

Tomasz Walek

***Adsorpcja SO_2 i NO_x na złożu zeolitów syntetycznych
otrzymanych z popiołów lotnych***

Praca ta przedkładana jest jako rozprawa doktorska

RADZIE NAUKOWEJ

INSTYTUTU INŻYNIERII OCHRONY ŚRODOWISKA

POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Promotor: dr hab. inż. Tomasz T. Suchecki, prof. nzw. w Pol. Śl.

luty 2004

Praca wykonywana była w Zakładzie Ochrony Powietrza Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN (2000 – 2002) oraz w Zakładzie Zarządzania Środowiskiem Wydziału Organizacji i Zarządzania Politechniki Śląskiej (2002 – 2003).

Składam podziękowania dla Promotora,
dr hab. inż. Tomasza T. Sucheckiego, Prof. nzw. w Pol. Śl.,
za całościową opiekę merytoryczną i pomoc w organizacji i realizacji pracy.

Pragnę również podziękować dyrekcji IPIŚ PAN, a w szczególności
Pani Dyrektor Prof. dr hab. inż. Czesławie Rosik-Dulewskiej,
za zapewnienie dogodnych warunków do wykonania opisanych doświadczeń.

Dziękuję Panu Dziekanowi Prof. dr hab. inż. Andrzejowi Karbownikowi
za stworzenie sprzyjających warunków do zakończenia pracy.

Składam podziękowania Radzie Naukowej Politechniki Wrocławskiej
za przejęcie i kontynuację mego przewodu doktorskiego.

Dziękuję współpracownikom z Instytutu za pomoc w realizacji części doświadczalnej pracy.

SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE	4
SPIS RYSUNKÓW	5
SPIS TABEL	9
1 WSTĘP	10
2 CZĘŚĆ PRZEGLĄDOWA.....	13
2.1 OCZYSZCZANIE GAZÓW ODLOTOWYCH.....	13
2.2 ZEOLITY - STRUKTURA I WŁASNOŚCI	16
2.3 SYNTEZA ZEOLITÓW Z POPIOŁÓW LOTNYCH	18
2.4 ADSORPCJA SO ₂ I NO _x NA ZEOLITACH.....	25
2.5 INNE ZASTOSOWANIA ZEOLITÓW Z POPIOŁÓW LOTNYCH	30
2.6 PODSUMOWANIE CZĘŚCI PRZEGLĄDOWEJ.....	31
3 CEL PRACY	32
4 CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	33
4.1 SYNTEZA ZEOLITÓW.....	33
4.1.1 WYKORZYSTANE POPIOŁY LOTNE I ICH CHARAKTERYSTYKA ..	33
4.1.2 OBRÓBKA WSTĘPNA POPIOŁU LOTNEGO	36
4.1.3 STANOWISKO BADAWCZE.....	37
4.1.4 PROCES ZEOLITYZACJI POPIOŁU LOTNEGO	39
4.1.5 IDENTYFIKACJA I CHARAKTERYSTYKA ZEOLITÓW	41
4.2 ADSORPCJA SO ₂ I NO.....	41
4.2.1 STANOWISKO BADAWCZE.....	41
4.2.2 METODYKA WYKONYWANIA POMIARÓW	44
4.2.3 SPOSÓB OPRACOWANIA WYNIKÓW	44
4.3 PODSUMOWANIE CZĘŚCI DOŚWIADCZALNEJ.....	47
5 UZYSKANE WYNIKI I ICH DYSKUSJA.....	48
5.1 SYNTEZA ZEOLITÓW.....	48
5.1.1 ZAKRES PRZEPROWADZONYCH PROCESÓW SYNTEZY	48
5.1.2 IDENTYFIKACJA I CHARAKTERYSTYKA OTRZYMANYCH ZEOLITÓW.....	53
5.1.3 OPTIMALIZACJA SYNTEZY ZEOLITÓW	70
5.1.4 PODSUMOWANIE SYNTEZY ZEOLITÓW	86
5.2 ADSORPCJA SO ₂ I NO.....	88
5.2.1 ZAKRES WYKONANYCH POMIARÓW	88
5.2.2 ADSORPCJA SO ₂	91
5.2.3 ADSORPCJA NO	113
5.2.4 ADSORPCJA W UKŁADZIE SO ₂ - NO - CO ₂	123
5.2.5 ADSORPCJA W UKŁADZIE SO ₂ - NO - CO ₂ - O ₂	137
5.2.6 PODSUMOWANIE ADSORPCJI SO ₂ i NO	144
5.3 APLIKACJE TECHNOLOGICZNE	146
6 WNIOSKI KOŃCOWE.....	149
7 PODSUMOWANIE.....	151
8 LITERATURA	153
WYKAZ PUBLIKACJI.....	157

STRESZCZENIE

W części przeglądowej pracy zawarto charakterystykę metod oczyszczania gazów z zanieczyszczeń gazowych. Opisano strukturę i własności zeolitów. Przeprowadzono szczegółową analizę procesów syntezy zeolitów z popiołów lotnych na podstawie najnowszej literatury przedmiotu. Dokonano analizy dotychczasowych badań adsorpcji SO_2 i NO_x na zeolitach, ze szczególnym uwzględnieniem zeolitów uzyskanych z popiołów lotnych. Przedstawione zostały także możliwości aplikacyjne zeolitów z popiołów lotnych. Zidentyfikowano nieprzebadane obszary w zakresie syntezy zeolitów z popiołów lotnych, jak i adsorpcji tlenków siarki i azotu na tego typu zeolitach.

Do syntezy zeolitów pobrano próbki popiołu lotnego z dwóch elektrowni opalanych węglem kamiennym. Poddano je różnym wariantom obróbki wstępnej, która obejmowała: rozdział frakcyjny, separację magnetyczną i dopalanie. Tak przygotowane próbki popiołu lotnego były wykorzystane do syntezy zeolitów. Zaprojektowano i wykonano stanowiska laboratoryjne, na których wykonano blisko 500 różnych syntezy zeolitów. Parametry tych syntezy zmieniane były w zakresie: stężenie roztworu NaOH - $1 \div 3 \text{ mol dm}^{-3}$, stężenie popiołu w roztworze - $33 \div 300 \text{ g dm}^{-3}$, temperatura reakcji - $20 \div 100^\circ\text{C}$, czas reakcji - $1 \text{ h} \div 3$ miesiące. Część uzyskanych próbek materiału zeolitycznego poddano badaniom identyfikacyjnym XRD oraz analizom SEM i BET. Zidentyfikowano następujące fazy zeolityczne: Na-P, Na-P1, Linde-B1, Na-X, Hydroksy-Sodalit, JCPDS 42-0216 i JCPDS 38-0021 (oznaczenia według numeracji International Centre for Diffraction Data). Wykazano możliwość optymalizacji procesu syntezy zeolitów ze względu na pożądany rodzaj produktu. Dowiedziono doświadczalnie, że możliwe jest uzyskanie zeolitów w warunkach nie opisanych dotychczas w literaturze. Pozostałe wyniki prezentowane w pracy są zgodne z prezentowanymi w literaturze.

Przeprowadzono badania adsorpcji SO_2 i NO na stałym złożu z otrzymanych zeolitów w następujących układach: $\text{SO}_2\text{-N}_2$, NO-N_2 , $\text{SO}_2\text{-NO-CO}_2\text{-N}_2$, $\text{SO}_2\text{-NO-CO}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$. Procesy adsorpcji prowadzone były w temperaturach od 20 do 170°C . Czas kontaktu gazu ze złożem wynosił $0,2 \text{ s}$, co odpowiada najkrótszym czasom spotykany w metodach typu duct-injection. Wyznaczono krzywe przebiegu i nasycenia złoża oraz obliczono odpowiednie pojemności sorpcyjne. Analiza różnic w wielkościach adsorpcji zarejestrowanych dla różnych próbek materiału zeolitycznego pozwoliła na ustalenie wpływu parametrów procesu syntezy zeolitów na wielkość adsorpcji. Maksymalne wielkości adsorpcji wynosiły 45 mg SO_2 i $169 \mu\text{g NO}$ na gram materiału zeolitycznego.

Dokonano analizy możliwości aplikacji technologicznych uzyskanego materiału zeolitycznego.

Sformułowano 8 wniosków końcowych dotyczących zagadnień syntezy i adsorpcji.

Praca ma 158 stron, zawiera 132 rysunki, 13 tabel. Cytowanych jest 83 pozycji literaturowych.

SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 2-1. Budowa tetraedr glinu lub krzemu w strukturze zeolitów.....	16
Rysunek 2-2. Układ przestrzenny tetraedr w strukturze krystalicznej zeolitów.....	17
Rysunek 2-3. Występujące w strukturach zeolitycznych poliedry utworzone z połączonych tetraedr.....	17
Rysunek 2-4. Rozkład ładunków elektrycznych w strukturze zeolitu.....	18
Rysunek 2-5. Schemat stanowisk do badań adsorpcji na zeolitach z popiołu lotnego.....	26
Rysunek 2-6. Porównanie danych literaturowych pojemności adsorpcyjnej zeolitów uzyskanych z popiołu lotnego z innymi zeolitami syntetycznymi.....	28
Rysunek 4-1. Schemat przebiegu procesu suszenia materiału zeolitycznego.....	40
Rysunek 4-2. Kodowy opis próbek materiału zeolitycznego.....	40
Rysunek 4-3. Schemat reaktora.....	43
Rysunek 4-4. Wyznaczanie czasu przebiecia i nasycenia złoża z uwzględnieniem inercji układu pomiarowego na podstawie wykresów zarejestrowanych w trakcie pomiarów.....	45
Rysunek 4-5. Ilustracja metody obliczania pojemności sorpcyjnej złoża na podstawie krzywych pomiarowych adsorpcji.....	46
Rysunek 5-1. Wykres XRD popiołu lotnego - próbka nr 1.....	54
Rysunek 5-2. Wykres XRD zeolitu z grupy I - próbka nr 34.....	54
Rysunek 5-3. Wykres XRD zeolitów z grupy II - próbka nr 170.....	55
Rysunek 5-4. Wykres XRD zeolitów z grupy III - próbka nr 148.....	55
Rysunek 5-5. Wykres XRD zeolitów z grupy IV - próbka nr 97.....	56
Rysunek 5-6. Wykres XRD zeolitów z grupy V - próbka nr 52.....	56
Rysunek 5-7. Wykres XRD zeolitów z grupy VI - próbka nr 86.....	57
Rysunek 5-8. Wykres XRD zeolitów z grupy VII - próbka nr 23.....	57
Rysunek 5-9. Wykres XRD zeolitów z grupy VIII - próbka nr 26.....	58
Rysunek 5-10. Wykres XRD zeolitów z grupy IX - próbka nr 172.....	58
Rysunek 5-11. Zdjęcia SEM próbki nr 3.....	59
Rysunek 5-12. Zdjęcia SEM próbki nr 145.....	59
Rysunek 5-13. Zdjęcia SEM próbki nr 71.....	60
Rysunek 5-14. Zdjęcia SEM próbki nr 65.....	60
Rysunek 5-15. Zdjęcia SEM próbki nr 144.....	61
Rysunek 5-16. Zdjęcia SEM próbki nr 127.....	61
Rysunek 5-17. Rozkład ziarnowy popiołu lotnego ALK.....	62
Rysunek 5-18. Rozkład ziarnowy materiału zeolitycznego - próbka nr 127.....	63
Rysunek 5-19. Rozkład ziarnowy popiołu lotnego ALK D.....	63
Rysunek 5-20. Rozkład ziarnowy materiału zeolitycznego - próbka nr 144.....	64
Rysunek 5-21. Izotermy adsorpcji BET dla próbek nr 46, 127, 145 i 170.....	65
Rysunek 5-22. Wykresy BET dla próbek nr 46, 127, 145 i 170.....	65
Rysunek 5-23. Wykresy BET (metoda jednego punktu) dla próbek nr 46, 127, 145 i 170.....	66
Rysunek 5-24. Wykresy Langmuira dla próbek nr 46, 127, 145 i 170.....	66
Rysunek 5-25. Wykresy Dubinina dla próbek nr 46, 127, 145 i 170.....	67
Rysunek 5-26. Wykresy t dla próbek nr 46, 127, 145 i 170.....	67
Rysunek 5-27. Wykresy Va-t dla próbek nr 46, 127, 145 i 170.....	68
Rysunek 5-28. Rozkład średnic mikroporów dla próbek nr 46, 127, 145 i 170.....	68
Rysunek 5-29. Rozkład średnic mezoporów - sumarycznie - dla próbek nr 46, 127, 145 i 170.....	69
Rysunek 5-30. Rozkład średnic mezoporów dla próbek nr 46, 127, 145 i 170.....	69
Rysunek 5-31. Rozkład średnic mikro i mezoporów dla próbek nr 46, 127, 145 i 170.....	70
Rysunek 5-32. Wpływ frakcji popiołu lotnego na otrzymany materiał zeolityczny - frakcje 56 i 315 μm	71
Rysunek 5-33. Wpływ dopalenia popiołu lotnego na otrzymany materiał zeolityczny.....	71
Rysunek 5-34. Wpływ koncentracji roztworu NaOH i temperatury reakcji na otrzymany materiał zeolityczny - reakcje ze stężeniem popiołu 50 g dm^{-1}	71
Rysunek 5-35. Wpływ koncentracji roztworu NaOH i stężenia popiołu lotnego w roztworze na otrzymany materiał zeolityczny.....	72
Rysunek 5-36. Wpływ koncentracji roztworu NaOH i czasu reakcji na otrzymany materiał zeolityczny.....	72
Rysunek 5-37. Wpływ koncentracji roztworu NaOH i temperatury reakcji na otrzymany materiał zeolityczny - reakcje ze stężeniem popiołu 100 g dm^{-1}	72
Rysunek 5-38. Wpływ koncentracji roztworu NaOH i dopalenia popiołu lotnego na otrzymany materiał zeolityczny.....	73

Rysunek 5-39. Wpływ stężenia popiołu lotnego w roztworze NaOH na otrzymany materiał zeolityczny. .	73
Rysunek 5-40. Wpływ temperatury reakcji i stężenia popiołu lotnego w roztworze NaOH na otrzymany materiał zeolityczny.....	74
Rysunek 5-41. Wpływ czasu trwania reakcji i stężenia popiołu lotnego w roztworze NaOH na otrzymany materiał zeolityczny.....	74
Rysunek 5-42. Wpływ frakcji popiołu lotnego w roztworze NaOH na otrzymany materiał zeolityczny - frakcje 56 i 71 μm	74
Rysunek 5-43. Wpływ czasu trwania reakcji i temperatury reakcji na otrzymany materiał zeolityczny...	75
Rysunek 5-44. Wpływ czasu trwania reakcji i warunków suszenia produktu na otrzymany materiał zeolityczny - frakcje 56 ÷ 71 μm	76
Rysunek 5-45. Wpływ czasu trwania reakcji i warunków suszenia produktu na otrzymany materiał zeolityczny - frakcje 71 ÷ 100 μm	76
Rysunek 5-46. Wpływ czasu trwania reakcji i warunków suszenia produktu na otrzymany materiał zeolityczny - frakcje 0 ÷ 56 μm	76
Rysunek 5-47. Wpływ czasu i temperatury suszenia produktu na otrzymany materiał zeolityczny.....	77
Rysunek 5-48. Krystalizacja zeolitów przy różnych wartościach koncentracji roztworu NaOH i stężenia popiołu w roztworze.	85
Rysunek 5-49. Przykład ustalania warunków prowadzenia procesu syntezy zeolitów z popiołu lotnego celem uzyskania typu materiału zeolitycznego odpowiedniego dla planowanego procesu adsorpcji.	88
Rysunek 5-50. Wpływ frakcji popiołu lotnego na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 24, 52, 97.....	92
Rysunek 5-51. Wpływ frakcji popiołu lotnego na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 25, 53 i 102.....	92
Rysunek 5-52. Wpływ obróbki magnetycznej popiołu lotnego na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 97 i 176.....	94
Rysunek 5-53. Wpływ dopalania popiołu lotnego na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 127 i 172.	95
Rysunek 5-54. Wpływ koncentracji roztworu NaOH na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 140, 162 i 172.	95
Rysunek 5-55. Wpływ koncentracji roztworu NaOH na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 148, 169 i 175.	96
Rysunek 5-56. Wpływ koncentracji roztworu NaOH na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 141, 163 i 173.	96
Rysunek 5-57. Wpływ stężenia popiołu w roztworze NaOH na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 136 i 152.....	97
Rysunek 5-58. Wpływ stężenia popiołu w roztworze NaOH na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 90 i 118.	98
Rysunek 5-59. Wpływ stężenia popiołu w roztworze NaOH na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 94 i 119.	98
Rysunek 5-60. Wpływ stężenia popiołu w roztworze NaOH na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 97 i 120.	99
Rysunek 5-61. Wpływ stężenia popiołu w roztworze NaOH na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 140 i 148.....	99
Rysunek 5-62. Wpływ stężenia popiołu w roztworze NaOH na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 141 i 149.....	100
Rysunek 5-63. Wpływ temperatury reakcji syntezy zeolitów na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 132, 135 i 140.....	101
Rysunek 5-64. Wpływ temperatury reakcji syntezy zeolitów na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 170, 171 i 172.....	101
Rysunek 5-65. Wpływ temperatury reakcji syntezy zeolitów na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 147 i 148.....	102
Rysunek 5-66. Wpływ temperatury reakcji syntezy zeolitów na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 156 i 162.....	102
Rysunek 5-67. Wpływ temperatury reakcji syntezy zeolitów na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 134, 136 i 141.....	103
Rysunek 5-68. Wpływ czasu trwania syntezy zeolitów w temperaturze 20°C na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 48, 104, 105, 109, 112 i 113.....	104
Rysunek 5-69. Wpływ czasu trwania syntezy zeolitów w temperaturze 60°C na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 156 i 157.	104
Rysunek 5-70. Wpływ czasu trwania syntezy zeolitów w temperaturze 100°C na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 116, 117, 120, 124, 125 i 126.....	105
Rysunek 5-71. Wpływ czasu trwania syntezy zeolitów w temperaturze 100°C na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 160 i 162.	105

