

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **240207**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **420936**

(22) Data zgłoszenia: **21.03.2017**

(51) Int.Cl.

**C01B 33/46 (2006.01)**

**C01B 39/00 (2006.01)**

**B01J 20/10 (2006.01)**

**B01J 20/18 (2006.01)**

(54) **Sposób syntezy zeolitów z popiołów powstałych ze spalania i współspalania biomasy**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**24.09.2018 BUP 20/18**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**28.02.2022 WUP 09/22**

(73) Uprawniony z patentu:

**EKOLOGIA PRZEDSIĘBIORCZOŚĆ  
INNOWACJE SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ  
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Olsztyn, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MICHAŁ ŁACH, Kraków, PL  
AGNIESZKA GRELA, Kraków, PL  
JANUSZ MIKUŁA, Kraków, PL  
TOMASZ BAJDA, Kraków, PL  
DARIUSZ MIERZWIŃSKI, Kraków, PL  
NORBERT KOMAR, Olsztyn, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Lilianna Krawczyk**

**PL 240207 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób syntezy zeolitów z popiołów lotnych powstałych w trakcie spalania oraz współspalania biomasy wraz z węglem, poprzez syntezę hydrotermalną w autoklawach. Wynalazek znajduje zastosowanie do transformacji popiołów powstałych w wyniku spalania zarówno w kotłach pyłowych (rusztowych), jak i fluidalnych.

Produkt powstały w związku z realizacją sposobu według wynalazku znajduje zastosowanie w inżynierii i ochronie środowiska, oraz innych dziedzinach techniki jako sorbenty, wymiennicze jonowe, katalizatory, sita molekularne i inne.

W przyrodzie zeolity występują jako minerały naturalne. Od kilkudziesięciu lat są one także syntetyzowane na skalę przemysłową przy wykorzystaniu różnych procesów i surowców. Technologie otrzymywania zeolitów syntetycznych umożliwiają produkcję materiałów o ściśle zdefiniowanych właściwościach dostosowanych do różnych aplikacji.

Główną metodą wytwarzania syntetycznych zeolitów jest metoda hydrotermalna (hydrotermiczna). Intensywny rozwój tej metody nastąpił już w latach 40. XX wieku.

Znaczenie przemysłowe, przy wytwarzaniu zeolitów, mają następujące metody:

- hydrotermiczna synteza zeolitów pod ciśnieniem atmosferycznym, zachodzi w fazie ciekłej w obszarze alkalicznego przedziału pH. Temperatura procesu zawiera się w przedziale od 80 do 200°C. Synteza zeolitów zachodzi w naczyniu, do którego dodaje się roztwór wodny KOH lub NaOH i materiał bazowy. Tak otrzymaną zawiesinę reakcyjną filtruje się, a osad płucze się wodą destylowaną, aż do uzyskania pH eluentu na poziomie około 10. Następnie powstały produkt suszy się kilkadziesiąt godzin w temperaturze około 100°C, w celu usunięcia cząsteczek wody zaadsorbowanej na powierzchni wewnętrznej zeolitów,
- hydrotermiczna synteza zeolitów pod zwiększonym ciśnieniem (przy wykorzystaniu autoklawów),
- synteza zeolitów metodą fuzji; w pierwszym etapie tego procesu, popiół lotny i NaOH zostają zmielone, aż do uzyskania homogenicznej mieszaniny, którą następnie topi się przez 1–2 h w temperaturze około 550–650°C, następnie, w drugim etapie procesu, produkt stapiania jest mielony i łączony z wodą, mieszaninę miesza się przez kilka godzin w temperaturze od 20 do 100°C, następnie z powstałej zawiesiny w procesie krystalizacji przez kilka godzin w podwyższonej temperaturze otrzymuje się kryształy zeolitów, które wydzielane są z roztworu w procesie filtracji i wielokrotnie przemylwane wodą oraz suszone.

W metodach tych, aby uzyskać optymalne właściwości otrzymywanych materiałów zeolitowych, steruje się wieloma parametrami mającymi wpływ na właściwości materiałów końcowych. Do parametrów tych zaliczyć możemy między innymi: temperaturę prowadzenia procesu zeolityzacji, czas aktywacji oraz czas krystalizacji, stężenia roztworów aktywujących, ciśnienie, rodzaj zastosowanego materiału bazowego, rodzaj zastosowanego aktywatora alkalicznego.

Syntetyczne materiały zeolitowe można otrzymywać zarówno stosując odczynniki chemiczne (zawierające krzemiany sodu i gliniany sodu), a także surowce mineralne (np. materiały ilaste, kaoliny, tufy itp.), jak również wykorzystując odpady, które stanowią uboczne produkty spalania węgla UPS (popioły lotne lub żużle).

Polska nie posiada udokumentowanych złóż kopalin zeolitowych. Z powodu braku naturalnych źródeł zeolitów, wytwarzane są ich syntetyczne odpowiedniki oraz tak zwane sita molekularne, a także produkty na bazie naturalnych surowców importowanych z zagranicy.

Z literatury patentowej znanych jest szereg rozwiązań dotyczących wytwarzania zeolitów syntetycznych z popiołów lotnych. Z polskiego opisu patentowego PL 195545 znany jest sposób otrzymywania zeolitów z popiołów lotnych, zwłaszcza pochodzących ze spalania paliw węglowych w kotłach fluidalnych i pyłowych metodą alkalicznej fuzji i metodą alkalicznej hydrotermalnej aktywacji materiału bazowego. Sposób według wynalazku PL 195545 polega na tym, że do popiołu lotnego zawierającego w swym składzie chemicznym 28÷45% wagowych  $\text{SiO}_2$  i 25÷37% wagowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dodaje się NaOH w stanie stałym w stosunku wagowym od 1 do 2 części NaOH na 1 część wagową popiołu lotnego i ewentualnie czynniki modyfikujące w ilości 0÷50% wagowych. Tak powstałą mieszaninę miele się, a następnie ogrzewa wstępnie w temperaturze 300÷500°C przez 0,5÷1 h, po czym poddaje się ogrzaną wstępnie mieszaninę chłodzeniu do temperatury pokojowej. Następnie miele się ją, dodaje się do niej wodę w stosunku 5 do 15 części objętościowych wody na 1 część wagową popiołu lotnego. Wodną mieszaninę poddaje się wstrząsaniu w temperaturze pokojowej przez 8÷15 h, a następnie ogrzewaniu

w temperaturze 90÷100°C przez 5÷24 h z ewentualnym ciągłym wstrząsaniem, po czym usuwa się zużyte NaOH. Otrzymany zeolit przemywa się wodą destylowaną i suszy w temperaturze 100÷200°C przez 12÷24 h.

