

Σύνθεση ζεολίθου από ιπτάμενη τέφρα του ΑΗΣ Αμυνταίου - Φιλώτα με επίδραση NaOH 0,5M

Θ. ΜΟΥΧΤΑΡΗΣ¹, Α. ΦΙΛΙΠΠΙΔΗΣ¹, Α. ΚΑΣΩΛΗ-ΦΟΥΡΝΑΡΑΚΗ¹, Δ. ΧΑΡΙΣΤΟΣ²

ABSTRACT

Fly ash from the Amynteon-Filotas power plant of the Lignite Center of Ptolemais-Amynteon (L.C.P.-A.) was treated with 0.5M NaOH solutions at room temperature and at 90°C. The duration of the experiments ranged from 95 to 260 hours. The analysis of the solid experimental products by means of XRD showed the synthesis of GIS type zeolite (gobbsinite-NaP1) in the experiments performed at 90°C. The increase of the experimental time had no effect on the zeolite yield. The production of zeolites from greek fly ashes emerges as possible. Such a prospect would give the opportunity of utilizing the greek fly ashes in a wide range of environmental and industrial applications provided that the conversion of fly ash into zeolite would be achieved at a substantial rate.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ιπτάμενη τέφρα του ΑΗΣ Αμυνταίου-Φιλώτα υπέστη κατεργασία με διάλυμα NaOH 0,5M σε θερμοκρασία δωματίου και 90°C. Η διάρκεια των πειραμάτων ήταν από 95 έως 260 ώρες. Η μελέτη με XRD των στερεών προϊόντων της κατεργασίας έδειξε το σχηματισμό ζεολίθου τύπου GIS (gobbsinite-NaP1). Ο ζεόλιθος σχηματίστηκε στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 90°C, αλλά η αύξηση του χρόνου από 95 σε 190 ώρες δεν μετέβαλε το ποσοστό σύνθεσης του ζεολίθου. Η παραγωγή ζεολίθων από ελληνική ιπτάμενη τέφρα προβάλλει ως πιθανή. Κάτι τέτοιο θα άνοιγε την οδό για τη δυνατότητα χρήσης των ελληνικών ιπτάμενων τεφρών σε ευρείας κλίμακας περιβαλλοντικές και βιομηχανικές εφαρμογές, με την προϋπόθεση της επίτευξης της μετατροπής της ιπτάμενης τέφρας σε ζεόλιθο σε σημαντικό ποσοστό.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς (ΑΗΣ) της ΔΕΗ παράγονται ετησίως περίπου 8,5 εκατομ. τόνοι ιπτάμενης τέφρας, εκ των οποίων 6,2 εκατομ. τόνοι περίπου στους ΑΗΣ του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου (ΛΚΠ-Α) και 2,3 εκατομ. τόνοι περίπου στους ΑΗΣ του Λιγνιτικού Κέντρου Μεγαλόπολης (ΛΚΜ). Από την παραγόμενη ιπτάμενη τέφρα των ελληνικών ΑΗΣ, μόνο ένα μικρό

ποσοστό (10-20%) χρησιμοποιείται στην τσιμεντοβιομηχανία και σε κατασκευές. Οι υπόλοιπες ποσότητες αποτίθενται στους χώρους απόθεσης των λιγνιτωρυχείων (ΔΕΗ 1997).

Τα τελευταία χρόνια ερευνήθηκε διεθνώς η δυνατότητα χρησιμοποίησης ιπτάμενης τέφρας για την παραγωγή ζεολίθων (Holler & Wirsching 1985, Mondragon et al. 1990, Shigemoto et al. 1993, Lin & Hsi 1995, Singer & Berkgaut 1995,

ZEOLITE SYNTHESIS FROM FLY ASH OF THE AMYNTAION - FILOTAS POWER PLANT PROMOTED BY NaOH 0.5M

Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ., 540 06 Θεσσαλονίκη.

Τομέας Γενικής και Ανόργανης Χημείας, Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ., 540 06 Θεσσαλονίκη.