Rysunek 5-72. Wpływ płukania materiału zeolitycznego na kinetykę adsorpcji SO ₂ - próbki nr 90, 94 i 97.	106
Rysunek 5-73. Wpływ warunków suszenia zeolitów na kinetykę adsorpcji SO ₂ - próbki nr 135, 136, 137, 138 i 139.	107
Rysunek 5-74. Wpływ warunków suszenia zeolitów na kinetykę adsorpcji SO ₂ - próbki nr 162, 163, 164, 165 i 166.	107
Rysunek 5-75. Wpływ temperatury prowadzenia procesu adsorpcji na kinetykę adsorpcji SO ₂ - próbka nr 140.	109
Rysunek 5-76. Wpływ temperatury prowadzenia procesu adsorpcji na kinetykę adsorpcji SO ₂ - próbka nr 151.	109
Rysunek 5-77. Połączenie adsorpcji SO ₂ i reakcji SO ₂ z pozostałościami NaOH w różnych temperaturach - próbka nr 90.	110
Rysunek 5-78. Adsorpcja SO ₂ na różnych typach zeolitów - próbki nr 16, 19, 22 i 160.	111
Rysunek 5-79. Adsorpcja SO ₂ na różnych typach zeolitów - próbki nr 15, 17, 20 i 161.	111
Rysunek 5-80. Porównanie pojemności adsorpcyjnej zeolitów uzyskanych z popiołu lotnego z danymi literaturowymi.	112
Rysunek 5-81. Wpływ frakcji popiołu lotnego na kinetykę adsorpcji NO - próbki nr 24, 52 i 98.	114
Rysunek 5-82. Wpływ frakcji popiołu lotnego na kinetykę adsorpcji NO - próbki nr 40, 59 i 77.	114
Rysunek 5-83. Wpływ dopalania popiołu lotnego na kinetykę adsorpcji NO - próbki nr 98 i 162.	115
Rysunek 5-84. Wpływ koncentracji roztworu NaOH na kinetykę adsorpcji NO - próbki nr 135, 162 i 172.	116
Rysunek 5-85. Wpływ stężenia popiołu w roztworze NaOH na kinetykę adsorpcji NO - próbki nr 37, 135, 148 i 209.	117
Rysunek 5-86. Wpływ temperatury reakcji syntezy zeolitów na kinetykę adsorpcji NO - próbki nr 63, 108 i 209.	118
Rysunek 5-87. Wpływ czasu trwania syntezy zeolitów w temperaturze 80°C na kinetykę adsorpcji NO - próbki nr 60, 63, 65, 77 i 151.	119
Rysunek 5-88. Wpływ czasu trwania syntezy zeolitów w temperaturze 100°C na kinetykę adsorpcji NO - próbki nr 98 i 162.	119
Rysunek 5-89. Wpływ płukania materiału zeolitycznego na kinetykę adsorpcji NO - próbki nr 40, 52, 91, 94 i 98.	120
Rysunek 5-90. Wpływ warunków suszenia zeolitów na kinetykę adsorpcji NO - próbki nr 135, 137, 138 i 139.	121
Rysunek 5-91. Adsorpcja NO na różnych typach zeolitów - próbki nr 16, 19 i 162.	122
Rysunek 5-92. Wpływ frakcji popiołu lotnego na kinetykę adsorpcji SO ₂ przy jednoczesnej adsorpcji SO ₂ i NO - próbki nr 24, 52 i 97.	123
Rysunek 5-93. Wpływ frakcji popiołu lotnego na kinetykę adsorpcji NO przy jednoczesnej adsorpcji SO ₂ i NO - próbki nr 24, 52 i 97.	124
Rysunek 5-94. Wpływ obróbki magnetycznej popiołu lotnego na kinetykę adsorpcji SO ₂ przy jednoczesnej adsorpcji SO ₂ i NO - próbki nr 54 i 162.	125
Rysunek 5-95. Wpływ obróbki magnetycznej popiołu lotnego na kinetykę adsorpcji NO przy jednoczesnej adsorpcji SO ₂ i NO - próbki nr 54 i 162.	125
Rysunek 5-96. Wpływ dopalania popiołu lotnego na kinetykę adsorpcji SO ₂ przy jednoczesnej adsorpcji SO ₂ i NO - próbki nr 127 i 172.	126
Rysunek 5-97. Wpływ dopalania popiołu lotnego na kinetykę adsorpcji NO przy jednoczesnej adsorpcji SO ₂ i NO - próbki nr 127 i 172.	127
Rysunek 5-98. Wpływ koncentracji roztworu NaOH na kinetykę adsorpcji SO ₂ przy jednoczesnej adsorpcji SO ₂ i NO - próbki nr 148, 169 i 175.	127
Rysunek 5-99. Wpływ koncentracji roztworu NaOH na kinetykę adsorpcji NO przy jednoczesnej adsorpcji SO ₂ i NO - próbki nr 148, 169 i 175.	128
Rysunek 5-100. Wpływ stężenia popiołu w roztworze NaOH na kinetykę adsorpcji SO ₂ przy jednoczesnej adsorpcji SO ₂ i NO - próbki nr 135, 147 i 151.	129
Rysunek 5-101. Wpływ stężenia popiołu w roztworze NaOH na kinetykę adsorpcji NO przy jednoczesnej adsorpcji SO ₂ i NO - próbki nr 135, 147 i 151.	129
Rysunek 5-102. Wpływ temperatury reakcji syntezy zeolitów na kinetykę adsorpcji SO ₂ przy jednoczesnej adsorpcji SO ₂ i NO - próbki nr 156 i 162.	130
Rysunek 5-103. Wpływ temperatury reakcji syntezy zeolitów na kinetykę adsorpcji NO przy jednoczesnej adsorpcji SO ₂ i NO - próbki nr 156 i 162.	131
Rysunek 5-104. Wpływ czasu syntezy zeolitów w temperaturze 80°C na kinetykę adsorpcji SO ₂ przy jednoczesnej adsorpcji SO ₂ i NO - próbki nr 154 i 155.	131

Rysunek 5-105. Wpływ czasu syntezy zeolitów w temperaturze 80°C na kinetykę adsorpcji NO przy jednoczesnej adsorpcji SO ₂ i NO - próbki nr 154 i 155.....	132
Rysunek 5-106. Wpływ płukania materiału zeolitycznego na kinetykę adsorpcji SO ₂ przy jednoczesnej adsorpcji SO ₂ i NO - próbki nr 36, 42 i 43.....	133
Rysunek 5-107. Wpływ płukania materiału zeolitycznego na kinetykę adsorpcji NO przy jednoczesnej adsorpcji SO ₂ i NO - próbki nr 36, 42 i 43.....	133
Rysunek 5-108. Wpływ warunków suszenia zeolitów na kinetykę adsorpcji SO ₂ przy jednoczesnej adsorpcji SO ₂ i NO - próbki nr 140, 142, 143 i 144.....	134
Rysunek 5-109. Wpływ warunków suszenia zeolitów na kinetykę adsorpcji NO przy jednoczesnej adsorpcji SO ₂ i NO - próbki nr 140, 142, 143 i 144.....	135
Rysunek 5-110. Adsorpcja SO ₂ na różnych typach zeolitów przy jednoczesnej adsorpcji SO ₂ i NO - próbki nr 16, 18, 22 i 209.....	136
Rysunek 5-111. Adsorpcja NO na różnych typach zeolitów przy jednoczesnej adsorpcji SO ₂ i NO - próbki nr 16, 18, 22 i 209.....	136
Rysunek 5-112. Wpływ obecności O ₂ na kinetykę adsorpcji SO ₂ przy jednoczesnej adsorpcji SO ₂ i NO w temperaturze otoczenia - próbka nr 43.	138
Rysunek 5-113. Wpływ obecności O ₂ na kinetykę adsorpcji NO przy jednoczesnej adsorpcji SO ₂ i NO w temperaturze otoczenia - próbka nr 43.	138
Rysunek 5-114. Wpływ obecności O ₂ na kinetykę adsorpcji SO ₂ przy jednoczesnej adsorpcji SO ₂ i NO w temperaturze otoczenia - próbka nr 18.	139
Rysunek 5-115. Wpływ obecności O ₂ na kinetykę adsorpcji NO przy jednoczesnej adsorpcji SO ₂ i NO w temperaturze otoczenia - próbka nr 18.	139
Rysunek 5-116. Wpływ obecności O ₂ na kinetykę adsorpcji SO ₂ przy jednoczesnej adsorpcji SO ₂ i NO w temperaturze 20, 70 i 170°C - próbka nr 151.....	140
Rysunek 5-117. Wpływ obecności O ₂ na kinetykę adsorpcji NO przy jednoczesnej adsorpcji SO ₂ i NO w temperaturze 20, 70 i 170°C - próbka nr 151.....	140
Rysunek 5-118. Wpływ obecności O ₂ na kinetykę adsorpcji SO ₂ przy jednoczesnej adsorpcji SO ₂ i NO w temperaturze 20, 70 i 170°C - próbka nr 162.....	141
Rysunek 5-119. Wpływ obecności O ₂ na kinetykę adsorpcji NO przy jednoczesnej adsorpcji SO ₂ i NO w temperaturze 20, 70 i 170°C - próbka nr 162.....	141
Rysunek 5-120. Wpływ obecności O ₂ na kinetykę adsorpcji SO ₂ przy jednoczesnej adsorpcji SO ₂ i NO w temperaturze 20, 70 i 170°C - próbka nr 19.....	142
Rysunek 5-121. Wpływ obecności O ₂ na kinetykę adsorpcji NO przy jednoczesnej adsorpcji SO ₂ i NO w temperaturze 20, 70 i 170°C - próbka nr 19.....	142