Z polskiego zgłoszenia patentowego P.365359 znany jest sposób wytwarzania zeolitów z popiołów lotnych, który charakteryzuje się tym, że:

- a) dokonuje się oceny składu popiołów lotnych, przynajmniej pod względem zawartości w nich krzemu,
- b) przygotowuje się mieszaninę zawierającą co najmniej zasadę, wodę i wymienione popioły lotne w proporcjach dobranych w zależności od składu popiołu,
- c) pozostawia się mieszaninę w zakresie temperatur wynoszącym od 0 do 50 na okres co najmniej 10 dni.

Z innego opisu patentowego PL 196132 znany jest sposób otrzymywania zeolitów typu Na-P1 i analcymu z popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgla kamiennych w kotłach pyłowych, poprzez ich aktywację chemiczną NaOH, a następnie aktywację hydrotermalną. Sposób charakteryzuje się tym, że popiół lotny, w którym stosunki molowe SiO<sub>2</sub> do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wynoszą od 1,7 do 2,8 aktywuje się wstępnie w warunkach normalnych roztworem NaOH o stężeniu w przedziale 4–36% Na<sub>2</sub>O, a następnie sporządza jego zawiesinę wodną, stosując korzystnie 1 część wagową popiołu na 6 części wagowych wody, doprowadza się do jej homogenizacji oraz prowadzi właściwą syntezę zawiesiny popiołowej w instalacji z autoklawem w zakresie temperatur 130–200°C, przez 3 do 48 godzin, pod ciśnieniem odpowiadającym ciśnieniu pary wytwarzanej w trakcie i czasie ogrzewania mieszaniny w autoklawie, przy stałym intensywnym mieszaniu jego zawartości, po czym otrzymaną mieszaninę zawierającą zeolity chłodzi się do temperatury pokojowej, dekantuje roztwór wodny oraz poddaje materiał przemywaniu gorącą wodą destylowaną dla usunięcia nadmiaru zużytego NaOH i suszy w znany sposób.

Inny opis patentowy CN102070155 „Preparing method of hollow sodalite zeolite crystal” dotyczy sposobu przygotowania porowatego zeolitu – sodalitu. Opisany proces obejmuje: przygotowanie roztworu w zamkniętym autoklawie, wprowadzenie gazu pod wysokim ciśnieniem i pozostawienie na jakiś czas. Następnie, uwalnia się gaz, zmniejszając ciśnienie i utrzymując roztwór syntezowy w zbiorniku do syntezy na okres otwartej krystalizacji; przetwarzania materiału syntetycznego przez pompowanie i filtrację; przemycie produktu za pomocą wody zdejonizowanej; po wysuszeniu otrzymuje się kryształy zeolitu – sodalitu. Wielkość otrzymanych kryształów może być regulowana w zakresie 6–20 mikrometrów, a średnice pustek (porów) w kryształach można regulować w zakresie 2–7 mikrometrów, zmieniając czas otwartej krystalizacji.

Inny opis patentowy CN104229816 „Organic/inorganic complex zeolite material and preparation method thereof” dotyczy organiczno/nieorganicznego złożonego materiału zeolitowego oraz sposobu jego wytwarzania. Sposób przygotowania organiczno/nieorganicznego złożonego materiału zeolitowego obejmuje następujące etapy: równomierne mieszanie surowców według stosunku molowego Na<sub>2</sub>O do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do SiO<sub>2</sub> do H<sub>2</sub>O jako (3,5–11) w ilości 1 do (2,5–10) do (16–3200), a następnie poddaje się reakcji w autoklawie, w temperaturze reakcji 160°C–220°C przez 2–24 h, chłodzeniu, płukaniu do pH 6–7, i suszeniu w temperaturze 60–100°C, w celu wytworzenia organiczno/nieorganicznego materiału zeolitowego.

Opis patentowy KR20130027299 „Obtaining method and the apparatus for water treatment formal zeolite using hydrothermal reaction in an autoclave” dotyczy urządzenia i sposobu wytwarzania zeolitu do uzdatniania wody. Sposób wytwarzania zeolitów, według tego wynalazku, obejmuje następujące etapy: mieszanie 30–40 części wagowych popiołu lotnego, 30–40 części wagowych bazaltu lub bentonitu, 8–12 części wagowych węgla sodu i zbilansowanie do uzyskania pożądanego składu np. żużlem wielkopiecowym; mieszanie z wodą w ilości 1–2,5; włożenie mieszaniny do autoklawu i przeprowadzenie reakcji syntezy hydrotermalnej przy wysokim ciśnieniu w 100–300°C.

W literaturze niepatentowej znaleźć można między innymi następujące opisy syntezy zeolitów z popiołów lotnych z dodatkiem biomasy.

W artykule „Synthesis of zeolitic materials from fly ash received from co-firing coal and biomass” *MINERALOGIA – SPECIAL PAPERS*, 38, 2011 opisana została dwustopniowa synteza hydrotermiczna zeolitów (w temperaturze 50 i 70°C z użyciem 0,5; 3,0 i 5,0 M NaOH). Surowcem były popioły lotne generowane przez współspalanie węgla (~95%) i biomasy (~5%) popiół lotny przechwycony został przez filtry elektrostatyczne w elektrowni „Kraków” S.A. Produktami syntezy były zeolity drobno krystaliczne. Uzyskano następujące fazy zeolitowe: zeolit A, Na-X, kankrynit, sodalit, faujazyt, NaP1 i chabazyt.