Dept. of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, A.U.TH., 540 06 Thessaloniki Greece.

Dept. of General and Inorganic Chemistry, School of Chemistry, A.U.TH., 540 06 Thessaloniki Greece.

Querol et al. 1995a,b, Amrhein et al. 1996, Querol et al. 1997a,b, Steenbruggen & Hollman 1998). Στις περιπτώσεις αυτές επιτεύχθηκε η σύνθεση zeολίθων διαφόρων τύπων από ιπτάμενη τέφρα σημαντικά διαφορετικής χημικής και ορυκτολογικής σύστασης από αυτήν του ΑΗΣ Αμυνταίου-Φιλώτα ιδιαίτερα σε ότι αφορά στο ποσοστό του περιεχόμενου ασβεστίου και στην παρουσία ορυκτολογικών φάσεων όπως ασβεστίτης, ανυδρίτης και ελεύθερο οξείδιο του ασβεστίου (lime).

Ο σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η διερεύνηση της δυνατότητας σύνθεσης zeολίθου από ιπτάμενη τέφρα του ΑΗΣ Αμυνταίου-Φιλώτα λαμβάνοντας υπόψη και τον οικονομικό παράγοντα σε ενδεχόμενη βιομηχανικής κλίμακας παραγωγή. Για το λόγο αυτό τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε χημικά ήπιες συνθήκες, δηλαδή σε θερμοκρασίες έως 90°C και με την επίδραση NaOH 0,5M. Τα πλεονεκτήματα μιας τέτοιας δυνατότητας θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε σημαντικές και πολυάριθμες περιβαλλοντικές και βιομηχανικές εφαρμογές των ελληνικών ιπτάμενων τεφρών, με την προϋπόθεση της επίτευξης της μετατροπής σημαντικού ποσοστού της ιπτάμενης τέφρας σε zeόλιθο.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Ως αρχικό υλικό των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε δείγμα ιπτάμενης τέφρας του ΑΗΣ Αμυνταίου-Φιλώτα.

Για την πειραματική διαδικασία της σύνθεσης zeολίθου ποσότητα 2gr της ιπτάμενης τέφρας τοποθετήθηκε σε κατάλληλη φιάλη, κατόπιν προστέθηκαν 25 ml διαλύματος NaOH 0,5M και το μίγμα υποβλήθηκε σε κατεργασία με συνεχή περιστροφική ανάδευση. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε δύο θερμοκρασίες δηλαδή σε θερμοκρασία δωματίου και στους 90°C. Το πείραμα E1 διήρκεσε 260 ώρες, το E2 95 ώρες και το E3 190 ώρες. Για τα πειράματα E2 και E3 χρησιμοποιήθηκε θερμοστατούμενη διά-

ταξη ρυθμισμένη στους 90±2°C. Μετά την κατεργασία το στερεό προϊόν διαχωρίστηκε με διήθηση σε κωνευτήριο Gooch G4, πλύθηκε ελαφρά με απεσταγμένο νερό και ξηράνθηκε στον αέρα μέχρι σταθερού βάρους.

Η ορυκτολογική σύσταση της αρχικής ιπτάμενης τέφρας και των στερεών προϊόντων των πειραμάτων προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD). Χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο Philips (PW 1820/00), ακτινοβολία CuKα και φίλτρο Ni. Η ταχύτητα σάρωσης ήταν 1,2°/min στο διάστημα 2θ 3-83°. Ο χαρακτηρισμός των ορυκτολογικών φάσεων ως κύριες, δευτερεύουσες και ίχνη έγινε με βάση την ένταση (σε counts/min) συγκεκριμένων ανακλάσεων, την πυκνότητα και το συντελεστή απορρόφησης μάζας (Mass Absorption Coefficient CuKα) των φάσεων που ταυτοποιήθηκαν.

