawlings, R.D. and Boccaccini, A.R. 2002. Glass-ceramics from mixtures of coal ash and soda-lime glass by the petrurgic method. Journal of Materials Science Letters. 21. 975-980.
- [7] Jungh, J.S., Park, H.C. and Stevens, R. 2001. Mullite ceramics derived from coal fly ash. Journal of Materials Science Letters. 20. 1089-1091.
- [8] Seidal, A and Zimmels, Y. 1998. Mechanisms and kinetics of aluminum and iron leaching from coal fly ash by sulfuric acid. Chemical Engineering Science. Vol. 53 No. 22. 3835-3852.
- [9] Querol, X., Umana, J.C., Alastuey, A., Ayora, C. Lopez-Soler., A. and Plana, F. 2001. Extraction of soluble major and trace elements from fly ash in open and closed leaching systems. Fuel. 80. 801-813.
- [10] Khanra, S., Mallick., D., Dutta, S.N. and Chaudhuri, S.K. 1998. Studies on the phase mineralogy and leaching characteristics of coal fly ash. Water, Air, and Soil Pollution. 107. 251-275.
- [11] Steenari, B.-M., Schelander, S and Lindqvist, O. 1999. Chemical and leaching characteristics of ash from combustion of coal, peat and wood in a 12 MW CFB-a comparative study. Fuel. 78. 249-258.