Według informacji ujawnionych w kolejnym artykule „Synthesis and characterization of zeolites prepared from industrial fly ash”, Environ. Monit. Assess. (2014) 186: 5721–5729 do syntezy zeolitów wykorzystano popiół lotny klasy F z elektrowni Stalowa Wola. Popiół pochodził ze spalania węgla kamiennego z 10% dodatkiem biomasy. Do syntezy zeolitów zastosowano 24-godzinną reakcję hydrotermiczną z użyciem wodorotlenku sodu. W zależności od warunków reakcji, otrzymano trzy typy zeolitów syntetycznych: Na-X (20 g popiołu lotnego, 0,5 dm<sup>3</sup>, 3 M NaOH, 75°C); Na-P1 (20 g popiołu lotnego, 0,5 dm<sup>3</sup>; 3 M NaOH, 95°C), sodalit (20 g popiołu lotnego, 0,8 dm<sup>3</sup>, 5 M NaOH + 0,4 dm<sup>3</sup> 3 M NaCl, 95°C). Produkty syntezy charakteryzowały się następującymi powierzchniami właściwymi (BET) i pojemnościami kationo-wymiennymi (CEC). CEC syntetycznych zeolitów oznaczono na podstawie nasycenia próbki jonami Ba<sup>2+</sup> jonów i desorpcji przez 1 M MgCl<sub>2</sub>. Dla Na-X BET = 166 m<sup>2</sup>/g, CEC = 1,8 meq/100 g; dla Na-P1 BET = 71 m<sup>2</sup>/g, CEC = 0,72 meq/100 g; dla sodalit BET = 33 m<sup>2</sup>/g, CEC = 0,56 meq/100 g.

W publikacji „Utilization of Fly-Ash Products from Biomass Co-combustion and Zeolite 13X for Building Energy Conservations” znajdujemy informację, iż do syntezy zeolitów wykorzystano popiół, który pochodził ze spalania węgla kamiennego i łusek ryżowych w następujących proporcjach: 100% węgla i 0% biomasy; 30% węgla i 70% biomasy; 0% węgla i 100% biomasy. W wyniku syntezy uzyskano zeolit 13X o następujących wartościach powierzchni właściwej: 100% węgla i 0% biomasy, BET = 3,8 m<sup>2</sup>/g; 30% węgla i 70% biomasy, BET = 22,6 m<sup>2</sup>/g; 0% węgla i 100% biomasy, BET = 58,5 m<sup>2</sup>/g.

Celem niniejszego wynalazku jest opracowanie sposobu syntezy zeolitów na bazie popiołów powstających w wyniku spalania biomasy oraz współspalania biomasy z węglem, który będzie procesem o znaczeniu ekonomicznym (krótki czas trwania procesu).

Według wynalazku sposób syntezy zeolitów z popiołów powstałych ze spalania i współspalania biomasy polegający na alkalicznej hydrotermalnej aktywacji w warunkach podwyższonego ciśnienia realizowany jest w następujących krokach:

- wprowadzenie do reaktora kompozycji popiołów lotnych,
- wprowadzenie do reaktora roztworu czynnika alkalicznego,
- podwyższenie ciśnienia w reaktorze,
- podgrzanie mieszaniny w reaktorze do temperatury powyżej 70°C przy jednoczesnym podwyższaniu ciśnienia w reaktorze,
- przewodzenie reakcji syntezy zeolitów w reaktorze przez okres nie przekraczający 24 godzin,
- obniżanie temperatury środowiska reakcji,
- usunięcie z układu reakcyjnego nadmiaru czynnika alkalicznego i oddzielenie produktu syntezy i jego mycie

i charakteryzuje się tym, że do reaktora wprowadza się kompozycję popiołu lotnego zawierającego w swym składzie chemicznym składniki tlenkowe w ilości SiO<sub>2</sub> 20–60% wagowych, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,1–13% wagowych, która to kompozycja zawiera popioły powstałe ze spalania i/lub współspalania biomasy – krok a), dodaje się czynnik alkaliczny w ilości od 1 do 20 ml na 1 g kompozycji popiołu lotnego – krok b), opcjonalnie wprowadza się czynniki modyfikujące, a po skomponowaniu i ujednorodnieniu przez mieszanie mieszaniny reakcyjnej wstępnie podnosi ciśnienie w układzie reakcyjnym do poziomu 0,1–0,6 MPa, korzystnie od 0,4 do 0,6 MPa – krok c), utrzymuje układ reakcyjny w tym stanie przez okres od 2 do 10 minut, następnie układ reakcyjny podgrzewa się do temperatury powyżej 70°C ze stałą prędkością 2°C/min przy jednoczesnym wzroście ciśnienia w układzie reakcyjnym do poziomu powyżej 1 MPa, korzystnie do poziomu 1,1–1,8 MPa – krok d) i utrzymuje układ reakcyjny w temperaturze powyżej 70°C i przy ciśnieniu określonym w kroku d) przez okres od 1–6 godzin, prowadząc reakcję syntezy zeolitów – krok e), następnie układ reakcyjny chłodzi się ze stałą prędkością 0,3°C/min – krok f), usuwa z układu reakcyjnego nadmiar czynnika alkalicznego – krok g), a otrzymany produkt przemycza się wodą o podwyższonej temperaturze, myje do zadanej wartości pH w wodzie popłucznej, a następnie suszy.

Korzystnie jako czynnik alkaliczny używa się wodorotlenek sodu i/lub potasu, przy czym stężenie molowe czynnika alkalicznego wynosi pomiędzy 0,5 M do 8 M, a jego ilość wynosi od 1 do 20 ml na 1 g kompozycji popiołu lotnego.

Korzystnie syntezę w reaktorze – krok e) prowadzi się w temperaturze od 75 do 160°C.

Korzystnie synteza zeolitów prowadzona jest przy użyciu reaktorów zwanych autoklawami, pod zwiększonym ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze.