Η χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης (AAS).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Η ιπτάμενη τέφρα που χρησιμοποιήθηκε περιέχει κυρίως CaO, SiO₂ και Al₂O₃, με λόγο Si/Al 2,08 (Πίνακας 1) και αποτελείται ορυκτολογικά από ασβεστίτη, χαλαζία, ανυδρίτη και ελεύθερο CaO (lime) ως κύριες φάσεις, αστρίους και μελιλιθους ως δευτερεύουσες καθώς επίσης και μαρμαρυγίες+αργιλικά ορυκτά σε ίχνη (Πίνακας

Πίνακας 1. Χημική σύσταση του δείγματος ιπτάμενης τέφρας Αμυνταίου-Φιλώτα

SiO ₂ wt%	30,91	Na ₂ O	0,86
TiO ₂	0,26	K ₂ O	1,12
Al ₂ O ₃	13,12	P ₂ O ₅	0,35
Fe ₂ O ₃	5,85	SO ₃	4,03
MnO	0,04	Απώλεια Πύρωσης	8,56
MgO	2,94	Σύνολο	100,20
CaO	32,16	Si/Al	2,08

Πίνακας 2. Ορυκτολογική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας και των στερεών προϊόντων των πειραμάτων, με βάση τη μέθοδο XRD.

	Ιπτάμενη τέφρα (Ως έχει)	Πείραμα E1 RT NaOH 0,5M 260 ώρες	Πείραμα E2 90° C NaOH 0,5M 95 ώρες	Πείραμα E3 90° C NaOH 0,5M 190 ώρες
pH αρχικού διαλύματος		13,50	13,46	13,50
pH διηθήματος		13,38	11,71	11,48
Ασβεστίτης	Κ	Κ	Κ	Κ
Χαλαζίας	Κ	Κ	Κ	Κ
Ανυδρίτης	Κ	-	-	-
Lime (Ελεύθερο CaO)	Κ	-	-	-
Άστριοι	δ	δ	δ	δ
Μελίλιθοι	δ	δ	δ	δ
Ζεόλιθος	-	-	δ	δ
Μαρμαρυγίες+αργ. ορυκτά	ίχνη	ίχνη	-	-

RT: θερμοκρασία δωματίου, Κ: κύρια φάση, δ: δευτερεύουσα φάση, -: δεν ανιχνεύθηκε.

2). Υπάρχει επίσης ένδειξη από τη διακύμανση του υποβάθρου των ακτινογραμμάτων σε χαμηλές τιμές 2θ, συμμετοχής αμόρφου υλικού στην ιπτάμενη τέφρα. Οι ορυκτολογικές και χημικές διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται μεταξύ διαφόρων δημοσιεύσεων για την ιπτάμενη τέφρα του ΑΗΣ Αμυνταίου-Φιλώτα (π.χ. Μπούσιος και Κούκουζας 1997, Φιλιππίδης κ.ά. 1997, Filippidis et al. 1997), μπορούν κυρίως να αποδοθούν στη διαφορετική ποιότητα του καύσιμου υλικού.

Σε κανένα από τα στερεά προϊόντα των πειραμάτων δεν ανιχνεύθηκαν τα ορυκτά ανυδρίτης και lime. Το στερεό προϊόν όλων των πειραμάτων περιέχει ασβεστίτη και χαλαζία ως κύριες φάσεις, ενώ οι άστριοι και οι μελίλιθοι συμμετέχουν ως δευτερεύουσες φάσεις. Οι μαρμαρυγίες+αργιλικά ορυκτά δεν ανιχνεύθηκαν στα πειράματα E2 και E3 (Πίνακας 2).

