

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **224734**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **396908**

(51) Int.Cl.
C01B 39/02 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **08.11.2011**

(54)

Sposób wytwarzania zeolitów

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

13.05.2013 BUP 10/13

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.01.2017 WUP 01/17

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA LUBELSKA, Lublin, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

WOJCIECH FRANUS, Prawiedniki, PL

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Jakub Siewiesiuk

PL 224734 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania zeolitów w reaktorze. Bardziej szczegółowo, przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania materiału zeolitowego będącego mieszaniną zeolitów typu: Na-P1, Linde-A i Na-X. Substratami do reakcji syntezy są popioły lotne (klasy F) pochodzące ze spalania węgla kamiennych w kotłach pyłowych, wodorotlenek sodu i woda. Poprzez reakcję hydrotermiczną prowadzoną na bazie urządzenia według wynalazku otrzymuje się materiał zeolitowy.

Z publikacji naukowych znane są liczne metody syntez materiałów zeolitowych. Podstawowe typy tych syntez to m.in.:

- hydrotermiczna synteza pod ciśnieniem atmosferycznym (Derkowski A; Franus W; Beran E; Czimerova A., 2006: Properties and potential applications of zeolitic materials produced from fly ash using simple method of synthesis. Powder Technology, Vol. 166/1, p. 47-V),
- hydrotermiczna synteza pod zwiększonym ciśnieniem, (Querol X., Umana J.C., Plana F., Alastuey A., Lopez-Soler A., Medinaceli A., Valero A., Domingo M.J, Garcia-Rojo E., 2001: Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications. Fuel, Vol. 80, p. 857–865),
- metoda fuzji (Berkhaut V., Singer A., 1996: High capacity cation exchanger by hydrothermal zeolitization of coal fly ash. Applied Clay Science, Vol. 10, p. 369–378),
- metoda stopionych soli (Park M., Choi Ch.L, Lim W.T., Kim M.Ch., Choi J., Heo N.H., 2000: Molten-salt method for the synthesis of zeolitic material. Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 37, p. 81–89).

Metody te polegają w głównej mierze na wzajemnej reakcji w jednym naczyniu popiołu lotnego z wodnym roztworem zasady NaOH lub KOH (dla reakcji hydrotermicznej w temperaturach od 20°C do 200°C), zaś dla metody fuzji i stopionych soli substraty reagują między sobą w stanie stałym w temperaturach ok. 200°C–350°C dla stopionych soli, a dla fuzji około 550°C–600°C.

Z polskiego opisu patentowego PL 196132 pt. „Sposób otrzymywania zeolitów typu Na-P1 i analcytu z popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennych w kotłach pyłowych, poprzez ich aktywację hydrotermalną” znany jest sposób wytwarzania zeolitów, który polega na tym, iż popiół lotny, w którym stosunki molowe SiO₂ do Al₂O₃ wynoszą od 1,7 do 2,8, aktywuje się wstępnie w warunkach normalnych roztworem NaOH o stężeniu w przedziale od 4% do 36% wag. Na₂O, a następnie sporządza się zawiesinę wodną stosując 1 część wagową popiołu na 6 części Wagowych wody i doprowadzając do jej homogenizacji. Właściwą syntezę zawiesiny popiołowo/wodnej prowadzi się w autoklawie, w zakresie temperatur od 130°C do 200°C, przez okres od 3 do 48 godzin, pod ciśnieniem odpowiadającym ciśnieniu pary wytwarzanej w trakcie i czasie ogrzewania w autoklawie, przy stałym, intensywnym mieszaniu zawartości autoklawu. Następnie otrzymaną mieszaninę zawierającą zeolity chłodzi się do temperatury pokojowej, dekantuje roztwór wodny oraz poddaje materiał przemyciu gorącą wodą destylowaną w celu usunięcia nadmiaru użytego NaOH i suszy. Opisanym sposobem można uzyskać materiał zeolitowy zasobny w zeolity typu NaP1 i analcym. Sposób ten pozwala jednak uzyskać materiał zeolitowy jedynie w warunkach laboratoryjnych (Adamczyk Z, Białecka B., 2005: Hydrothermal synthesis of zeolite from Polish coal fly ash. Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 14/6, p. 713–719). Jego wadą jest to, iż wysoka efektywność reakcji (65–90%) wymaga prowadzenia procesu w temperaturach 150–200°C, co w znaczący sposób podnosi koszt otrzymanego materiału, oraz wymóg wstępnej obróbki aktywacyjnej. Ponadto, powstający analcym ma średnicę otworków kanałów około 2,5Å, co w znaczący sposób zmniejsza jego praktyczną możliwość zastosowania.

Znany jest także sposób wytwarzania zeolitów z popiołów lotnych w skali pilotażowej metodą hydrotermiczną pod ciśnieniem atmosferycznym (Kikuchi R., 1999: Application of coal ash to environmental improvement. Transformation into zeolite potassium fertilizer, and FGD absorber. Resources, Conservation and Recycling Vol. 27: p. 333–346). Proces ten odbywa się w reaktorze, do którego popiół lotny jest dostarczany jednocześnie z roztworem NaOH, o stężeniu 48% wag., temperatura reakcji wynosi 95–105°C, a czas reakcji wynosi 5 godzin. Wadą tego rozwiązania jest to, że jej autor nie podał, jakie zeolity otrzymuje się w ten sposób, a jest to bardzo istotne ze względów aplikacyjnych. Podał jedynie pojemność jonowymienną CEC, wynoszącą około 200 meq/100 g (oznaczoną przez pomiar stężenia Ca²⁺ w ekstrahowanym roztworze CaCl₂/Ca(CH₃COO)₂).