Korzystnie do sporządzenia kompozycji popiołów lotnych do syntezy zeolitów używa się popioły lotne powstałe ze spalania i/lub współspalania biomasy takie jak:

- popioły lotne pochodzące ze spalania biomasy w kotłach rusztowych i fluidalnych; i/lub

- b. popioły lotne pochodzące ze współspalania biomasy w kotłach rusztowych i fluidalnych z węglem, w proporcjach węgla do biomasy od 100 : 1 do 1 : 100; i/lub
- c. mieszanki popiołów lotnych powstałe poprzez zmieszanie popiołów ze spalania lub współspalania biomasy oraz popiołów ze spalania węgla, przy czym zawartość składników tlenkowych wynosi  $\text{SiO}_2$  20–60% wagowych,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2,1–13% wagowych.

Korzystnie jako czynniki modyfikujące proces syntezy stosuje się sole nieorganiczne, korzystnie NaCl w ilości do 5% wag.

Korzystnie mycie produktu reakcji prowadzi się aż pH wody popłucznej nie jest wyższe niż 9.

Zgodnie z wynalazkiem, do ciśnieniowego reaktora chemicznego (autoklawu) wprowadzany jest popiół zawierający między innymi składniki tlenkowe:  $\text{SiO}_2$  – 20–60% wagowych,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 2,1–13% wagowych. Do sypkiego popiołu dolewany jest roztwór NaOH o stężeniu 0,5–8 M w ilości 1–20 ml roztworu na 1 g odpadu – kompozycji popiołu lotnego. Tak otrzymaną mieszaninę miesza się dokładnie (mieszanie mechaniczne) i zamyka się szczelnie w reaktorze, w którym zwiększa się ciśnienie do poziomu 0,1–0,6 MPa, korzystnie od 0,4 do 0,6 MPa, bardziej korzystnie 0,5 MPa, utrzymuje układ reakcyjny w tym stanie przez okres od 2 do 10 minut, korzystnie 5 minut i następnie układ reakcyjny podgrzewa się do temperatury powyżej 70°C ze stałą prędkością 2°C/min, korzystnie do temperatury od 75 do 160°C, bardziej korzystnie 140°C, przy jednoczesnym wzroście ciśnienia w układzie reakcyjnym do poziomu powyżej 1 MPa, korzystnie do poziomu 1,1–1,8 MPa. Czas wygrzewania w temperaturze reakcji, czyli w temperaturze powyżej 70°C wynosi 1–6 h, a ciśnienie robocze wynosi max. 1,8 MPa – prowadzenie reakcji syntezy zeolitów. Po wygrzewaniu chłodzi się układ reakcyjny z prędkością 0,3°C/min. Całkowity czas procesu wynosi do 24 h.

Po zakończeniu opisanego procesu usuwa się zużyty roztwór NaOH do odpowiedniego zbiornika. Materiał po autoklawizacji w nieznacznym stopniu wiąże się w lity osad (zestala się przy ściankach reaktora), lecz jest on łatwy do wyjęcia po delikatnym rozkruszeniu.

Otrzymane zeolity umieszcza się w zbiorniku z wodą podgrzaną do temperatury 30°C i wykorzystując myjkę ultradźwiękową płucze się je kilkakrotnie wodą do momentu uzyskania pH odcieku poniżej 9. Następnie zeolity suszy się w temperaturze 100–110°C przez 6 do 12 h.

Przeprowadzone badania potwierdziły, że wykorzystanie sposobu według wynalazku do syntezy zeolitów na bazie popiołów ze spalania i współspalania biomasy z węglem powoduje, iż możliwe jest uzyskanie zeolitów syntetycznych o programowanych własnościach, przy czym uzyskane parametry przewyższają te, którymi charakteryzują się naturalne zeolity, w szczególności jeżeli chodzi o pojemności kationo- i anionowymienne. Analizy XRD wykazały, że w wyniku procesu syntezy opisanego w wynalazku możliwe jest otrzymanie takich zeolitów jak: sodalit, faujasyt, chabazyt itp.

W wyniku syntezy przeprowadzonej metodą według wynalazku uzyskano materiał zeolitowy o znacznie podwyższonej zdolności adsorpcji wobec roztworów modelowych (1 M octanu amonu  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (pojemność wymiany kationów) oraz buforu fosforanowego ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$  w  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) o stężeniu  $\text{PO}_4$  0,04 M/dm<sup>3</sup> (pojemność wymiany anionów)). Są to roztwory, które przy porównywaniu zdolności adsorpcyjnych zeolitów są używane powszechnie jako reprezentatywne.

Przyczyn korzystnych skutków zastosowania popiołów lotnych powstałych w trakcie spalania oraz współspalania biomasy wraz z węglem jako materiału do syntezy zeolitów należałoby upatrywać w równoczesnym występowaniu w nim korzystnej dla procesu zeolityzacji ilości składników mineralnych pochodzących zarówno z popiołów ze spalania biomasy (leśnej i rolniczej i in.), jak również pochodzących z popiołów lotnych powstałych w trakcie współspalania z węglem. W zależności od rodzaju biomasy użytej do spalania otrzymuje się różne ilości składników mineralnych wykorzystywanych do syntezy zeolitów. Dla przykładu popioły ze spalania biomasy PKS (Palm Kernell Shell – rozdrobniona łupina orzecha palmy – olejowca gwinejskiego) zawierają w swoim składzie do 55% wagowych  $\text{SiO}_2$ , podobnym składem charakteryzują się popioły ze spalania słomy, natomiast popioły ze spalania łusek słonecznika posiadają w swoim składzie jedynie do około 30% wagowych  $\text{SiO}_2$ .

Zeolity otrzymane sposobem według wynalazku charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą i korzystnymi średnimi średnicami porów. Przewagą nad innymi rozwiązaniami jest prostota metody, niskie koszty i krótki czas trwania procesu. Dodatkowo dowiedziono, że materiały zeolitowe otrzymane w sposób zgodny z wynalazkiem charakteryzują się lepszymi parametrami niż oferowane komercyjnie na rynku zeolity naturalne.