SPIS TABEL

Tabela 2-1. Wielkości emisji SO ₂ i NO _x w Polsce w roku 2002.....	13
Tabela 2-2. Własności struktury niektórych faz zeolitycznych.....	26
Tabela 4-1. Wykaz popiołów lotnych wykorzystanych w pracy	33
Tabela 4-2. Skład frakcyjny pobranego popiołu lotnego ALK	34
Tabela 4-3. Skład chemiczny popiołu lotnego ALK.....	34
Tabela 4-4. Zawartość pierwiastków śladowych w popiele lotnym ALK.....	35
Tabela 4-5. Zawartość węgla, glinu, krzemu, sodu i potasu w różnych frakcjach popiołu lotnego ALK, AS2, AS4, AS6 i ASE, % wag.	35
Tabela 4-6. Procesy obróbki wstępnej stosowane dla poszczególnych frakcji popiołu lotnego.....	36
Tabela 4-7. Zestawienie zakresu zmian parametrów reakcji syntezy zeolitów z popiołu lotnego.....	39
Tabela 5-1. Tabela zbiorcza wykonanych syntez, generalna numeracja próbek	48
Tabela 5-2. Grupy faz zeolitycznych zidentyfikowanych w otrzymanych próbkach materiału zeolitycznego	53
Tabela 5-3. Powierzchnia właściwa i maksymalna objętość mikro i mezoporów dla próbek nr 46, 127, 145 i 170.....	64
Tabela 5-4. Zestawienie wykonanych serii pomiarowych adsorpcji.....	89

1 WSTĘP

Pomimo postępu technologicznego jaki dokonał się na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat, w dalszym ciągu tematem wielu publikacji i szeregu konferencji naukowych jest odsiarczanie i odazotowywanie spalin. Szkodliwość tlenków siarki i azotu dla zdrowia ludzi została wykazana ponad wszelką wątpliwość i w zależności od stopnia uprzemysłowienia danego regionu może stanowić poważne zagrożenie. W Polsce problem ten jest szczególnie widoczny ze względu na ponad 90% udział zasiarczonego węgla kamiennego i brunatnego jako paliwa w energetyce zawodowej. Co więcej, ze względu na strukturę istniejących technologii w branży energetycznej oraz względy społeczne, w bliższej przyszłości prawdopodobnie nie istnieje w Polsce możliwość zastosowania na dużą skalę innego źródła energii niż węgiel w energetyce zawodowej. Powoduje to równocześnie nieuchronną produkcję popiołów lotnych, które w dużej mierze pozostają niezagospodarowane.

W Polsce produkcja energii elektrycznej prawie całkowicie opiera się na spalaniu krajowego węgla kamiennego i brunatnego. Obecnie wydobywany węgiel kamienny zawiera około 1% siarki i około 20% popiołu (Kucowski et al., 1997). W polskich zakładach energetycznych funkcjonują kotły, których budowa sprzyja powstawaniu dużych ilości popiołów i żużla. W zakładach energetyki zawodowej i przemysłowej zainstalowane są elektrofiltry, które umożliwiają usunięcie ponad 95% pyłów ze spalin i zapobiegają przedostawaniu się ich do atmosfery. Niemniej jednak problem zagospodarowania odseparowanego popiołu bynajmniej nie znika.

W polskich elektrowniach, elektrociepłowniach i kotłowniach powstaje rocznie ponad 4 mln ton popiołów lotnych i 8 mln ton mieszanki popiołowo-żużlowej z mokrego odprowadzania odpadów paleniskowych (Rocznik Statystyczny, 2003). 96% popiołów lotnych jest zatrzymywana w urządzeniach odpylających, a pozostałe 4% trafia do atmosfery (160 tys. ton). Około 65% popiołów lotnych wykorzystywane jest gospodarczo, natomiast pozostała część umieszczana jest na składowiskach. Dla porównania, w Japonii roczna produkcja odpadów paleniskowych wynosi około 3 mln ton (Concept of Coal Ash Total Treatment, 1998), co wynika z innej struktury wykorzystywanych nośników energii elektrycznej.

Należy ponadto zauważyć, iż na terenie polskich zakładów energetycznych znajdują się znaczne ilości nagromadzonych odpadów paleniskowych – na koniec roku 2002 ilość ta wynosiła 23,8 mln ton popiołów lotnych i 237,8 mln ton mieszanki popiołowo-żużlowej. (Rocznik Statystyczny, 2003). Jest to więc akumulacja odpowiadająca dwudziestoletniej produkcji przy obecnym poziomie.

W Polsce popioły energetyczne zagospodarowywane są przede wszystkim w górnictwie węgla kamiennego, gdzie służą do wypełniania czynnych i zamkniętych wyrobisk, do budowy tam i zabezpieczeń przeciwpożarowych. Istnieje również możliwość wykorzystania popiołów w przemyśle cementowym oraz jako domieszki do asfaltów przy budowie dróg.

Niezagospodarowywana natomiast część odpadów paleniskowych trafia na składowiska, które ze względu na wielkość zajmowanego obszaru nie są w Polsce sprawą marginalną. Istnieje bowiem udowodniony związek pomiędzy takimi składowiskami a degradacją wód gruntowych i powierzchniowych oraz zanieczyszczeniem atmosfery w ich otoczeniu (Kucowski et al., 1997).

Wielkości emisji SO_2 i NO_x w Polsce uległy istotnemu zmniejszeniu podczas ostatnich dziesięciu lat. Duży wpływ na to miała transformacja ustrojowa oraz w pewnym stopniu wdrażanie przepisów zgodnych z dyrektywami EWG, które nałożyły pewne limity na

producentów energii określające wielkości dopuszczalnych emisji zależnie od mocy kotłów, rodzaju procesu czy też roku produkcji danego urządzenia. W przypadku SO_2 sprostanie takim wymogom może być zrealizowane na trzy sposoby. Bądź poprzez stosowanie mniej zasiarczonego paliwa, bądź też poprzez odsiarczanie w procesie spalania, lub poprzez budowę instalacji odsiarczania spalin. W przypadku NO_x ograniczenie wielkości emisji może odbywać się poprzez zmianę warunków prowadzenia procesu spalania, bądź też oczyszczanie gazów odlotowych.

Radykalne zmniejszenie wielkości emisji SO_2 mogłoby nastąpić przy odsiarczaniu węgla, jednak proces ten jest ze względów ekonomicznych mało konkurencyjny w stosunku do innych metod odsiarczania i technicznie o wiele bardziej skomplikowany. Odsiarczanie paliw stałych może być realizowane z zastosowaniem metod fizycznych lub chemicznych. W metodach fizycznych węgiel jest rozdrabniany i rozdzielany na frakcje, a następnie poprzez wykorzystanie różnic w gęstościach, rozmiarach i kształcie cząstek, własnościach powierzchniowych, magnetycznych czy elektrycznych dokonywana jest separacja. Metody chemiczne odsiarczania węgla opierają się na utlenianiu siarki z wykorzystaniem powietrza, tlenu i chloru, bądź kaustyfikacji, gdzie stosowane są m.in. NaOH , KOH , Ca(OH)_2 w postaci roztworów lub stopione. Jednak podczas chemicznego odsiarczania węgla zazwyczaj następuje emisja H_2S lub SO_2 , co stanowi dodatkowy problem.

Metody odsiarczania polegające na iniekcji do paleniska substancji alkalicznych nie znalazły szerszego zastosowania w kotłach energetycznych ze względu na pobór ciepła topnienia w strefie płomienia i powodowanie trudności ruchowych kotła. Prowadzenie procesu spalania w złożu fluidalnym z dodatkiem dolomitu lub wapienia jest najkorzystniejszą z metod odsiarczania w procesie spalania, niemniej jednak przy tej metodzie istnieje zwiększony strumień masy odpadów stałych, które podczas składowania mogą powodować przenikanie substancji rozpuszczalnych do wód gruntowych.

Metody odsiarczania gazów odlotowych można podzielić na mokre lub suche oraz na odpadowe i regeneracyjne. Wśród metod mokrych należy wymienić metodę wapniowo-wapienną, magnezową bezodpadową, podwójno-alkaliczną, proces Wellmana-Lorda, metodę regeneracyjną magnezową, metodę amoniakalną oraz specyficzne metody nie podlegające jeszcze wdrażaniu w przemyśle. Wśród metod suchych i półsuchych należy wymienić sorpcję SO_2 na sorbentach stałych, iniekcję sorbentu SO_2 do strumienia gazu, odsiarczanie w procesie suszenia rozpyłowego oraz odsiarczanie w złożu fluidalnym.