W kolejnym opisie patentowym, US20020106322A1 ujawniono z kolei proces otrzymywania zeolitów w wyniku kilkustopniowego naprzemiennego ogrzewania/mieszania mieszaniny reakcyjnej i odparowywania nadmiaru wody z tejże mieszaniny. Proces otrzymywania zeolitów prowadzi się w kolejnych reaktorach, zaś proces odparowania wody w destylatorach znajdujących się w ciągu produkcyjnym na wyjściu

jednego i wejściu kolejnego reaktora. Składniki: woda, NaOH oraz popiół wprowadzone do pierwszego reaktora miesza się w warunkach temperatury przekraczającej 100°C, korzystnie 150°C i przy ciśnieniu wynoszącym 5 atm. Mieszaninę reakcyjną następnie kieruje się do destylatora, po czym pozostała ilość zagęszczona mieszanina przepompowywana jest do następnego reaktora i proces powtarza się kilkukrotnie, aż do etapu otrzymania w ostatnim reaktorze wyjściowego produktu, który poddaje się końcowej obróbce. W powyższym ujawnieniu używa się zatem ze złożonej aparatury składającej się z co najmniej kilku reaktorów poprzedzielanych kilkoma aparatami destylacyjnymi oraz stosuje się w procesie bardzo wysokie temperatury grzania mieszaniny reakcyjnej, dochodzące do 350°C.

Ponadto w dokumencie WO9802384 ujawniono proces syntezy zeolitu z medium zawierającego zwłaszcza źródło czterowartościowego krzemu, co najmniej kation metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych w postaci wodorotlenku oraz wodę. Reakcja prowadzona jest w reaktorze (lub w kilku reaktorach połączonych szeregowo) zawierającym jedną lub więcej rur przewodzących, gdzie każda z rur zawiera wirnik śrubowy w postaci śruby Archimedesesa, przy czym oś wirnika śrubowego pokrywa się z osią rury prowadzącej oraz z osią korpusu reaktora. Taka konstrukcja reaktora wprowadziła dwa rodzaje mieszania w obrębie jednego reaktora, mając na celu łatwiejszą stabilizację faz zeolitowych, polepszenie wydajności, w tym obniżenie temperatury prowadzenia procesu do 100°C.

Twórcy obecnego wynalazku, próbując opracować sposób otrzymywania zeolitów stosowalny na skalę przemysłową, wychodząc od rozwiązań laboratoryjnych podobnych do opisanych powyżej, nieoczekiwanie natknęli się na problem, polegający na tym, że po załadunku reaktora substratami i rozpoczęciu reakcji, dochodzi do sedymentacji popiołu i wodorotlenku sodu w obrębie reaktora, co skutkuje zatykaniem zaworu spustowego i nie pozwala w sposób prosty wydobyć produktów reakcji zeolityzacji. Pomimo zastosowania mieszadła mechanicznego, które jednocześnie homogenizowało roztwór reakcyjny i utrzymywało go w zawiesinie, proces sedymentacji ciągle zachodził. Problem ten został nieoczekiwanie i skutecznie rozwiązany poprzez zastosowanie zamkniętego systemu przepompowywania zawiesiny wodnej popiołu lotnego i wodorotlenku sodu, przy użyciu pompy membranowej. Ponadto, dzięki właściwej kolejności załadunku substratów (tj. najpierw woda, potem NaOH, a następnie popiół lotny) unika się zatykania otworu załadunku substratów do reaktora.

Dlatego też celem obecnego wynalazku jest zapewnienie sposobu wytwarzania zeolitów o określonych typach struktur pozbawionego powyższych wad, a jednocześnie umożliwiającego wygodne, kompletne i powtarzalne wydobywanie produktu reakcji ze zbiornika.

Zgodnie z wynalazkiem, sposób wytwarzania zeolitów w reaktorze, obejmujący następujące kroki:

- a) wprowadzenie do reaktora wody,
- b) wprowadzenie do reaktora NaOH, korzystnie w formie granulek,
- c) wprowadzenie do reaktora popiołu lotnego,
- d) podgrzanie mieszaniny wody, NaOH i popiołu lotnego w reaktorze do temperatury od 60°C do 90°C, korzystnie od 75°C do 80°C,
- e) prowadzenie reakcji syntezy zeolitów w reaktorze przez czas od 12 do 72 godzin, korzystnie od 24 do 36 godzin,
- e) usunięcie produktu kroku e) z reaktora i oddzielenie materiału zeolitowego od roztworu wodnego NaOH,

charakteryzuje się tym, że w kroku e) mieszaninę reakcyjną w reaktorze (8) naprzemiennie miesza się za pomocą mieszadła (6) oraz wypompowuje się z reaktora (8) i ponownie do niego wprowadza za pomocą pompy (10), i stosuje się następującą sekwencję mieszania mieszaniny reakcyjnej w reaktorze (8):

na przemian pompuje się przez 10 minut przy użyciu pompy (10) z wydajnością 100 l/min, oraz miesza się za pomocą mieszadła (6) przez 10 minut, przy obrotach około 450 obr./min.

Korzystnie, wprowadza się NaOH w kroku b) i/lub wprowadza się popiół lotny w kroku c) poprzez zbiornik namiarowy, podwieszony na tensometrycznych czujnikach wagowych, korzystnie wyposażony w wibratory.

Korzystnie, w całym kroku e) utrzymuje się w reaktorze temperaturę od 60°C do 90°C, korzystnie od 75°C do 80°C.

Korzystnie, krok f) wykonuje się za pomocą pracy hydraulicznej, w której oddziela się materiał zeolitowy od roztworu wodnego NaOH, przy czym korzystnie stosuje się następujące parametry prasy hydraulicznej: ciśnienie, z jakim dociskane są do siebie płyty prasy wynosi 60 MPa, ciśnienie podawania materiału z reaktora wynosi 0,15 MPa, zaś przepływ materiału z reaktora wynosi 10 l/min.