Wynalazek objaśniono poniżej w przykładach wykonania, ujawniających warianty wytwarzania materiału zeolitowego dla trzech różnych materiałów wejściowych.

Otrzymane formy morfologiczne zeolitów ujawnione są na fotografiach:

Fig. 1 Przykładowy schemat procesu nagrzewania i chłodzenia mieszaniny reakcyjnej – przykład 1,

Fig. 2 Morfologia form zeolitowych uzyskanych z popiołu ze spalania biomasy – przykład 1,

Fig. 3 Morfologia form zeolitowych uzyskanych z popiołu ze współspalania węgla i 5% biomasy – przykład 2,

Fig. 4 Morfologia form zeolitowych uzyskanych z popiołu ze współspalania węgla i 20% biomasy, przykład 3.

### Przykład 1

Do syntezy zeolitu wykorzystano popiół lotny fluidalny pochodzący ze spalania biomasy leśnej i łusek słonecznika. Miałkość popiołu wynosiła 13,25%.

Do autoklawu wprowadzono popiół zawierający składniki tlenkowe:  $\text{SiO}_2$  – 42,0% wagowych,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 8,7% wagowych. Do sypkiego popiołu dolewano roztwór NaOH o stężeniu 0,5 M w ilości 1000 ml roztworu na 250 g odpadu, następnie dokładnie mieszano do homogenizacji mieszaniny reakcyjnej i zamknięto szczelnie w autoklawie, w którym zwiększono ciśnienie do poziomu 0,4 MPa. Po upływie 5 minut rozpoczęto podgrzewanie do temperatury  $120^\circ\text{C}$  z prędkością  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  jednocześnie podwyższając ciśnienie robocze w reaktorze. Czas wygrzewania w temperaturze reakcji wynosił 4 h, a ciśnienie robocze wynosiło 1,1 MPa. Po wygrzewaniu chłodzono całość układu z prędkością  $0,3^\circ\text{C}/\text{min}$ . Całkowity czas procesu wynosił około 22 h.

Po zakończeniu procesu syntezy usunięto zużyty roztwór NaOH do zbiornika. Otrzymane zeolity umieszczono w zbiorniku z wodą podgrzaną do temperatury  $30^\circ\text{C}$  i wykorzystując myjkę ultradźwiękową płukano je kilkakrotnie wodą do momentu uzyskania pH odcieku poniżej 9. Następnie suszono w temperaturze  $100\text{--}110^\circ\text{C}$  przez 6 h.

Dokonano analizy porównawczej zeolitu otrzymanego sposobem według wynalazku zgodnie z przykładem 1 a zeolitem naturalnym – klinoptylolitem pochodzącym ze Słowacji (okolice Koszyc), uzyskane wyniki poniżej.

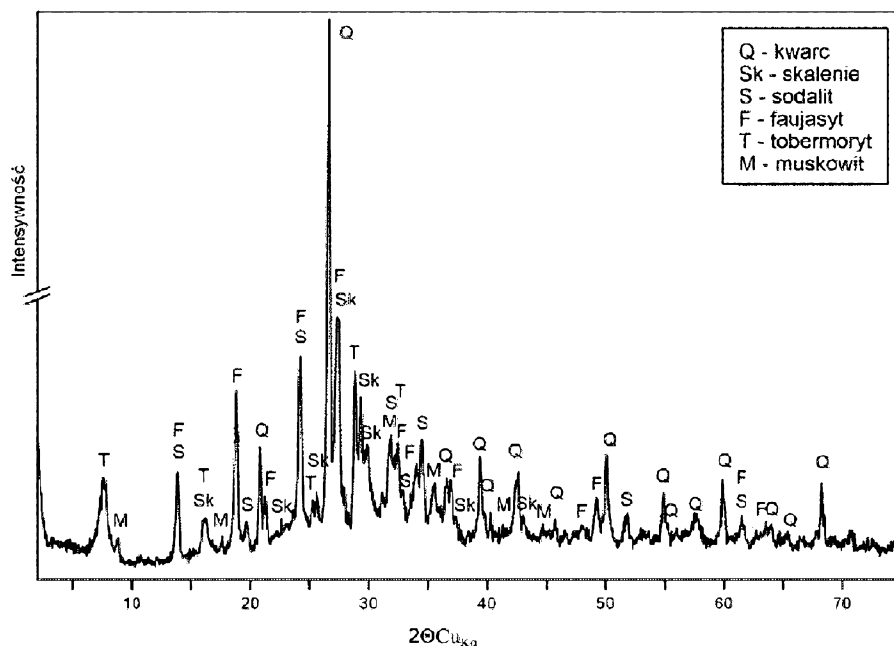


Diagram 1. Dyfraktogram materiału po syntezie z przykładu 1 wraz z identyfikacją faz

Tabela 1

Pojemność kationo- i anionowymienna materiału po syntezie według przykładu 1 oraz klinoptylolitu ze Słowacji

|                                       | AEC [meq/100g] | CEC [meq/100g] |
|---------------------------------------|----------------|----------------|
| Materiał po syntezie według wynalazku | 84,90          | 18,95          |
| Klinoptylolit ze Słowacji             | 17,38          | 68,73          |

### Przykład 2

Do syntezy zeolitów skierowano popiół lotny fluidalny pochodzący ze współspalania biomasy, którą dodano w procesie spalania w ilości 5%. Biomasa składała się z 20% zrębków drzewnych oraz 80% słomy. Miałkość popiołu wynosiła 41,96%.