Dobór odpowiedniej metody do danego procesu technologicznego zależy od wielu czynników jak stężenie SO_2 czy NO_x w spalinach, obecność tlenu, temperatura spalin, zapylenie spalin, wielkość strumienia gazu itp. Istotnym czynnikiem warunkującym dobór odpowiedniej metody jest również zakładany poziom oczyszczenia gazu, najczęściej będący wymogiem stawianym przez normy środowiskowe. Ograniczenie emisji SO_2 i NO_x pociąga za sobą znaczne podniesienie kosztów inwestycyjnych i ruchowych elektrowni. Dlatego też poszukuje się tańszych metod ochrony powietrza. Jedną z takich metod wskazanych w literaturze jest wykorzystanie zeolitów w procesach adsorpcji.

We wszystkich metodach mokrych zużywane są duże ilości wody, a w większości produktem ubocznym jest CO_2 wytwarzany w dużych ilościach a tym samym znacznie przyczyniający się do pogłębiania efektu cieplarnianego. Wytwarzane są również znaczne ilości odpadów stałych. Z kolei w metodach suchych, gdzie żaden z tych problemów nie występuje, największą przeszkodą w rozpowszechnieniu metody jest wysoki koszt sorbentów oraz problemy z utylizacją odpadów. Wydaje się, że zeolity mogą być stosowane jako sorbenty w metodach suchych zarówno w układach ze stałym złożem jak i w technologiach typu duct-injection przy iniekcjach dokonywanych za podgrzewaczem powietrza oraz w układach ze złożem fluidalnym.

Jako że istnieje możliwość uzyskania za pomocą nieskomplikowanej metody obróbki hydrotermicznej materiału zeolitycznego z popiołów lotnych pochodzących z polskich elektrowni ze spalania węgla kamiennego, stwarza to interesującą alternatywę, która może zmienić niekorzystne dotąd kalkulacje opłacalności stosowania metod suchych.

Srinivasan i Grutzeck (Srinivasan, Grutzeck, 1999) przeprowadzili kalkulację kosztów uzyskania zeolitów z popiołu lotnego na dużą skalę przy użyciu mieszaniny roztworu NaOH i popiołu lotnego ogrzewanej i mieszanej w otwartym zbiorniku wodnym. Według obliczeń, koszt jednej tony materiału zeolitycznego ma mieścić się w granicach $50 \div 100$ USD, co jest ceną wielce konkurencyjną w stosunku do ceny zeolitów naturalnych bądź innych sorbentów stałych.

Ze względu na istnienie dużych ilości niezagospodarowanych popiołów lotnych w Polsce, każdy kierunek utylizacji lub jego gospodarczego wykorzystania jest atrakcyjnym obszarem badawczym.

2 CZĘŚĆ PRZEGLĄDOWA

2.1 OCZYSZCZANIE GAZÓW ODLOTOWYCH

Wielkości emisji SO_2 i NO_x w Polsce przedstawione zostały w tabeli 2-1 (Rocznik Statystyczny, 2003). Porównując prezentowane tu dane z danymi za ubiegłe lata widzimy, że nie we wszystkich przypadkach źródeł emisji zmiany w okresie pięcioletnim wykazywały duże różnice co do wartości bezwzględnych.

Tabela 2-1. Wielkości emisji SO_2 i NO_x w Polsce w roku 2002

Źródła	Emisja SO_2		Emisja NO_x	
	t / rok	%	t / rok	%
Energetyka	769 000	49,2	242 000	30,1
Przemysł	401 000	25,6	154 000	19,1
Rolnictwo / źródła lokalne	354 000	22,6	118 000	14,7
Transport	40 000	2,6	291 000	36,1
Razem:	1 564 000	100,0	805 000	100,0

Źródło: Rocznik Statystyczny, 2003.

Dotychczas stosowane metody odsiarczania i odazotowywania opisane zostały poniżej (Kuroпка, 1988; Koniecznyński, 1995; Warych, 1998).

Metoda wapniowo-wapienna jest procesem nieregeneracyjnym i polega na absorpcji i reakcji chemicznej SO_2 w wodnej zawiesinie wapna lub kamienia wapiennego. W wyniku szeregu reakcji powstaje CaSO_4 w postaci szlamu, który po odwodnieniu może być przekształcony w produkt handlowy - gips. Proces przebiega w skruberze i dotyczy gazów wstępnie odpylonych i ochłodzonych. Przy szczególnych konstrukcjach procesy te mogą być prowadzone jednocześnie w jednym aparacie. Schłodzenie spalin konieczne jest ze względu na uzyskanie odpowiedniej sprawności reakcji. Metoda ta jest powszechnie stosowana w aplikacjach przemysłowych. Skala zastosowania przemysłowego pozostałych metod jest ograniczona w porównaniu z metodą wapniowo-wapienną.

W metodzie magnezowej bezodpadowej jako sorbentu używa się prażonego magnezytu zawierającego 80 ÷ 90% tlenku magnezu MgO . Produktem w tym procesie jest siarczan magnezowy MgSO_4 o różnym stopniu uwodnienia, zależnym od parametrów prowadzonego procesu. Metoda jest o tyle ekonomicznie korzystna, że wytwarzany jest produkt o większej wartości niż stosowany sorbent. Jednak i w tej metodzie istnieje konieczność schłodzenia spalin, a dodatkowo konieczne jest poza skruberem stosowanie rozbudowanej instalacji (filtry, wyparka, krystalizator, wirówka, suszarka bębnowa).

Metoda podwójno-alkaliczna wynika z potrzeby uniknięcia blokowania, erozji i korozji wewnętrznej skrubera i innych elementów instalacji, ponieważ stosowanie jako roztworów zasadniczych NaOH lub Na_2CO_3 pozwoliło na uniknięcie wytrącania ciała stałego w skruberze. Dopiero w odstojniku po dodaniu zawiesiny Ca(OH)_2 następuje wydzielenie kryształów ciała stałego w postaci szlamu. Wadą tej metody jest wydzielanie dużej ilości odpadów, a obecność soli sodowych w odpadzie stwarza zagrożenie zanieczyszczenia wód gruntowych w procesie składowania.

W procesie Wellman-Lord do absorpcji SO_2 stosowany jest wodny roztwór siarczynu sodu SO_3^{2-} . W procesie adsorpcji powstaje wodorosiarczyn HSO_3^- , z którym reagują obecne w spalinach O_2 i SO_3 powodując jego utlenienie do SO_4^{2-} i przez to zmniejszenie jego

aktywności. Straty jonów sodu w układzie uzupełnia się roztworem NaOH lub Na_2CO_3 . Następnie roztwór poabsorpcyjny podlega przereagowaniu w wyparce, gdzie wydzielany jest czysty SO_2 . Odpady z wyparki-krystalizatora zawierają przede wszystkim Na_2SO_4 . Prowadzenie tego procesu wymaga dużej ilości niskociśnieniowej pary i energii elektrycznej w obiegu wyparki-krystalizatora. Ponadto gazy kierowane do odsiarczania muszą być dokładnie odpylone.

Metoda magnezowa regeneracyjna jest procesem, gdzie w wyniku absorpcji SO_2 w alkalicznym roztworze soli magnezu otrzymuje się uwodnione siarczany magnezu (IV) i (VI), oraz nieprzereagowany MgO. Wydzielone produkty stałe podlegają suszeniu i kalcynacji, podczas których następuje regeneracja MgO i odzysk SO_2 . Metoda ta nie znajduje większego zainteresowania ze względu na duże zużycie energii w procesie regeneracji.

W metodzie amoniakalnej odsiarczanie gazów odlotowych następuje poprzez absorpcję SO_2 w roztworze amoniakalnym, jednak ze względu na duży koszt amoniaku oraz rozpuszczalność soli amonowych może być stosowana jedynie jako metoda regeneracyjna. Roztwór poabsorpcyjny jest mieszaniną siarczanów, siarczynów i innych soli resztkowych. Istnieją różne sposoby wykorzystania tak otrzymanego roztworu. Może on być użyty do wytwarzania nawozów w reakcji z kwasem azotowym lub fosforowym lub do produkcji siarki elementarnej na drodze redukcji siarczanów w wysokich temperaturach. Metoda ta nie jest szerzej stosowana ze względu na problemy z tworzeniem się soli amonowych na odlocie z absorbera oraz duże zużycie energii podczas regeneracji.