W szczególnie preferowanym przykładzie realizacji wynalazku, uzyskany na prasie hydraulicznej roztwór wodny NaOH kieruje się do przeznaczonego nań zbiornika.

Korzystnie, uzyskany na prasie hydraulicznej materiał zeolitowy przepłukuje się wodą, co najmniej trzy razy, korzystnie przy ciśnieniu wody służącej do przemywania materiału zeolitowego wynoszącym około 0,4 MPa.

Korzystnie, uzyskany na prasie hydraulicznej materiał zeolitowy suszy się w kalcynatorze, korzystnie przez czas od 3 do 8 godzin, korzystniej przez czas od 5 do 8 godzin, korzystnie w temperaturze około 250°C.

Korzystnie, używa się reaktora o objętości roboczej około 1 m³, przy czym:

- w kroku a) wprowadza się do reaktora od 70 do 100 litrów wody, korzystnie około 90 litrów wody,

- w kroku b) wprowadza się do reaktora od 10 do 15 kg NaOH, korzystnie około 12 kg NaOH,

- w kroku c) wprowadza się do reaktora od 10 do 25 kg popiołu lotnego, korzystnie od 15 do 21 kg popiołu lotnego.

Korzystnie, używa się popiołu lotnego wybranego z grupy obejmującej:

- popiół lotny o składzie: od 44,39 do 53,25% wagowych SiO₂, 21,89–32,19% Wagowych Al₂O₃, 4,17–5,98% wagowych Fe₂O₃, 1,16–16,75% wagowych CaO, 1,29–2,29% wagowych MgO, 0,49–0,74% wagowych Na₂O, 2,67–2,87% wagowych K₂O;

- popiół lotny o składzie: 53,25% wagowych SiO₂, 26,67% wagowych Al₂O₃, 5,98% wagowych Fe₂O₃, 2,88% wagowych CaO, 2,29% wagowych MgO, 0,74% wagowych Na₂O, 2,82% wagowych K₂O;

- popiół lotny o składzie: 52,12% wagowych SiO₂, 32,19% wagowych Al₂O₃, 5,17% wagowych Fe₂O₃, 1,16% wagowych CaO, 1,29% wagowych MgO, 0,49% wagowych Na₂O, 2,87% wagowych K₂O;

- popiół lotny o składzie: 44,39% wagowych SiO₂, 21,89% wagowych Al₂O₃, 4,17% wagowych Fe₂O₃, 16,75% wagowych CaO, 2,05% wagowych MgO, 0,74% wagowych Na₂O, 2,67% wagowych K₂O.

Dzięki zastosowaniu zamkniętego systemu przepompowywania zawiesiny wodnej popiołu lotnego i wodorotlenku sodu, przy użyciu pompy membranowej skutecznie zapobiega się sedymentacji w reaktorze i zatykaniu się zaworu spustowego. Najlepsze warunki tego procesu obserwowano poprzez zastosowanie sekwencyjnego działania układu pompa-mieszadło. Układ taki działa w sekwencji: 10 minut mieszadło mechaniczne o obrotach około 450 obr./min i 10 minut pompa membranowa o wydajności 100 l/min. Taki układ zapewnia ciągle utrzymywanie roztworu reakcyjnego w stanie zawiesiny. Taki stan roztworu (tj. zawiesina), będącego mieszaniną zeolitów oraz nieprzereagowanych składników popiołu lotnego (m.in. mullitu, kwarcu, szkliwa glinokrzemianowego) i NaOH, zapobiega sedymentacji i zatykaniu zaworu spustowego. Ponadto umożliwia także usunięcie szkodliwego nadmiaru NaOH z produktu reakcji przy użyciu prasy hydraulicznej. Optymalne parametry pracy prasy były następujące:

- ciśnienie, z jakim dociskane są do siebie płyty prasy: 60 MPa,

- ciśnienie podawania materiału z reaktora: 0,15 MPa,

- przepływ materiału z reaktora średnio wynosi ok. 10 l/min,

- ciśnienie wody służącej do przemywania materiału zeolitowego: 0,4 MPa.

Zastosowanie prasy hydraulicznej pozwala jednocześnie na ponowne użycie roztworu reakcyjnego (uzyskanego bezpośrednio z prasy) poprzez jego zmagazynowanie w zbiorniku i ponowne kontrolowane ilościowo wpompowanie go do kolejnej reakcji syntezy.

Dzięki sposobowi według obecnego wynalazku możliwe jest uzyskiwanie różnych mieszanin minerałów zeolitowych w zależności od parametrów prowadzenia procesu syntezy (temperatura, czas, stężenie substratów) m.in. zeolitów typu Na-P1, Unde-A i Na-X, których sumaryczna zawartość ilościowa wynosi do 70% wag.

Zastosowanie takiego sposobu otrzymywania materiału zeolitowego w zaproponowanym prototypowym urządzeniu do tego celu zapewnia zminimalizowanie ilości składowanych do środowiska odpadów (tzw. Ubocznych Produktów Spalania, UPS), których główną masą są popioły lotne. Dzięki temu eliminuje się zagrożenie dla środowiska związane z ich składowaniem. Zaproponowana metoda pozwala wykorzystać odpady jako pełnowartościowe surowce do produkcji materiałów zeolitowych mających szerokie zastosowanie w osuszaniu i oczyszczaniu gazów, oczyszczaniu ścieków, budownictwie i rolnictwie.

Korzystny przykład wykonania wynalazku

Wynalazek zostanie teraz bliżej przedstawiony w korzystnym przykładzie wykonania, z odniesieniem do załączonych rysunków, na których:

fig. 1 przedstawia zdjęcie urządzenia do wytwarzania zeolitów według wynalazku, fig. 2 przedstawia schemat budowy urządzenia do wytwarzania zeolitów według wynalazku, zaś fig. 3 przedstawia dokumentację wyników badań materiału zeolitowego otrzymanego sposobem i w urządzeniu według wynalazku: (a) mikrofotografie materiału zeolitowego, (b) wyniki badań składu fazowego (metodą XRD) i parametrów teksturalnych (metodą par N_2).