Ο zeόλιθος δεν ανιχνεύθηκε στο πείραμα E1 που πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ ανιχνεύθηκε στα πειράματα E2 και E3 που πραγματοποιήθηκαν σε 90°C (Πίνακας 2). Ο zeόλιθος ταυτοποιήθηκε ως GIS type (gobbinsite- $\text{Na}_4\text{CaAl}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, NaP1-

$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Ο χαρακτηρισμός των zeολιθικών τύπων έγινε σύμφωνα με τους Meier and Olson (1992). Η ποσότητα του σχηματισθέντος zeολίθου υπολογίστηκε ημιποσοτικά και βρέθηκε να είναι της τάξης του 10-15%. Η σύνθεση gobbinsite από ιπτάμενη τέφρα αναφέρεται για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία. Σύνθεση zeολίθου NaP1 αναφέρεται και από άλλους ερευνητές (Querol et al. 1995a,b, Amrhein et al. 1996, Querol et al. 1997a,b, Steenbruggen & Hollman 1998) ενώ αναφέρεται και σύνθεση παραπλήσιων του NaP1 ή και διαφορετικών τύπων zeολιθών (Holler & Wirsching 1985, Mondragon et al. 1990, Shigemoto et al. 1993, Lin & Hsi 1995, Singer & Berkgaut 1995). Να σημειωθεί ότι απ' όλους τους παραπάνω ερευνητές χρησιμοποιήθηκαν ιπτάμενες τέφρες σημαντικά διαφορετικής χημικής και ορυκτολογικής σύστασης από αυτήν του ΑΗΣ Αμυνταίου-Φιλώτα και γενικότερα των ιπτάμενων τεφρών του ΛΚΠ-Α. Συχνά μάλιστα τα δείγματά τους υπέστησαν κατεργασία κάτω από σημαντικά διαφορετικές συνθήκες, δηλαδή με χρησιμοποίηση διαφορετικών αντιδραστηρίων, υψηλών θερμοκρασιών, με την τήρηση ει-

δικών προϋποθέσεων προανάμιξης ή σύντηξης με άλλα υλικά ή ακόμη σε μία περίπτωση (Querol et. al. 1997a) με χρήση εξειδικευμένων διατάξεων (μικροκύματα).

ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η σύνθεση του zeολίθου (GIS type) διαπιστώθηκε στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στους 90°C. Το ποσοστό παραγωγής του (10-15%) δεν έδειξε να μεταβάλλεται με την αύξηση του πειραματικού χρόνου από 95 σε 190 ώρες. Η απουσία του ανυδρίτη και του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου (lime) στα στερεά προϊόντα των πειραμάτων αποδίδεται στο ότι τα συστατικά αυτά κατά την κατεργασία υφίστανται χημική τροποποίηση.

Αξιοσημείωτο είναι ακόμη ότι στα πειράματα στα οποία είχαμε παραγωγή zeολίθου παρατηρήθηκε σημαντική μείωση του pH μεταξύ του αρχικού διαλύματος και του διηθήματος, ενώ στο πείραμα που δε σχηματίστηκε zeόλιθος το pH παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητο (Πίνακας 2). Η σημαντική αυτή μείωση του pH μπορεί να αποδοθεί κυρίως στις χημικές διαδικασίες σύνθεσης του zeολίθου και στο ρυθμιστικό ρόλο του zeολίθου στο pH διαλυμάτων (Filippidis et al. 1996, Charistos et al. 1997).

Η σύνθεση zeολίθου γενικά επιτυγχάνεται κατά την επίδραση διαλύματος NaOH σε αρχιλοπιριτικά υλικά άμορφα ή κρυσταλλικά (Breck 1974, Catalfamo et al. 1993). Επομένως η παρουσία τέτοιων συστατικών στην ιπτάμενη τέφρα την καθιστά πιθανή κατάλληλη πρώτη ύλη για σύνθεση zeολίθου. Η δράση του NaOH αποδίδεται κυρίως στην ενεργοποίηση των κέντρων αντίδρασης των αρχιλοπιριτικών υλικών, μέσω των οποίων πραγματοποιείται η σύνθεση του zeολίθου.