W metodzie sorpcji SO_2 na sorbentach stałych wykorzystywane były różnego rodzaju węgle i koks aktywowane. Proces adsorpcji SO_2 następuje tu w ruchomej warstwie węgla lub koksu w połączeniu z reakcją chemiczną SO_2 z H_2O i O_2 , a produktem odsiarczania po procesie desorpcji jest stężony SO_2 lub siarka elementarna (Jastrząb, Szarawara, 1996). Ze względu na trudności eksploatacyjne w podwyższonych temperaturach (zapłon złoża) nie jest to metoda szeroko rozpowszechniona. W metodzie tej może dochodzić również do jednoczesnej adsorpcji NO_x jeśli dodatkowo zastosuje się iniekcję NH_3 do spalin. Jako sorbenty SO_2 mogą być również stosowane tlenki różnych metali (np. Mn, Fe, Cu, Co, Zn), jednak w tym przypadku konieczne jest stosowanie adsorberów o dużych wymiarach. Możliwość zastosowania sorbentów zeolitycznych w tej metodzie poszerza jej zakres stosowania, a także stwarza możliwość przeprowadzania procesów selektywnej adsorpcji.

Iniekcja sorbentu SO_2 do strumienia gazu polega na wprowadzaniu do kanału spalin rozdrobnionych sorbentów. Najczęściej stosowanymi sorbentami są naturalne minerały sody - naholit i trona, a także wodorotlenek wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i czasem sodu NaOH. Podczas przepływu cząstek sorbentu przez kanał spalin oraz po wydzieleniu na filtrze tkaninowym cząstki sody reagują z SO_2 . Proces ten może również zachodzić w reaktorze ze złożem fluidalnym cyrkulacyjnym, gdzie ze względu na duże zatrzymanie ciała stałego zmniejsza się zapotrzebowanie na świeży sorbent i zwiększa się stopień jego wykorzystania. Dodatkowo po dodaniu substancji wiążących może tu jednocześnie zachodzić proces aglomeracji. Spotykane są również układy z innymi sorbentami jak ZnO , CdO , CuO , TiO_2 . Istnieje również możliwość zastosowania w tej metodzie materiału zeolitycznego jako sorbentu.

Proces odsiarczania w jaki zachodzi podczas suszenia rozpyłowego polega na jednoczesnej absorpcji i reakcji chemicznej SO_2 w kroplach roztworu alkalicznego. Absorberem jest tu suszarka rozpyłowa, w której rozpylacz wirowy tworzy natrysk drobnych kropeł. Do suszarki trafiają jednocześnie gorące spaliny i SO_2 reaguje z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do postaci siarczynu i siarczanu wapnia. Równocześnie następuje odparowanie wody i część produktu osiada na dnie suszarni, reszta natomiast wydzielona zostaje w odpylaczu - bądź tkaninowym bądź w elektrofiltrze.

Obniżenie emisji NO_x z procesów spalania wiąże się ze zmianą pewnych parametrów procesu. Zwiększenie stężenia NO_x w spalinach może być spowodowane przez wzrost

temperatury spalania, zwiększenie współczynnika nadmiaru powietrza, duże maksymalne temperatury w kotle wynikające z małej szybkości przenoszenia ciepła, stosowanie paliw stałych. Istnieje duży wpływ temperatury procesu na formowanie się tlenków azotu. Przy zwiększeniu temperatury procesu powyżej 1800°C następuje lawinowe zwiększenie emisji NO_x. W związku z tym w elektrociepłowniach stosuje się czasem iniekcję wody do strefy spalania, recyrkulację spalin i spalanie dwustopniowe. Częściej spotykane są modyfikacje palników. Dalsze możliwości ograniczania emisji NO_x stwarza spalanie paliw w paleniskach fluidyzacyjnych w temperaturze 700 ÷ 1000°C.

Iniekcja NH₃ do komory spalania w obecności O₂ (SNCR) stanowi dodatkową metodę ograniczania emisji NO_x. W wyniku reakcji NO z NH₃ i z tlenem powstaje azot i woda. Jednak aby reakcja przebiegła w ten sposób (możliwe jest również utlenienie NH₃ i powstanie dalszych cząstek NO) konieczne jest zapewnienie odpowiedniego zakresu temperatury, tj. 800 ÷ 1000°C. W związku z tym konieczna jest precyzyjna znajomość profilu temperaturowego kotła w trakcie pracy, co zawsze jest utrudnione ze względu na zmiany obciążeń czy też rodzaju paliwa. Iniekcja NH₃ ma również w pewnym stopniu negatywny wpływ na sprawność procesu spalania.

Usuwanie NO_x z gazów odlotowych realizowane jest w wielu instalacjach przemysłu chemicznego lub w energetyce na drodze selektywnej katalitycznej redukcji NO_x do N₂ (SCR). Katalizatorem najczęściej są tu platyna, tlenki żelaza, wanadu, tytanu, osadzone na porowatym nośniku. Selektywność procesu wynika z większej skłonności NH₃ do reakcji z NO_x niż z O₂. Obecność tlenu w spalinach jest w tej metodzie konieczna ze względu na przyspieszenie redukcji NO_x i udział w pośrednich etapach procesu.

Istnieją ponadto możliwości absorpcji NO_x w wodzie lub roztworach HNO₃, H₂SO₄, solach lub zasadach. Procesy te przeprowadza się w absorberach wielostopniowych, najczęściej w kolumnach z półkami sitowymi. Regeneracyjne usuwanie NO może następować przy absorpcji w roztworze wodnym kompleksu chelatowego Fe(II)EDTA (Mathews, 2003; Rachwał, 2003).

Procesy adsorpcyjnego usuwania NO_x mogą przebiegać na węglu aktywnym, sylikażelu, jonitach i zeolitach. Szczególnie w przypadku zeolitów może następować katalityczna konwersja NO do NO₂, który podlegać może łatwo procesowi adsorpcji a następnie desorpcji. Praktycznie proces ten może się odbywać na złożu stałym, w warstwie ruchomej lub w złożu fluidalnym. Metody te nie znalazły dotychczas szerszego zastosowania głównie ze względu na duży koszt zeolitów naturalnych.

W zdecydowanej większości przypadków metody jednoczesnego usuwania SO₂ i NO_x opierają się na połączeniu metod stosowanych w procesach oddzielnego oczyszczania gazów z SO₂ i NO_x. Jednym z nielicznych wyjątków jest tu metoda radiacyjnego usuwania SO₂ i NO_x z gazów spalinowych, opracowana w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie (Chmielewski, 1995).

Istnieje możliwość zastosowania zeolitów do oczyszczania gazów odlotowych z SO₂, NO_x i CO₂ (Tsuchiai et al., 1995; Srinivasan, Grutzeck, 1999). Pierwsze próby przeprowadzone w tym zakresie są wielce obiecujące, choć w przypadku zastosowań przemysłowych tego typu rozwiązań, np. w energetyce, pojawia się problem zatrutowania adsorbera przez niektóre związki występujące w gazach odlotowych.

Synteza zeolitów z popiołu lotnego stwarza połączenie możliwości zagospodarowywania odpadów paleniskowych oraz produkcji użytecznego materiału, pod warunkiem uzyskania odpowiednio wysokiej czystości i jakości wyprodukowanych zeolitów.

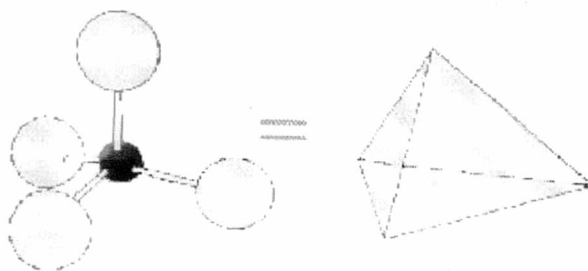
2.2 ZEOLITY - STRUKTURA I WŁASNOŚCI

Słowo „zeolit” pochodzi z języka greckiego i oznacza „wrzący kamień”. Termin ten po raz pierwszy został użyty przez szwedzkiego chemika Cronstedta który zauważył, że w trakcie ogrzewania próbki zeolitycznej uwolniła się zawarta w jego strukturze woda. Zeolity nie stanowiły obszaru większego zainteresowania aż do późnych lat trzydziestych dwudziestego wieku, kiedy to Barrer rozpoczął charakterystykę struktury zeolitów i ich własności chemicznych.

W przyrodzie istnieją naturalne zeolity, które są grupą minerałów, uwodnionych glinokrzemianów sodu i wapnia, rzadziej baru, strontu i potasu, magnezu i manganu. Chemiczny wzór ogólny zeolitów w postaci tlenkowej przedstawia równanie 2-1, gdzie n oznacza wartościowość kationu kompensującego metalu alkalicznego M.