Na rysunku zastosowano następujące oznaczenia: 1 – zbiornik magazynowy NaOH z wibratorem, 2 – zbiornik magazynowy popiołu lotnego z wibratorem, 3 – przenośnik ślimakowy transportujący NaOH, 4 – przenośnik ślimakowy transportujący popiół lotny, 5 – zbiornik miarowy podwieszony na trzech tensometrycznych czujnikach wagowych z wibratorem, 6 – mieszadło mechaniczne, 7 – grzałki wraz z systemem kontroli poziomu reagentów i temperatury reakcji, 8 – zbiornik reakcyjny, 9 – zawór pneumatyczny membranowy, 10 – pompa membranowa, 11 – kompresor, 12 – zasilanie wodą z kontrolą objętości za pomocą przepływomierza, 13 – prasa hydrauliczna, 14 – roztwór wodny NaOH z reakcji syntezy, 15 – roztwór wodny z przepłukiwania materiału zeolitowego w prasie, 16 – ścieki do utylizacji, 17 – podajnik do kalcynatora, 18 – kalcynator.

Przykład 1

Fig. 1 przedstawia zdjęcie, zaś fig. 2 - schemat budowy urządzenia do wytwarzania zeolitów, będącego korzystnym przykładem realizacji obecnego wynalazku. Zgodnie z wynalazkiem, urządzenie posiada zbiornik reakcyjny 8, wyposażony w mieszadło mechaniczne 6 i system trzech grzałek 7 wraz z sondą kontrolującą temperaturę reakcji i poziom substratów użytych do procesu syntezy. Zbiornik 8 wykonany jest z PP, jego objętość wynosi $1,3 \text{ m}^3$ (objętość robocza 1 m^3). Na wylocie zbiornika 8 został zamontowany zawór pneumatyczny membranowy 9 oraz pompa membranowa 10. Za pomocą elektronicznego przepływomierza 12 do reaktora 8 wprowadzana jest zadana ilość wody, przy zamkniętym zaworze spustowym 9. Po uzyskaniu żądanej objętości wody, zawór spustowy 9 otwiera się. Następnie do reaktora 8 podawany jest NaOH w formie granulek, znajdujący się w zbiorniku magazynowym 1. Transportowany jest on przekładnią ślimakową 3 do zbiornika miarowego 5, podwieszono na trzech tensometrycznych czujnikach wagowych, w którym odmierzana jest zadana masa. Następnie zostaje on zadozowany/zsypany do zbiornika reakcyjnego 8 i włącza się mieszadło mechaniczne 6 oraz pompa membranowa 10. Aby cała masa NaOH została zsypana zbiornik miarowy 5 wyposażony jest dodatkowo w wibratory. Kolejnym substratem reakcji syntezy jest popiół lotny. Transportuje się go ze zbiornika magazynowego 2 za pomocą przekładni ślimakowej 4 do zbiornika miarowego 5, a po uzyskaniu zadanej masy popiół jest zsypywany do reaktora 8. Aby cała masa popiołu została zsypana, zbiornik miarowy 5 wyposażony jest dodatkowo w wibratory. W momencie wsypania całej zawartości zbiornika miarowego 5 włączają się trzy grzałki 7, które podgrzewają substraty do zadanej temperatury reakcji syntezy. Po osiągnięciu tej temperatury w reaktorze zaczyna działać sekwencyjnie mieszadło 6 z pompą membranową 10. Po ogrzaniu do zadanej temperatury grzałki 7 wyłączają się. Ponieważ zbiornik reakcyjny 8 wyposażony jest dodatkowo w sondę temperatury, w momencie, kiedy temperatura w zbiorniku 8 spadnie o 3°C , włącza się system grzania, w celu podgrzania substratów reakcji do zadanej wcześniej temperatury. Po osiągnięciu zadanego czasu reakcji system grzania wyłącza się automatycznie, a za pomocą ekranu dotykowego sprzężonego z pompą membranową 10 partia produktu reakcji kierowana jest na prasę hydrauliczną 13, w której oddzielany jest materiał zeolitowy od roztworu wodnego NaOH. Roztwór poreakcyjny z pierwszego płukania kierowany jest do zbiornika 14, a roztwór z kolejnych przepłukań - kierowany jest do zbiornika 15. Ręcznie wybrany z prasy 13 materiał zeolitowy podawany jest do podajnika z przekładnią ślimakową 17 i transportowany jest do kalcynatora 18, gdzie jest suszony.

Przykład 2

Sposób wytwarzania zeolitów w korzystnym przykładzie realizacji obecnego wynalazku przebiega następująco:

1. Za pomocą elektronicznego przepływomierza 12, przy zamkniętym zaworze spustowym 9 do reaktora 8 wprowadzane jest od 70 do 100 litrów wody. Najkorzystniej dla jakości produktów reakcji syntezy jest zadozować około 90 litrów wody.

2. Znajdujące się w zbiorniku magazynowym 1 NaOH w formie granulek transportowane jest przekładnią ślimakową 3 do zbiornika miarowego 5, podwieszono na trzech tensometrycznych czujnikach wagowych, w którym odmierzana jest jego masa równa od 10 do 15 kg. Najwyższą zawartość zeolitu w produkcie reakcji osiągnięto przy zadozowanej masie 12 kg NaOH. Po zsypaniu NaOH ze zbiornika miarowego 5 włącza się mieszadło mechaniczne 6 i pompa membranowa 10 w cyklu ciągłym, aż do końca procesu załadowania kolejnego substratu reakcji tj. popiołu lotnego.