Do autoklawu wprowadzono popiół zawierający składniki tlenkowe:  $\text{SiO}_2$  – 57,0% wagowych,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 6,7% wagowych. Do sykiego popiołu dolewano roztwór NaOH o stężeniu 2 M w ilości 5000 ml roztworu na 250 g odpadu, następnie dokładnie mieszano i zamknięto szczelnie w autoklawie, w którym zwiększono ciśnienie do poziomu 0,6 MPa. Po upływie 5 minut rozpoczęto podgrzewanie do temperatury 80°C z prędkością 2°C/min jednocześnie podwyższając ciśnienie robocze w reaktorze. Czas wygrzewania w temperaturze reakcji wynosił 6 h, a ciśnienie robocze wynosiło 1,1 MPa. Po wygrzewaniu chłodzono całość układu z prędkością 0,3°C/min. Całkowity czas procesu wynosił do 24 h.

Po zakończeniu opisanego procesu usunięto zużyty roztwór NaOH do odpowiedniego zbiornika. Otrzymane zeolity umieszczono w zbiorniku z wodą podgrzaną do temperatury 30°C i wykorzystując myjkę ultradźwiękową płukano je kilkakrotnie wodą do momentu uzyskania pH odcieku poniżej 9. Następnie suszono w temperaturze 100–110°C przez 12 h.

Dokonano analizy porównawczej zeolitu otrzymanego sposobem według wynalazku zgodnie z przykładem 2 a zeolitem naturalnym – klinoptylolitem ze Słowacji, uzyskane wyniki poniżej.

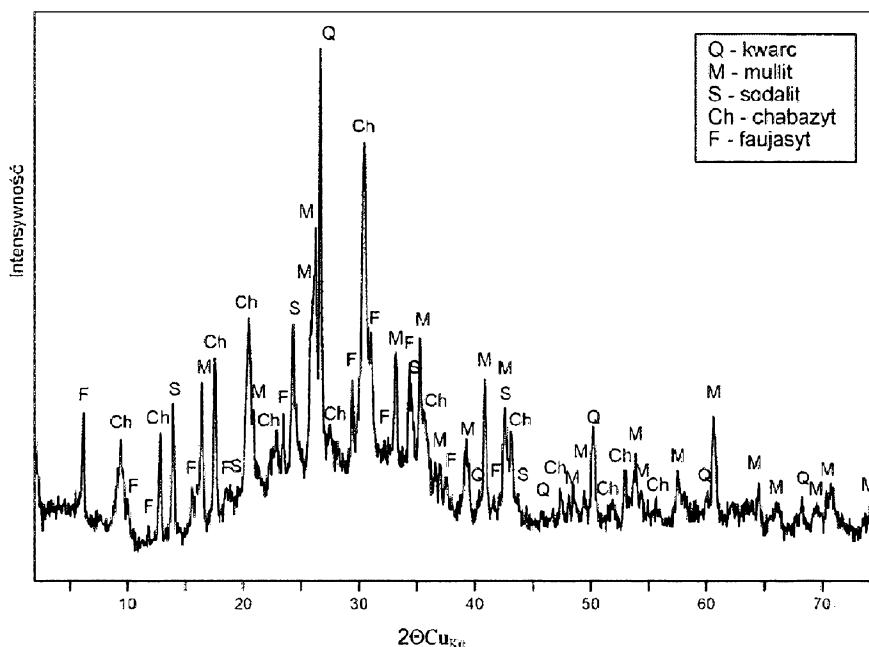


Diagram 2. Dyfraktogram materiału po syntezie zgodnie z przykładem 2 wraz z identyfikacją faz

Tabela nr 3

Pojemność kationo- i anionowymienialna materiału po syntezie według przykładu 2 wynalazku oraz klinoptylolitu ze Słowacji

|                                       | AEC [meq/100g] | CEC [meq/100g] |
|---------------------------------------|----------------|----------------|
| Materiał po syntezie według wynalazku | 73,34          | 146,07         |
| Klinoptylolit ze Słowacji             | 17,38          | 68,73          |

### Przykład 3

Do syntezy zeolitów wykorzystano popiół lotny fluidalny pochodzący ze współspalania biomasy, którą dodano do procesu spalania w ilości 20% w stosunku do ilości węgla. Biomasa składała się w 20% ze zrębków drzewnych oraz w 80% z biomasy rolniczej – łuski słonecznika i słoma.

Do autoklawu wprowadzono popiół zawierający składniki tlenkowe:  $\text{SiO}_2$  – 49,0% wagowych,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 5,9% wagowych. Do sykiego popiołu dolewano roztwór NaOH o stężeniu 8 M w ilości 3000 ml roztworu na 250 g odpadu, następnie dokładnie mieszano i zamknięto szczelnie w autoklawie, w którym zwiększono ciśnienie do poziomu 0,5 MPa. Po upływie 5 minut rozpoczęto podgrzewanie do temperatury  $160^\circ\text{C}$  z prędkością  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , jednocześnie podwyższając ciśnienie robocze w reaktorze. Czas wygrzewania w temperaturze reakcji wynosił 6 h, a ciśnienie robocze wynosiło 1,8 MPa. Po wygrzewaniu chłodzono całość układu z prędkością  $0,3^\circ\text{C}/\text{min}$ . Całkowity czas procesu wynosił 24 h.

Po zakończeniu opisanego procesu usunięto zużyty roztwór NaOH do odpowiedniego zbiornika. Otrzymane zeolity umieszczono w zbiorniku z wodą podgrzaną do temperatury  $30^\circ\text{C}$  i wykorzystując myjkę ultradźwiękową płukano je kilkakrotnie wodą do momentu uzyskania pH odcieku poniżej 9. Następnie suszono w temperaturze  $100\text{--}110^\circ\text{C}$  przez 6 h.

Dokonano analizy porównawczej zeolitu otrzymanego sposobem według wynalazku zgodnie z przykładem 3 a zeolitem naturalnym – klinoptylolitem ze Słowacji, uzyskane wyniki poniżej.