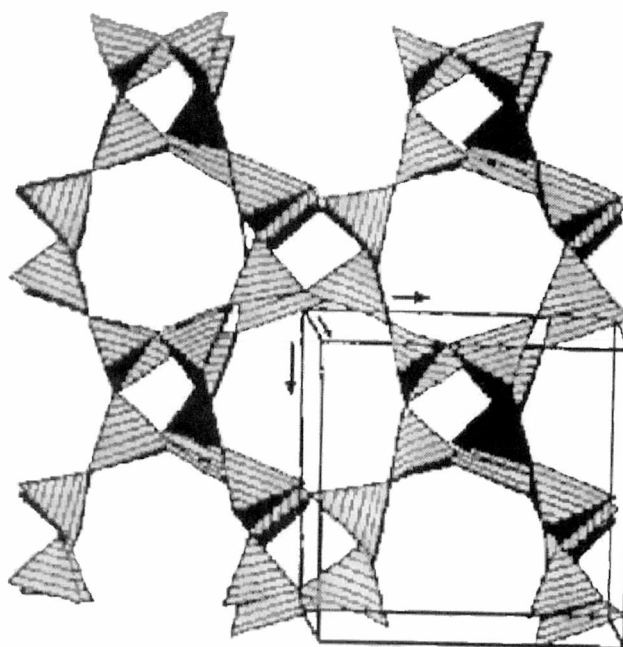
Cechą charakterystyczną struktury zeolitów jest istnienie w sieci krystalicznej wolnych przestrzeni, tworzących system otwartych kanalików, w których występuje woda w postaci cząsteczek H_2O . Naturalne zeolity znalazły zastosowanie w rolnictwie, hydroponice, przy uzdatnianiu wody, przy produkcji papieru, oraz jako adsorbenty i katalizatory w różnych gałęziach przemysłu (Breck, 1973; Cichosz et al., 1990).



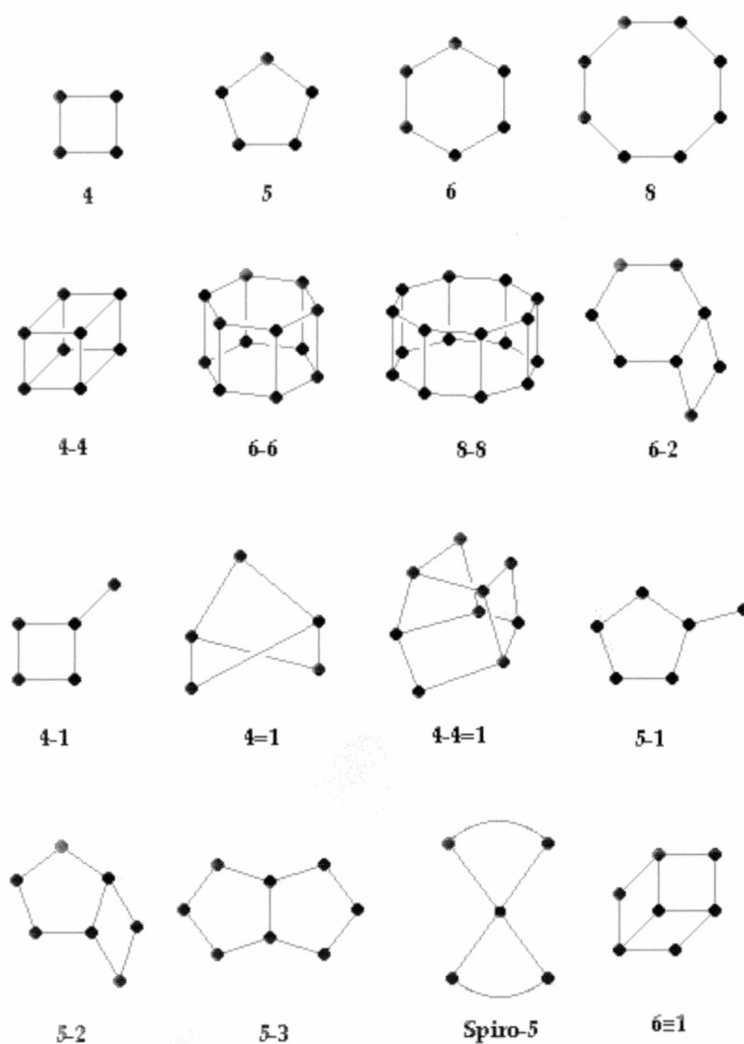
Rysunek 2-1. Budowa tetraedr glinu lub krzemu w strukturze zeolitów.
Większe części obrazują atomy tlenu, mniejsza glinu lub krzemu. Źródło: Internet 1.

Zeolity syntetyczne, tzw. sita molekularne, mają budowę i strukturę geometryczną analogiczną do zeolitów naturalnych. W zależności od rodzaju zeolitu różna jest efektywna średnica otworów wlotowych do mikroporów wewnątrz struktury. Zmienia się ona w granicach $0,4 \div 1,3$ nm, co umożliwia selektywną adsorpcję składników z mieszaniny (Breck, 1973; Kuropka, 1988; Paderewski, 1999).

W strukturze zeolitów występują tetraedry glinu AlO_4 i krzemu SiO_4 (rys. 2-1), które budują przestrzenną strukturę (rys. 2-2). Wzajemnie połączone ze sobą tetraedry tworzą różnego typu poliedry zwane drugorzędnymi jednostkami budowy (Secondary Building Units, SBU). Sposób wzajemnych połączeń poszczególnych tetraedr w szkieletie zeolitu może się różnić i sklasyfikowanych zostało kilka typów SBU, które przedstawione są na rysunku 2-3. Ciemne punkty na rysunku 2-3 oznaczają atom Si lub Al tetraedr, natomiast powiązane z nimi atomy tlenu umiejscowione są pośrodku linii łączących symbolicznie poszczególne punkty. Atomy tlenu nie są zaznaczone na rysunku ze względu na przejrzystość obrazowanej struktury. Pojedyncze SBU mogą zawierać do 16 atomów Si lub Al. Połączone ze sobą SBU tworzą podstawową komórkę, celę zeolitu, która powtarza się w całej już strukturze.

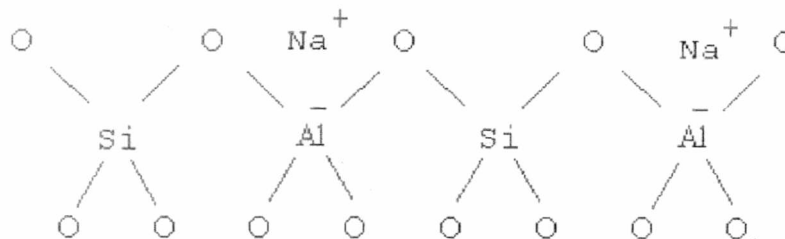


Rysunek 2-2. Układ przestrzenny tetraedr w strukturze krystalicznej zeolitów.
Źródło: Internet 1.



Rysunek 2-3. Występujące w strukturach zeolitycznych poliedry utworzone z połączonych tetraedr.
Drugorzędne jednostki budowy. Źródło: Internet 2.

Tetraedry glinu mają wypadkowy ładunek ujemny, w związku z tym kationy metali alkalicznych są wiązane w miejscach spolaryzowanych i tworzą centra aktywne adsorpcji (rys. 2-4). Istotną rolę w procesie adsorpcji mogą odgrywać również centra hydroksylowe i zasadowe. Kationy metali alkalicznych występujące w strukturze zeolitów mogą podlegać wymianie. Na tej drodze zeolity są modyfikowane do szczególnych zastosowań.



Rysunek 2-4. Rozkład ładunków elektrycznych w strukturze zeolitu.

Różna dla różnych typów zeolitów wartość stosunku $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ w strukturze zeolitu prowadzi do podziału zeolitów na nisko, średnio i wysokokrzemowe. Dla zeolitów niskokrzemowych stosunek ten wynosi $1 \div 2$, dla średniokrzemowych $2 \div 5$ i dla wysokokrzemowych $10 \div 100$. Zeolity wysokokrzemowe charakteryzują się zwiększoną kwasoodpornością i stabilnością w wyższych temperaturach, natomiast zeolity niskokrzemowych dużym stopniem jonowymienności.

Na świecie istnieje szereg organizacji naukowych zajmujących się dogłębnie badaniami struktur zeolitów, syntezami nowych typów, adsorpcyjną i katalityczną funkcją zeolitów, klasyfikacją, standaryzacją oraz popularyzacją zagadnień szeroko związanych z zeolitami. Spośród najważniejszych towarzystw zeolitycznych należy wymienić International Zeolite Association, British Zeolite Association, Dutch Zeolite Association, French Zeolite Association, German Zeolite Association, Hungarian Zeolite Association oraz Italian Zeolite Association. Działające w Polsce Polskie Towarzystwo Zeolitowe z siedzibą w Krakowie od szeregu lat organizuje Fora Zeolitowe.

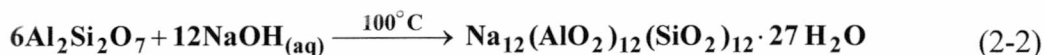
Istnieje opracowana przez Joint Committee on Powder Diffraction Studies baza danych dyfrakcji rentgenograficznej, która jest podstawą opisu i identyfikacji struktur krystalograficznych. Organizacja ta zmieniła przed kilkoma laty nazwę na International Centre for Diffraction Data, jednak szeroko w dostępnym oprogramowaniu służącym do analiz XRD stosuje się w dalszym ciągu określenie kart JCPDS (JCPDS Powder Diffraction File Number), i dlatego też w niniejszej pracy posłużono się także tą nomenklaturą.