3. Następnie do zbiornika reakcyjnego 8 podawany jest popiół lotny pochodzący ze spalania węgla kamiennych, o składzie: od 44,39 do 53,25% wagowych SiO_2 , 21,89–32,19% wagowych Al_2O_3 , 4,17–5,98% wagowych Fe_2O_3 , 1,16–16,75% wagowych CaO , 1,29–2,29% wagowych MgO , 0,49–0,74% wagowych Na_2O , 2,67–2,87% wagowych K_2O . Popiół ten transportuje się ze zbiornika magazynowego 2 za pomocą przekładni ślimakowych 4 do zbiornika namiarowego 5 podwieszono na trzech tensometrycznych czujnikach wagowych, do masy naważki około 20kg. Po naważeniu zadanej ilości popiół jest zsypywany z tego zbiornika 5 do reaktora 8. Aby cała masa popiołu została zsypaana, zbiornik namiarowy 5 wyposażony jest w wibratory.

4. Dobre wyniki reakcji otrzymano dla popiołu lotnego o składzie chemicznym: 53,25% wagowych SiO_2 , 26,67% wagowych Al_2O_3 , 5,98% wagowych Fe_2O_3 , 2,88% wagowych CaO , 2,29% wagowych MgO , 0,74 % wagowych Na_2O , 2,82% wagowych K_2O . Najkorzystniej jednak jest użyć popiołu lotnego o składzie 52,12% wagowych SiO_2 , 32,19% wagowych Al_2O_3 , 5,17% wagowych Fe_2O_3 , 1,16% wagowych CaO , 1,29% wagowych MgO , 0,49% wagowych Na_2O , 2,87% wagowych K_2O . Popiół transportuje się ze zbiornika magazynowego 2 za pomocą przekładni ślimakowej 4 do zbiornika namiarowego 5, do masy naważki od 15 do 25 kg, przy czym najwyższą zawartość zeolitu stwierdzono dla masy naważki wynoszącej 21 kg. Po naważeniu zadanej ilości popiół jest zsypywany do reaktora 8. Aby cała masa popiołu została zsypaana zbiornik namiarowy 5 wyposażony jest dodatkowo w wibratory.

5. Po odważeniu i wsypaniu zadanych mas (woda, popiół lotny i NaOH) w zbiorniku włączają się trzy grzałki 7. Proces łączenia substratów (NaOH z wodą) jest reakcją egzotermiczną (substraty podgrzewają się do temperatury ok. 50°C). Grzałki 7 dogrzewają substraty do temperatury od 60 do 90°C , przy czym dla takich proporcji substratów dobrze jest podgrzać roztwór reakcyjny do temperatury 75°C , a najkorzystniej do temperatury 80°C .

6. Po osiągnięciu najkorzystniejszej (wskazanej w poprzednim punkcie) temperatury w reaktorze 8 zaczyna działać sekwencyjnie mieszadło 6 z pompą membranową 10. Działanie tych dwóch urządzeń musi być skoordynowane, ponieważ samo mieszanie przy pomocy mieszadła 6 nie daje zadowalających wyników i materiał reakcyjny sedymentuje na dnie zbiornika 8, co w znaczący sposób utrudnia jego wydobycie po zakończonym cyklu reakcji. Podobnie jak w przypadku samego mieszadła 6 - zachowują się reagenty przy użyciu samej tylko pompy membranowej 10. Dopiero sekwencyjne działanie obu urządzeń 6,10 powala na zapobiegnięcie sedymentacji zawiesiny na dnie zbiornika 8 i umożliwia wydobycie produktu reakcji z reaktora 8. Najlepsze efekty (łatwość wyładunku) zauważono dla sekwencji: na przemian 10 minut pompa membranowa 10 + 10 minut mieszadło 6.

7. Pozytywne wyniki (zawartość i typ minerałów zeolitowych) zapewnia prowadzenie procesu syntezy przez czas od 12 do 72 godzin, Korzystne jest, aby proces syntezy przebiegał co najmniej 24 godziny. Najwyższe jednak zawartości wyprodukowanego minerału zeolitowego typu Na-P1 zaobserwowano podczas 36 godzinowego procesu syntezy.

8. Po zakończeniu cyklu reakcji system grzania wyłącza się automatycznie, a za pomocą ekranu dotykowego sprzężonego z pompą membranową 10 partia produktu reakcji kierowana jest na prasę hydrauliczną 13, w której oddzielany jest materiał zeolitowy od roztworu wodnego NaOH . Korzystnie jest ten roztwór kierować do innego zbiornika, gdyż tylko to zapewnia łatwe użycie go w kolejnych cyklach reakcji. Wówczas nie jest wymagana jego modyfikacja do składu wyjściowego. Dlatego też roztwór ten kierowany jest do zbiornika 14, a roztwory po przepłukaniu materiału zeolitowego - kierowane są do zbiornika 15. Materiał zeolitowy z nadmiaru NaOH należy co najmniej trzykrotnie przepłukać wodą.

Ręcznie wybrany z prasy materiał zeolitowy podawany jest do podajnika z przekładnią ślimakową 17 i transportowany jest do kalcynatora 18, gdzie jest suszony przez okres od 3 do 8 godzin. Najkorzystniej jednak jest poddać suszeniu przez co najmniej 5 godzin, w temperaturze 250°C .

Takie prowadzenie procesu technologicznego pozwala na uzyskanie materiału zeolitowego zasobnego w zeolit typu Na-P1. Dokonano badań i charakterystyki materiału zeolitowego, otrzymanego zgodnie z wynalazkiem w procesie opisanym w niniejszym przykładzie. Opracowane wyniki badań nad tym materiałem przedstawia figura 3 (próbka P-1) oraz poniższa tabela.