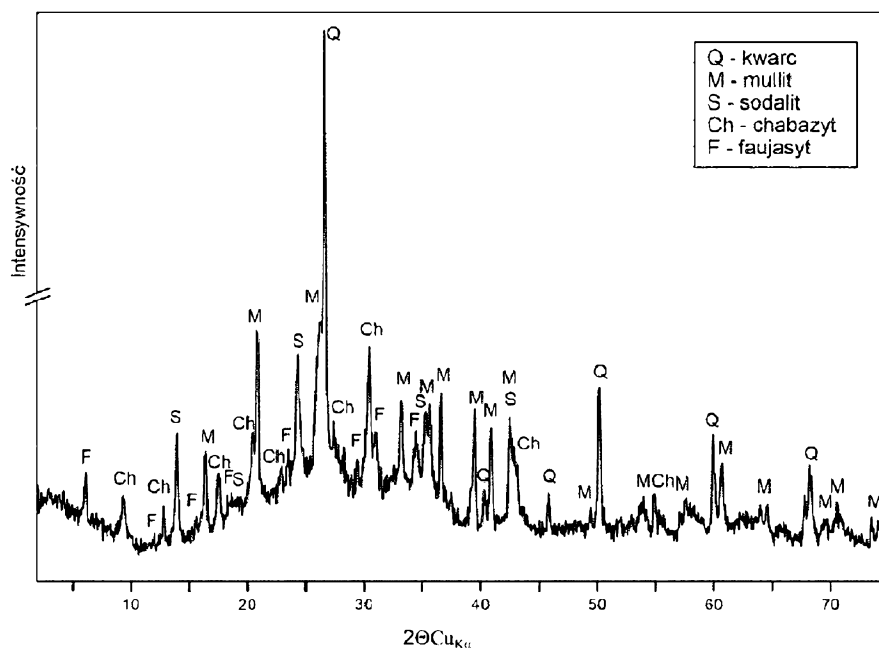


Diagram 3. Dyfraktogram materiału po syntezie według wynalazku z przykładu 3 wraz z identyfikacją faz

Tabela nr 3

Pojemność kationo- i anionowymienna materiału po syntezie według wynalazku z przykładu 3 oraz klinoptylolitu ze Słowacji

|                                       | AEC [meq/100g] | CEC [meq/100g] |
|---------------------------------------|----------------|----------------|
| Materiał po syntezie według wynalazku | 54,87          | 110,78         |
| Klinoptylolit ze Słowacji             | 17,38          | 68,73          |

### Zastrzeżenia patentowe

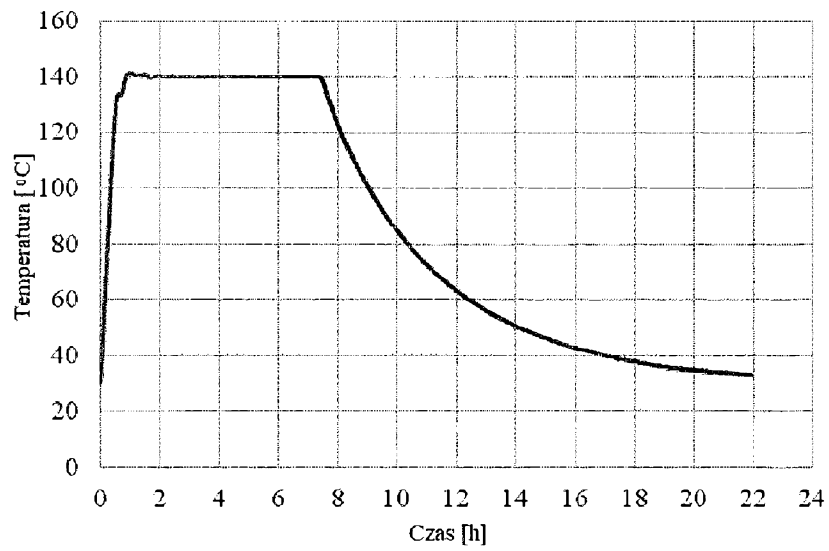
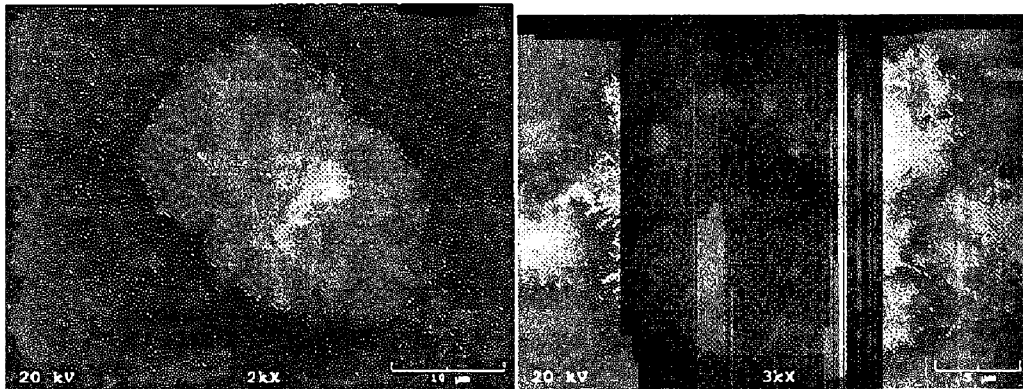
1. Sposób syntezy zeolitów z popiołów powstałych ze spalania i współspalania biomasy polegający na alkalicznej hydrotermalnej aktywacji w warunkach podwyższonego ciśnienia realizowany w następujących krokach:
  - a) wprowadzenie do reaktora kompozycji popiołów lotnych,
  - b) wprowadzenie do reaktora roztworu czynnika alkalicznego,

