RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **196132**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **357254**

(51) Int.Cl.
C01B 39/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **21.11.2002**

(54) **Sposób otrzymywania zeolitów typu Na-P1 i analcymu z popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgli kamiennych w kotłach pyłowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
31.05.2004 BUP 11/04

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.12.2007 WUP 12/07

(73) Uprawniony z patentu:
Główny Instytut Górnictwa,Katowice,PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
Zdzisław Adamczyk,Pszczyna,PL
Barbara Białecka,Mysłowice,PL

(57) Sposób otrzymywania zeolitów typu Na-P1 i analcymu z popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgli kamiennych w kotłach pyłowych, poprzez ich aktywację chemiczną NaOH, a następnie aktywację hydrotermalną, **znamienny tym**, że popiół lotny, w którym stosunki molowe SiO_2 do Al_2O_3 wynoszą od 1,7 do 2,8 aktywuje się wstępnie w warunkach normalnych roztworem NaOH o stężeniu w przedziale 4-36% Na_2O, a następnie sporządza jego zawiesinę wodną, stosując korzystnie 1 część wagową popiołu na 6 części wagowych wody i doprowadzając do jej homogenizacji oraz prowadzi się 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.

PL 196132 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania zeolitów typu Na-P1 i analcymu z popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgli kamiennych w kotłach pyłowych, poprzez ich aktywację chemiczną NaOH, a następnie aktywację hydrotermalną.

Synteza zeolitów to nowa możliwość zagospodarowania znacznej ilości wytworzonych popiołów lotnych poprzez ich przekształcenie w materiał zeolitowy na drodze hydrotermicznej, alkalicznej aktywacji. W zależności od charakterystyki chemicznej i morfologicznej wyjściowych popiołów lotnych, stosowanych roztworów wodnych NaOH i/lub KOH o zróżnicowanych stężeniach, temperatury, ciśnienia i czasu reakcji oraz rozwiązań aparaturowych, w których prowadzi się syntezę, takich jak szkło, piece mikrofalowe, ultradźwięki, reaktory, autoklawy i tym podobne, uzyskuje się zróżnicowane mieszaniny zeolitów i innych minerałów.

Znany jest, na przykład z polskiego opisu patentowego nr PL 191538 (P.336912), sposób otrzymywania zeolitu typu mordenit z glinonośnych popiołów lotnych ze spalania węgla brunatnego. Sposób polega na tym, że zawiesinę wodną popiołów lotnych traktuje się kwasem siarkowym, po częściowym przereagowaniu, zdekantyzowanym kwasem wytrąca się hydrożel kwasu krzemowego z roztworu wodnego krzemianu sodowego o module molowym od 2,5 do 3,4 i dodaje popioły lotne uprzednio traktowane kwasem siarkowym, w takiej ilości wody, aby stosunek molowy w układzie SiO_2 do Al_2O_3 wynosił 7 do 16, całość traktuje się roztworem NaOH lub Na_2CO_3 oraz wodą w takiej ilości, aby stosunek molowy całości H_2O do Al_2O_3 wynosił 500 do 1500, a uzyskany hydrożel glinokrzemianu sodowego typu modernit poddaje się hydrotermalnej krystalizacji, otrzymując krystaliczny mordenit.

Znany jest również, na przykład z polskiego zgłoszenia nr P.346102, sposób otrzymywania zeolitów z popiołów lotnych, zwłaszcza pochodzących ze spalania paliw węglowych w kotłach fluidalnych i pyłowych na drodze ich stapiania. Sposób charakteryzuje się tym, że do popiołu lotnego zawierającego w swym składzie chemicznym 28-45% wagowych SiO_2 i 25-37% wagowych Al_2O_3 dodaje się NaOH w stanie stałym w stosunku wagowym od 1 do 2 części wagowych NaOH na 1 część wagową popiołu lotnego i ewentualnie czynniki modyfikujące w ilości 0-50% wagowych. Tak powstałą mieszaninę mieli się, a następnie ogrzewa wstępnie w temperaturze 300-500°C przez 0,5-1 godziny, po czym poddaje ją chłodzeniu do temperatury pokojowej, mieleniu i dodaje do niej wodę w stosunku 5 do 15 części objętościowych wody na jedną część wagową popiołu lotnego. Wodną mieszaninę poddaje się wstrząsaniu w temperaturze pokojowej przez 8-15 godzin, a następnie ogrzewaniu w temperaturze 90-100°C przez 5-24 godzin z ewentualnym ciągłym wstrząsaniem, po czym usuwa się zużyte NaOH, a otrzymany zeolit przemywa wodą destylowaną i suszy w temperaturze 100-200°C przez 12-24 godzin.