Tabela

Materiał	S _{BET} [m ² /g]	V _{mic} [cm ³ /g]	S _{mic} [m ² /g]	V _{mes} [cm ³ /g]		S _{mes} [m ² /g]		Średnia średnica porów [nm]		CEC [meq/100 g]
				Ads	Des	Ads	Des	Ads	Des	
P-1	76,6	0,004	8,8	0,14	0,15	58,1	64,2	10,0	9,1	72,6
P-2	82,2	0,003	7,7	0,16	0,16	65,1	71,0	9,7	8,9	63,4
P-3	116,4	0,019	39,8	0,22	0,22	73,5	96,7	11,8	9,3	53,9

Przykład 3

Wynik prowadzenia procesu syntezy jest składową następujących parametrów: masa substratów, skład chemiczny popiołów, temperatura prowadzenia procesu i czas trwania reakcji. Postępowano analogicznie jak w przykładzie 2, z tą jedynie różnicą, że czas trwania procesu syntezy wynosił 24 godziny, a skład chemiczny popiołu użytego do syntezy był następujący: 44,39% wagowych SiO₂, 21,89% wagowych Al₂O₃, 4,17% wagowych Fe₂O₃, 16,75% wagowych CaO, 2,05% wagowych MgO, 0,74% wagowych Na₂O, 2,67% wagowych K₂O.

Takie prowadzenie procesu technologicznego pozwala na uzyskanie materiału zeolitowego zasobnego w zeolity typu Na-P1 i Linde-A.

Dokonano badań i charakteryzacji materiału zeolitowego, otrzymanego zgodnie z wynalazkiem w procesie opisanym w niniejszym przykładzie. Opracowane wyniki badań nad tym materiałem przedstawia fig. 3 (próbka P-2) oraz tabela (pod przykładem 2).

Przykład 4

Postępowano analogicznie jak w przykładzie 2, z tą jedynie różnicą, że temperatura procesu syntezy wynosiła 75°C, a skład chemiczny popiołu lotnego użytego do syntezy był taki jak w przykładzie 3.

Takie warunki prowadzenia procesu syntezy pozwalają na uzyskanie materiału zeolitowego zasobnego w zeolity typu Na-P1, Linde A i Na-X. Opracowane wyniki badań nad tym materiałem przedstawia fig. 3 (próbka P-3) oraz tabela (pod przykładem 2).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania zeolitów w reaktorze, obejmujący następujące kroki:
 - a) wprowadzenie do reaktora wody,
 - b) wprowadzenie do reaktora NaOH, korzystnie w formie granulek,
 - c) wprowadzenie do reaktora popiołu lotnego,
 - d) podgrzanie mieszaniny wody, NaOH i popiołu lotnego w reaktorze do temperatury od 60°C do 90°C, korzystnie od 75°C do 80°C,
 - e) prowadzenie reakcji syntezy zeolitów w reaktorze przez czas od 12 do 72 godzin, korzystnie od 24 do 36 godzin,
 - f) usunięcie produktu kroku e) z reaktora i oddzielenie materiału zeolitowego od roztworu wodnego NaOH,

znamienny tym, że

w kroku e) mieszaninę reakcyjną w reaktorze (8) naprzemiennie miesza się za pomocą mieszadła (6) oraz wypompowuje się z reaktora (8) i ponownie do niego wprowadza za pomocą pompy (10), i stosuje się następującą sekwencję mieszania mieszaniny reakcyjnej w reaktorze (8):

na przemian pompuje się przez 10 minut przy użyciu pompy (10) z wydajnością 100 l/min, oraz miesza się za pomocą mieszadła (6) przez 10 minut, przy obrotach około 450 obr./min.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wprowadza się NaOH w kroku b) i/lub wprowadza się popiół lotny w kroku c) poprzez zbiornik namiarowy (5), podwieszony na tensometrycznych czujnikach wagowych, korzystnie wyposażony w wibratory.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że w całym kroku e) utrzymuje się w reaktorze (8) temperaturę od 60°C do 90°C, korzystnie od 75°C do 80°C.

4. Sposób według dowolnego z poprzedzających zastrzeżeń od 1 do 3, **znamienny tym**, że krok f) wykonuje się za pomocą pracy hydraulicznej (13), w której oddzielany jest materiał zeolitowy od

roztworu wodnego NaOH, przy czym korzystnie stosuje się następujące parametry prasy hydraulicznej (13): ciśnienie, z jakim dociskane są do siebie płyty prasy (13) wynosi 60 MPa, ciśnienie podawania materiału z reaktora (8) wynosi 0,15 MPa, zaś przepływ materiału z reaktora (8) wynosi 10 l/min.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że uzyskany na prasie hydraulicznej (13) roztwór wodny NaOH kieruje się do przeznaczonego nań zbiornika (14).

6. Sposób według zastrz. 5 albo 6, **znamienny tym**, że uzyskany na prasie hydraulicznej (13) materiał zeolitowy przepłukuje się wodą, co najmniej trzy razy, korzystnie przy ciśnieniu wody służącej do przemywania materiału zeolitowego wynoszącym około 0,4 MPa.

7. Sposób według zastrz. 4, 5 albo 6, **znamienny tym**, że uzyskany na prasie hydraulicznej (13) materiał zeolitowy suszy się w kalcynatorze (18), korzystnie przez czas od 3 do 8 godzin, korzystniej przez czas od 5 do 8 godzin, korzystnie w temperaturze około 250°C.

8. Sposób według dowolnego z poprzedzających zastrzeżeń od 1 do 7, **znamienny tym**, że używa się reaktora (8) o objętości roboczej około 1 m³, przy czym:

a. w kroku a) wprowadza się do reaktora (8) od 70 do 100 litrów wody, korzystnie około 90 litrów wody,

b. w kroku b) wprowadza się do reaktora (8) od 10 do 15 kg NaOH, korzystnie około 12 kg NaOH,

c. w kroku c) wprowadza się do reaktora (8) od 10 do 25 kg popiołu lotnego, korzystnie od 15 do 21 kg popiołu lotnego.