Η επίδραση του NaOH στα αρχιλοπιριτικά υλικά ευνοείται λόγω της παρουσίας του ατόμου του Al ως δομικού συστατικού το οποίο προκαλεί διαφοροποιήσεις στην κατανομή του ηλεκτρονικού φορτίου μεταξύ δεσμών Al-O και Si-O

με συνέπεια την ισχυρότερη πόλωση χημικών δεσμών (Stumm & Wollast, 1990) και την ενίσχυση των χημικά ενεργών κέντρων (κέντρα θετικού και αρνητικού φορτίου) στο πλέγμα. Οι δημιουργούμενες τερματικές (terminal) ομάδες όπως =Si-OH, =Si-ONa, =Si-O-, (=Si-O)₃Al-O (Ragnarsdottir 1993, Dove & Elston 1992, Charistos et al. 1997) με την επίδραση του NaOH, παρέχουν πιο σύνθετα από απόψεως δομής προϊόντα τα οποία πιθανώς καταλήγουν στο σχηματισμό του zeολίθου.

Μολονότι έχει υποστηριχθεί (Catalfamo et al. 1994, Catalfamo et al. 1997) ότι σε ιπτάμενες τέφρες με αυξημένη περιεκτικότητα σε ασβέστιο παρεμποδίζεται η σύνθεση zeολίθου, στη δική μας περίπτωση και παρ' όλες τις ήπιες χημικά συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν, είχαμε σύνθεση zeολίθου έστω και σε μικρό ποσοστό. Ο στόχος όσον αφορά στην παραγωγή zeολίθων από ελληνική ιπτάμενη τέφρα φαίνεται να προβάλλει ως εφικτός. Επόμενες προσπάθειές μας θα αποβλέπουν να βελτιώσουν την απόδοση σε zeόλιθο, πειραματιζόμενοι μεταξύ άλλων με τροποποιήσεις της σύστασης του διαλύματος και της ιπτάμενης τέφρας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Amrhein, C., Haghnia, G.H., Kim, T.S., Mosher, P.A., Gagajena, R.C., Amanios, T. and Torre de la, L (1996): Synthesis and Properties of Zeolites from Coal Fly Ash. *Environ. Sci. Technol.*, 30(3), 735-742.
- Breck, D. W. (1974): *Zeolite Molecular Sieves*. J. Wiley, New York, p.313.
- Catalfamo, P., Corigliano, F., Primerano, P. and Di Pasquale, S. (1993): Study of the pre-crystallization stage of hydrothermally treated amorphous aluminosilicates through the composition of the aqueous phase. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89(1), 171-175.
- Catalfamo, P., Di Pasquale, S., Corigliano, F. and Mavilia, L (1997): Influence of the calcium content on the coal fly ash features in some inno-