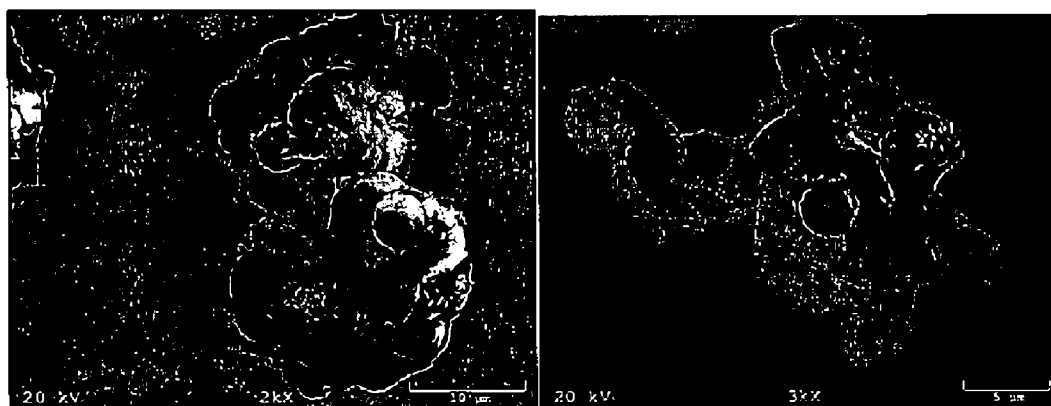
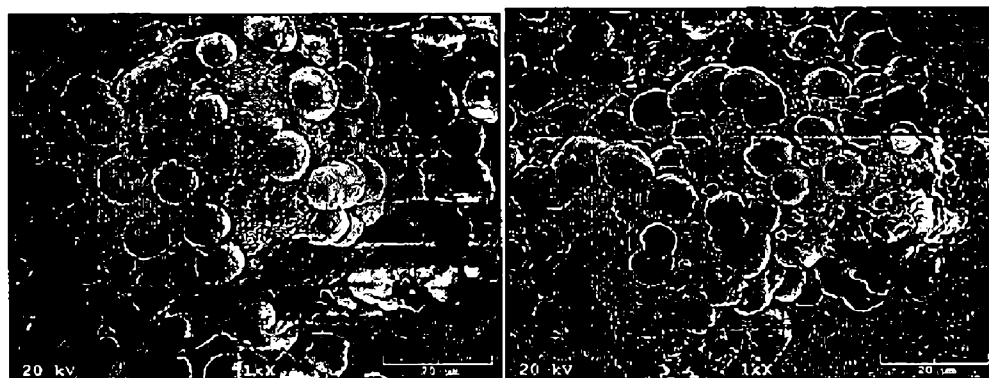


- c) podwyższenie ciśnienia w reaktorze,
- d) podgrzanie mieszaniny w reaktorze do temperatury powyżej 70°C przy jednoczesnym podwyższaniu ciśnienia w reaktorze,
- e) prowadzenie reakcji syntezy zeolitów w reaktorze przez okres nie przekraczający 24 godzin,
- f) obniżanie temperatury środowiska reakcji,
- g) usunięcie z układu reakcyjnego nadmiaru czynnika alkalicznego i oddzielenie produktu syntezy i jego mycie

**znamienny tym**, że do reaktora wprowadza się kompozycję popiołu lotnego zawierającego w swym składzie chemicznym składniki tlenkowe w ilości  $\text{SiO}_2$  20–60% wagowych,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2,1–13% wagowych, która to kompozycja zawiera popioły powstałe ze spalania i/lub współspalania biomasy – krok a), dodaje się czynnik alkaliczny w ilości od 1 do 20 ml na 1 g kompozycji popiołu lotnego – krok b), opcjonalnie wprowadza się czynniki modyfikujące, a po skomponowaniu i ujednorodnieniu przez mieszanie mieszaniny reakcyjnej wstępnie podnosi ciśnienie w układzie reakcyjnym do poziomu 0,1–0,6 MPa, korzystnie od 0,4 do 0,6 MPa – krok c), utrzymuje układ reakcyjny w tym stanie przez okres od 2 do 10 minut, następnie układ reakcyjny podgrzewa się do temperatury powyżej 70°C ze stałą prędkością 2°C/min przy jednoczesnym wzroście ciśnienia w układzie reakcyjnym do poziomu powyżej 1 MPa, korzystnie do poziomu 1,1–1,8 MPa – krok d) i utrzymuje układ reakcyjny w temperaturze powyżej 70°C i przy ciśnieniu określonym w kroku d) przez okres od 1–6 godzin prowadząc reakcję syntezy zeolitów – krok e), następnie układ reakcyjny chłodzi się ze stałą prędkością 0,3°C/min – krok f), usuwa z układu reakcyjnego nadmiar czynnika alkalicznego – krok g), a otrzymany produkt przemycza się wodą o podwyższonej temperaturze, myje do zadanej wartości pH w wodzie popłucznej, a następnie suszy.

- 2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako czynnik alkaliczny używa się wodorotlenek sodu i/lub potasu, przy czym stężenie molowe czynnika alkalicznego wynosi pomiędzy 0,5 M do 8 M, a jego ilość wynosi od 1 do 20 ml na 1 g kompozycji popiołu lotnego.
- 3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że syntezę w reaktorze – krok e) prowadzi się w temperaturze od 75 do 160°C.
- 4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że synteza zeolitów prowadzona jest przy użyciu reaktorów zwanych autoklawami, pod zwiększonym ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze.
- 5. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że do sporządzenia kompozycji popiołów lotnych do syntezy zeolitów używa się popioły lotne powstałe ze spalania i/lub współspalania biomasy takie jak:
  - a. popioły lotne pochodzące ze spalania biomasy w kotłach rusztowych i fluidalnych; i/lub
  - b. popioły lotne pochodzące ze współspalania biomasy w kotłach rusztowych i fluidalnych z węglem, w proporcjach węgla do biomasy od 100 : 1 do 1 : 100; i/lub
  - c. mieszanki popiołów lotnych powstałe poprzez zmieszanie popiołów ze spalania lub współspalania biomasy oraz popiołów ze spalania węgla, przy czym zawartość składników tlenkowych wynosi  $\text{SiO}_2$  20–60% wagowych,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2,1–13% wagowych.
- 6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako czynniki modyfikujące proces syntezy stosuje się sole nieorganiczne, korzystnie NaCl w ilości do 5% wagowych.
- 7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mycie produktu reakcji prowadzi się aż pH wody popłucznej nie jest wyższe niż 9.

**Rysunki****Fig.1****Fig.2**

**Fig.3****Fig.4**