9. Sposób według dowolnego z poprzedzających zastrzeżeń od 1 do 8, **znamienny tym**, że używa się popiołu lotnego wybranego z grupy obejmującej:

a. popiół lotny o składzie: od 44,39 do 53,25% wagowych SiO₂, 21,89–32,19% wagowych Al₂O₃, 4,17–5,98% wagowych Fe₂O₃, 1,16–16,75% wagowych CaO, 1,29–2,29% wagowych MgO, 0,49–0,74% wagowych Na₂O, 2,67–2,87% wagowych K₂O;

b. popiół lotny o składzie: 53,25% wagowych SiO₂, 26,67% wagowych Al₂O₃, 5,98% wagowych Fe₂O₃, 2,88% wagowych CaO, 2,29% wagowych MgO, 0,74% wagowych Na₂O, 2,82% wagowych K₂O;

c. popiół lotny o składzie: 52,12% wagowych SiO₂, 32,19% wagowych Al₂O₃, 5,17% wagowych Fe₂O₃, 1,16% wagowych CaO, 1,29% wagowych MgO, 0,49% wagowych Na₂O, 2,87% wagowych K₂O;

d. popiół lotny o składzie: 44,39% wagowych SiO₂, 21,89% wagowych Al₂O₃, 4,17% wagowych Fe₂O₃, 16,75% wagowych CaO, 2,05% wagowych MgO, 0,74% wagowych Na₂O, 2,67% wagowych K₂O.