- vative applications. *Resources, Conservation and Recycling* 20, 190-125.
- Catalfamo, P., Patane, G., Primerano, P., Di Pasquale, S. and Corigliano, F. (1994): The presence of calcium in the hydrothermal conversion of amorphous aluminosilicates into zeolite: Interference and removal. *Mat. Eng.*, 5(2), 159-173.
- Charistos, D., Godelitsas, A., Tshipis, C., Sofoniou, M., Dwyer, J., Manos, G., Filippidis, A. and Triantafyllidis, C. (1997): Interaction of natrolite and thomsonite intergrowths with aqueous solutions of different initial pH values at 25°C in the presence of KCl: Reaction mechanisms. *Applied Geochemistry*, 12, 693-703.
- ΔΕΗ (1997): Στοιχεία για τη διαχείριση της τέφρας και της ιλύος των λιγνιτικών ΑΗΣ της ΔΕΗ. Εσωτ. έκθεση, ΔΕΗ, Αθήνα.
- Dove, P.M. and Elston, S.F. (1992): Dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions: Analysis of existing data and a rate model for 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 4147-4156.
- Filippidis, A., Georgakopoulos, A., Kassoli-Fournaraki, A., Blondin, J. and Fernandez-Turiel, J.L. (1997): The sulphocalcic coal fly ashes of Ptolemais (Macedonia, Greece) and Gardanne (Provence, France). *European Sem. Coal Fly Ash (Marseilles, April 18)*, Proc., 149-158.
- Filippidis, A., Godelitsas, A., Charistos, D., Misaelides, P. and Kassoli-Fournaraki, A. (1996): The chemical behavior of natural zeolites in aqueous environments: Interactions between low-silica zeolites and 1M NaCl solutions of different initial pH-values. *Applied Clay Sci.*, 11, 199-209.
- Φιλίππιδης, Α., Κασώλη-Φουρνάρη, Α. και Γεωργακόπουλος, Α. (1997): Ορυκτολογία, κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία ιταμένων τεφρών των ΑΗΣ του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου. Διημερίδα: Χρήση της Ιτάμενης Τέφρας στις Κατασκευές (Κοζάνη, 3-4 Οκτ.), Πρακτ., τομ. Β, σελ. 159-168.
- Holler, H. and Wirsching, U. (1985): Zeolite formation from fly ash. *Fortschr. Miner.*, 63(1), 21-43.
- Lin, C.F. and Hsi, H.C. (1995): Resource Recovery of Waste Fly Ash: Synthesis of Zeolite-like Materials. *Environ. Sci. Technol.*, 29(4), 1109-1117.
- Meier, W.M. and Olson, D.H. (1992): *Atlas of zeolite structure types*. Butterworth-Heinemann, London.
- Mondragon, F., Rincon, F., Sierra, L., Escobar, J., Ramirez, J. and Fernandez, J. (1990): New perspectives for coal ash utilization: synthesis of zeolitic materials. *Fuel*, 69, 263-266.
- Μπούσιος, Α.Δ. και Κούκουζας, Ν.Κ. (1997): Παρουσίαση του έργου της Ομάδας Εργασίας για τη σύνταξη προδιαγραφών στο σκυρόδεμα-Ποιοτικές Διαβαθμίσεις (στις χημικές αναλύσεις) των Ι.Τ. των ΑΗΣ της περιοχής Πτολεμαΐδος. Διημερίδα: Χρήση της Ιτάμενης Τέφρας στις Κατασκευές (Κοζάνη, 3-4 Οκτ.), Πρακτ., τομ. Α, σελ. 5-21.
- Querol, X., Alastuey, A., Fernandez-Turiel, J.L. and Lopez-Soler, A. (1995a): Synthesis of Zeolites by alkaline activation of ferro-aluminous fly ash. *Fuel*, 74(8), 1226-1231.
- Querol, X., Alastuey, A., Lopez-Soler, A. and Plana, F. (1997a): A Fast Method for Recycling Fly Ash: Microwave-Assisted Zeolite Synthesis. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2527-2533.
- Querol, X., Plana, F., Alastuey, A., Fernandez-Turiel, J.L. and Lopez-Soler, A. (1995b): Synthesis of industrial minerals from fly ash. In: *Coal Science (Pajares & Tascon, Eds) Elsevier, Coal Science and Technology*, 24, 1979-1982.
- Querol, X., Plana, F., Alastuey, A. and Lopez-Soler, A. (1997b): Synthesis of Na-zeolites from fly ash. *Fuel*, 76(8), 793-799.
- Ragnarsdottir, K.V. (1993): Dissolution kinetics of heulandite at pH 2-12 and 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 2439-2449.
- Shigemoto, N., Hayashi, H. and Miyaura, K. (1993): Selective formation of Na-X zeolite from coal

- fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction. *J. Materials Sci.*, 29, 4781-4786.
- Singer, A. and Bergaut, V. (1995): Cation Exchange Properties of Hydrothermally Treated Coal Fly Ash. *Environ. Sci. Technol.*, 29(7), 1748-1753.
- Steenbruggen, G. and Hollman, G. G. (1998): The synthesis of zeolites from fly ash and the properties of the zeolite products. *J. Geochem. Explor.*, 62, 305-309.
- Stumm, W. and Wollast, R. (1990): Coordination chemistry of weathering: Kinetics of the surface-controlled dissolution of oxide minerals. *Rev. Geophys.* 28, 53-69.