W sposobie otrzymywania zeolitów typu Na-P1 i analcymu z popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgli kamiennych w kotłach pyłowych, poprzez ich aktywację chemiczną NaOH, a następnie aktywację hydrotermalną, według wynalazku, popiół lotny, w którym stosunki molowe SiO_2 do Al_2O_3 wynoszą od 1,7 do 2,8 aktywuje się wstępnie w warunkach normalnych roztworem NaOH o stężeniu w przedziale 4-36% Na_2O, a następnie sporządza jego zawiesinę wodną, stosując korzystnie 1 część wagową popiołu na 6 części wagowych wody i doprowadzając do jej homogenizacji oraz prowadzi się właściwą syntezę zawiesiny popiołowej w instalacji z autoklawem. Syntezę prowadzi się w zakresie temperatur 130-200°C, przez 3 do 48 godzin, pod ciśnieniem odpowiadającym ciśnieniu pary wytwarzanej w trakcie i w czasie ogrzewania mieszaniny w autoklawie, przy stałym i intensywnym mieszaniu jego zawartości. 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.

Sposób według wynalazku umożliwia produkcję zeolitów ze znaczną efektywnością, rosnącą ze wzrostem temperatur. Przedłużenie czasu syntezy pozwala na otrzymywanie określonych faz zeolitów w niższej temperaturze. Równocześnie stężenie zastosowanego roztworu do aktywacji chemicznej popiołu wpływa istotnie na otrzymanie określonego typu zeolitu. W każdej temperaturze reakcji, za wyjątkiem 200°C przy maksymalnym stężeniu Na_2O, uzyskuje się zeolit typu Na-P1, a w zależności od stężenia roztworu aktywującego mieszaninę zeolitu typu Na-P1 i analcymu. W temperaturze 200°C, dla maksymalnego stężenia Na_2O, otrzymuje się czysty analcym.

Zastosowanie sposobu według wynalazku zapewnia minimalizację strumienia odpadów z energetycznego spalania paliw i eliminację ryzyka środowiskowego związanego z ich składowaniem. Wykorzystanie odpadów jako pełnowartościowych surowców wpływa na ochronę litosfery oraz umożliwia

szersze udostępnienie gospodarce tanich zeolitów, między innymi do osuszania i oczyszczania gazów, oczyszczania wód i ścieków, a także stosowania w przemyśle rafineryjnym.

Przedmiot wynalazku jest dokładniej przedstawiony w przykładach zastosowania poniżej.

P r z y k ł a d I. Popiół lotny ze spalania węgli kamiennych w kotłach pyłowych, składający się z 46-49% wagowych SiO_2, 31-36% wagowych Al_2O_3, 5-8% wagowych Fe_2O_3, 3-5% wagowych CaO, 0,5-6% wagowych MgO, 0,1-0,3% wagowych Na_2O, 0,1-0,2% wagowych K_2O, 0,1-0,4% wagowych $S_{całk}$, 1-3% wagowych straty prażenia, aktywuje się wstępnie w warunkach normalnych roztworem NaOH o stężeniu 12% Na_2O, po czym sporządza się jego zawiesinę wodną, stosując 1 część wagową popiołu na 6 części wagowych wody i doprowadza do jej homogenizacji. Następnie prowadzi się właściwą syntezę zawiesiny popiołowej w instalacji z autoklawem, w temperaturze 200°C przez 6 godzin, pod ciśnieniem odpowiadającym ciśnieniu pary wytwarzanej w trakcie i czasie ogrzewania mieszaniny w autoklawie, przy stałym intensywnym mieszaniu jego zawartości. Otrzymaną mieszaninę zawierającą zeolit typu Na-P1 chłodzi się do temperatury pokojowej, dekantuje roztwór wodny oraz poddaje materiał przemywaniu gorącą wodą destylowaną w celu usunięcia nadmiaru zużytego NaOH i suszy w temperaturze 100°C. Skuteczność procesu syntezy osiągnięta w takich warunkach wynosi 65%.

P r z y k ł a d II. W warunkach prowadzenia procesu jak w przykładzie I, przy zmianie stężenia roztworu na 23% Na_2O, w wyniku syntezy otrzymuje się zeolit typu Na-P1 i analcym. Skuteczność procesu syntezy wynosi w tym przypadku 80%.

P r z y k ł a d III. W warunkach prowadzenia procesu jak w przykładzie I, przy zmianie stężenia roztworu na 36% Na_2O, w wyniku syntezy otrzymuje się analcym. Skuteczność procesu syntezy wynosi 90%.

P r z y k ł a d IV. W warunkach prowadzenia procesu jak w przykładzie I, przy zmianie stężenia roztworu na 36% Na_2O i temperatury syntezy na 150°C, otrzymuje się zeolit typu Na-P1. Skuteczność procesu syntezy wynosi 65%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania zeolitów typu Na-P1 i analcymu z popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgli kamiennych w kotłach pyłowych, poprzez ich aktywację chemiczną NaOH, a następnie aktywację hydrotermalną, **znamienny tym**, że popiół lotny, w którym stosunki molowe SiO_2 do Al_2O_3 wynoszą od 1,7 do 2,8 aktywuje się wstępnie w warunkach normalnych roztworem NaOH o stężeniu w przedziale 4-36% Na_2O, a następnie sporządza jego zawiesinę wodną, stosując korzystnie 1 część wagową popiołu na 6 części wagowych wody i doprowadzając do jej homogenizacji oraz prowadzi się 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.

Departament Wydawnictw UP RP
Nakład 50 egz. Cena 2,00 zł.