Rysunki

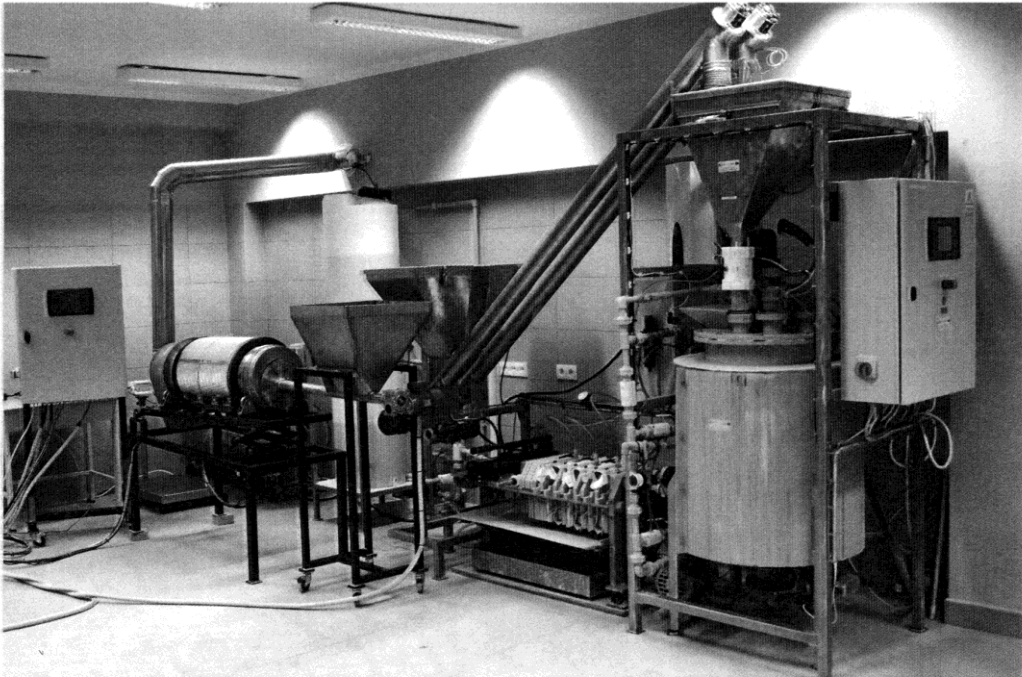


Fig. 1

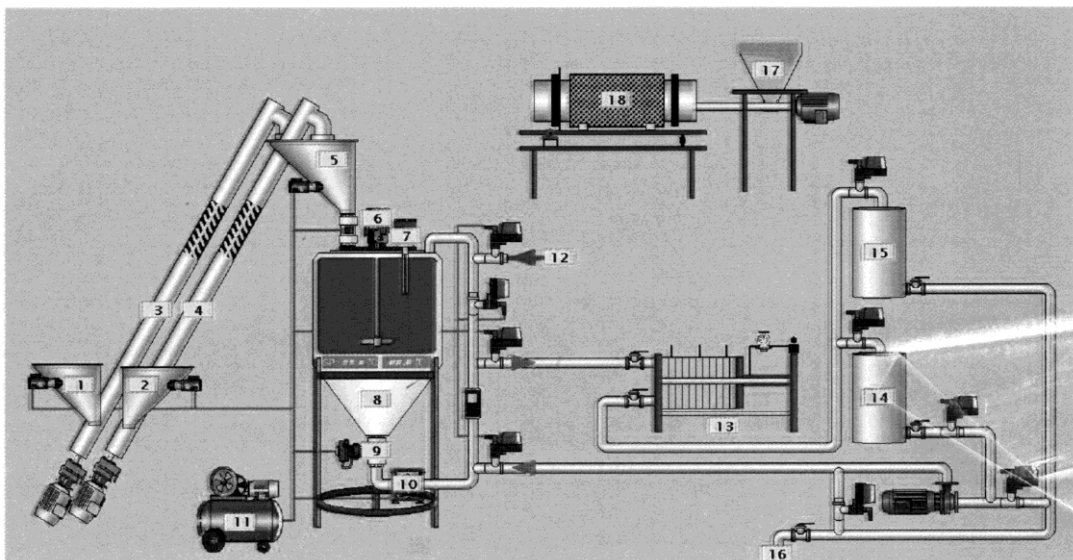
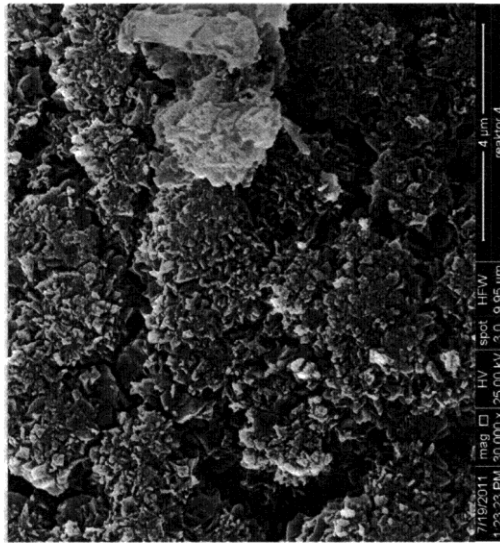
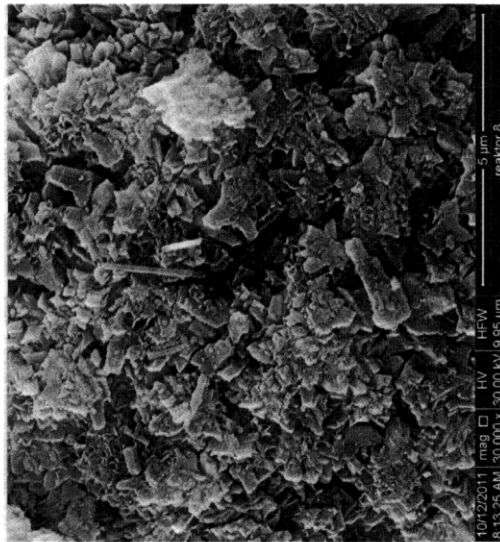


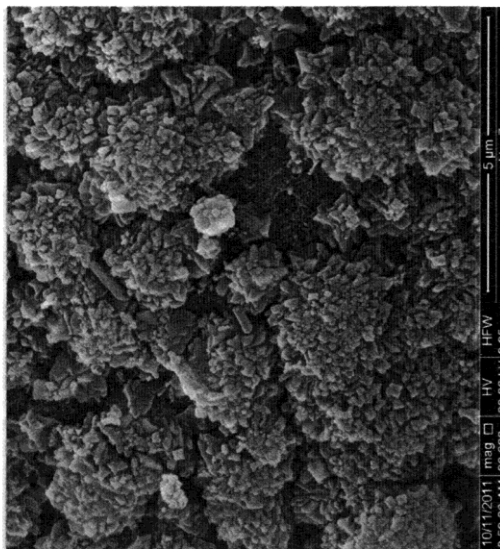
Fig. 2



Próbka P-3



Próbka P-2



Próbka P-1

Fig. 3a)

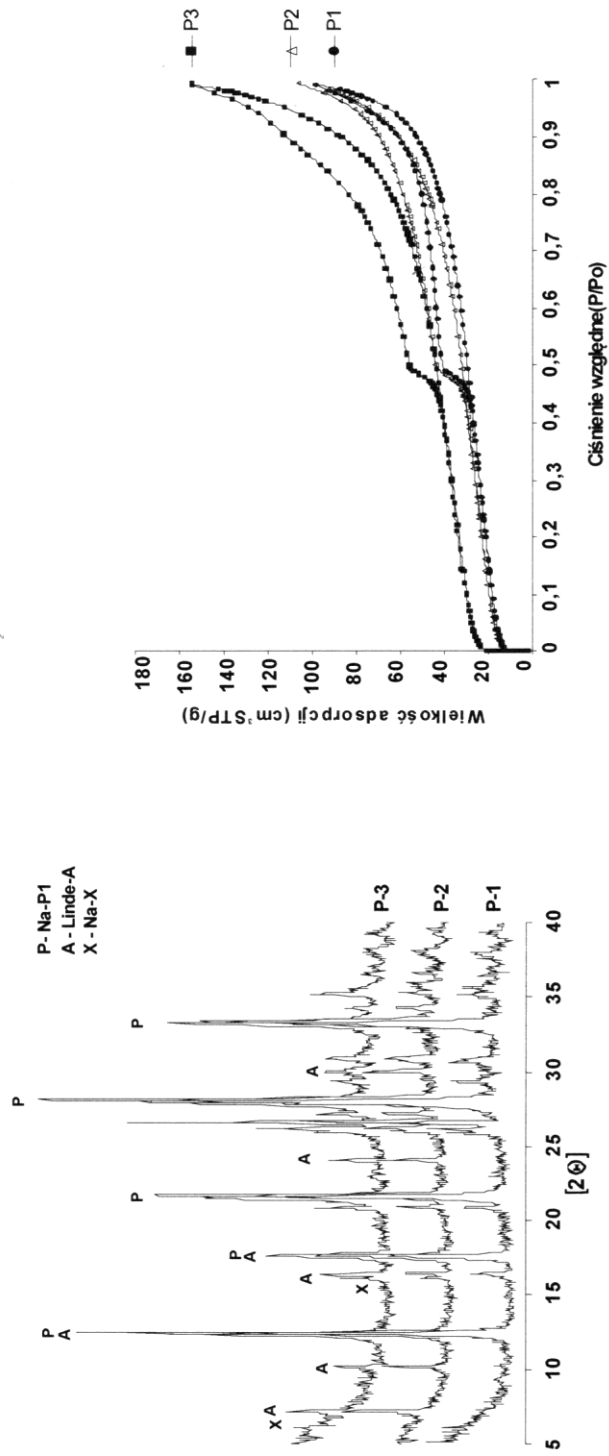


Fig. 3b)