2.3 SYNTEZA ZEOLITÓW Z POPIOŁÓW LOTNYCH

Przed kilkoma laty wskazano na możliwość wykorzystania popiołu lotnego jako surowca do produkcji zeolitów. Szereg prac dotyczących wykorzystania elektrownianych popiołów lotnych klasy F jako surowca do syntezy zeolitów zostało przeprowadzonych w laboratoriach w wielu krajach i opisanych w literaturze (Shigemoto et al., 1995; Tsuchiai et al., 1995; Grutzeck, Siemer, 1997; Querol et al., 1997; Chang, Shih, 1998; Srinivasan, Grutzeck, 1999). Z prac tych wynika, że istnieje możliwość produkcji zeolitów z popiołów lotnych na drodze hydrotermicznej obróbki. Możliwość taka istnieje ze względu na występowanie w popiołach dużych ilości glinu i krzemu - SiO_2 około 50%, Al_2O_3 około 25%.

Synteza zeolitów zachodzi podczas reakcji substancji zawartych w popiele z zasadą sodową lub potasową przy odpowiednim czasie trwania procesu. Ogólnie rzecz biorąc,

krystalizacja różnych typów zeolitów jest funkcją czasu reakcji, temperatury, i koncentracji zastosowanej zasady. Przykładowa reakcja syntezy zeolitów z popiołu lotnego przedstawiona jest wzorem 2-2 (Mondragon et al., 1990).



Zeolit Na-X. Hollman wraz ze współpracownikami (Hollman et al., 1999) otrzymał zeolit Na-X (brak danych o składzie chemicznym popiołu lotnego) w dwustopniowym procesie. Najpierw przeprowadzano reakcję roztworu 2 mol dm^{-3} NaOH (1,25 dm^3) z popiołem lotnym (500 g) w temperaturze 90°C przez 6h. Następnie mieszanina była filtrowana. Dodany został roztwór glinianu celem regulacji stosunku molarnego Al/Si. Tak uzupełniony filtrat został poddany obróbce hydrotermicznej w 90°C przez 48 h. Otrzymano zeolit Na-P1 i Na-X o czystości 95% wagowych w ilości 50 ÷ 85 g zeolitu w kilogramie uzyskanego materiału zeolitycznego.

Shigemoto wraz ze współpracownikami (Shigemoto et al., 1993) z popiołu o składzie chemicznym: 55,4% wagowych SiO_2 ; 25,3 Al_2O_3 ; 4,0 Fe_2O_3 ; 2,2 TiO_2 ; 4,6 CaO ; 0,8 MgO ; 0,9 Na_2O ; 0,7 K_2O (straty prażenia 2,0%) otrzymał zeolit Na-X w procesie dwufazowym. Pierwsza faza reakcji to fuzja zmielonego popiołu lotnego (10 g) i NaOH (w proporcji 1.2) w temperaturze 600°C w ciągu 1h. Druga faza reakcji to zmieszanie zmielonego produktu fazy pierwszej ze 100 ml wody i mieszanie przez 12h, a następnie obróbka hydrotermiczna w 100°C przez 6h bez mieszania. Produkt został przefiltrowany, wypłukany wodą oraz wysuszony w 100°C przez 12 h. W tych warunkach stwierdzono maksymalną efektywność procesu sięgającą 62% krystalizacji zeolitu Na-X.

Srinivasan i Grutzeck (Srinivasan, Grutzeck, 1999) z popiołu o składzie chemicznym: 53,08% wagowych SiO_2 ; 22,49 Al_2O_3 ; 10,16 Fe_2O_3 ; 1,65 CaO ; 0,08 SO_3 ; 0,54 MgO ; 0,37 Na_2O ; 1,75 K_2O ; 0,33 P_2O_5 (straty prażenia 8,35) otrzymali zeolit Na-X w jednofazowym procesie na drodze hydrotermicznej obróbki mieszaniny 5g popiołu lotnego i 12,5g roztworu 3 mol dm^{-3} NaOH (po przeliczeniu - 450 g dm^{-3}), z dodatkiem 1g NaCl. Zeolit Na-X powstał przy 1-dniowej i 3-dniowej reakcji w temperaturze 90°C, ponadto śladowe ilości zeolitu Na-X stwierdzono przy reakcji 7-dniowej w temperaturze 60°C. W przypadku wyższych temperatur powstały formy Analcime i Sodalit. Największy stopień transformacji popiołu jaki udało się tu uzyskać to 50% (brak danych którego z powstałych zeolitów dotyczy ta wartość).

Zeolit Na-P1. Srinivasan i Grutzeck (Srinivasan, Grutzeck, 1999) z popiołu o składzie chemicznym: 53,08% wagowych SiO_2 ; 22,49 Al_2O_3 ; 10,16 Fe_2O_3 ; 1,65 CaO ; 0,08 SO_3 ; 0,54 MgO ; 0,37 Na_2O ; 1,75 K_2O ; 0,33 P_2O_5 (straty prażenia 8,35) otrzymali zeolit Na-P1 w jednofazowym procesie na drodze hydrotermicznej obróbki mieszaniny 5 g popiołu lotnego i 12,5 g roztworu 3 mol dm^{-3} NaOH (po przeliczeniu - 450 g dm^{-3}), z dodatkiem 1 g NaCl. Zeolit Na-P1 powstał przy 7-dniowej reakcji w temperaturze 90°C. W przypadku wyższych temperatur powstały formy Analcime i Sodalit. Maksymalny udział skryształizowanych zeolitów sięgał 50% (brak danych którego z powstałych zeolitów dotyczy ta wartość).

Kolay wraz ze współpracownikami (Kolay et al., 2001) z popiołu o składzie chemicznym: 59,89% wagowych SiO_2 ; 27,20 Al_2O_3 ; 4,33 Fe_2O_3 ; 1,01 CaO ; 1,53 SO_3 ; 0,03 MgO ; 0,06 Na_2O ; 0,93 K_2O ; 2,30 TiO_2 ; 0,23 P_2O_5 (straty prażenia 2,4) otrzymał zeolit Na-P1 w jednofazowym procesie na drodze hydrotermicznej obróbki mieszaniny popiołu lotnego i roztworu 3,5 mol dm^{-3} NaOH, przy proporcji ciało stałe - ciecz wynoszącej 0,125 g dm^{-3} (niezwykle mała ilość popiołu w stosunku do innych prac). Czas syntezy wynosił 12, 24, 36 i 48 h. Po reakcji próbka była filtrowana i poddawana płukaniu wodą destylowaną a następnie

suszona. Zeolit Na-P1 występował w przypadku reakcji przebiegających w 90°C i tak podczas 12 godzinnej reakcji stwierdzono śladowe ilości zeolitu NaP1, natomiast dalsze zwiększenie czasu reakcji powodowało intensyfikację pików formy Na-P1. Brak informacji na temat maksymalnego udziału powstałych zeolitów w otrzymanym materiale.

Steenbruggen i Hollman (Steenbruggen, Hollman, 1998) otrzymali zeolit Na-P1 (brak danych o składzie chemicznym popiołu lotnego) w jednostopniowym procesie na drodze hydrotermicznej obróbki mieszaniny popiołu lotnego i roztworu 2 mol dm⁻³ NaOH, przy proporcji ciecz - ciało stałe wynoszącej 3,5 (po przeliczeniu - 300 g dm⁻³) przy czasie syntezy 24 h i temperaturze 150°C, oraz podczas obróbki mieszaniny popiołu lotnego i roztworu 2 mol dm⁻³ NaOH, przy proporcji ciecz - ciało stałe wynoszącej 2,5 przy czasie syntezy 12 h temperaturze 90°C. Udział zeolitu Na-P1 w otrzymanym materiale zeolitycznym wyniósł 40 ÷ 45% wagowych.

Querol wraz ze współpracownikami (Querol et al., 2001) przeprowadził syntezy zeolitów w jednostopniowym procesie na drodze hydrotermicznej obróbki mieszaniny popiołu lotnego i roztworu 2, 3 lub 5 mol dm⁻³ NaOH, przy proporcji ciecz - ciało stałe wynoszącej 2 cm³ g⁻¹ (po przeliczeniu 500 g dm⁻³). Czas syntezy wynosił 9, 6 lub 24 h przy temperaturach 125 i 150°C. Proces przebiegał w zamknięciu pod ciśnieniem 3,55 kg cm⁻². Po upływie czasu reakcji produkt był filtrowany, płukany wodą destylowaną i suszony w temperaturze pokojowej. Z popiołu o składzie chemicznym: 47,2% wagowych SiO₂; 25,6 Al₂O₃; 16,6 Fe₂O₃; 5,6 CaO; 1,2 MgO; 0,2 Na₂O; 1,6 K₂O; 0,2 P₂O₅; 0,8 TiO₂; 0,04 MnO; 0,6 SO₃ otrzymał zeolit Na-P1 podczas reakcji z zastosowaniem roztworu 2 mol dm⁻³ NaOH przy temperaturze 150°C i czasie reakcji 16 i 24 h. Intensywność pików fazy Na-P1 wzrosła dwukrotnie przy dłuższym czasie reakcji. Z popiołu o składzie chemicznym: 54,3% wagowych SiO₂; 23,0 Al₂O₃; 7,0 Fe₂O₃; 4,2 CaO; 2,7 MgO; 0,8 Na₂O; 3,9 K₂O; 0,2 P₂O₅; 1,1 TiO₂; 0,09 MnO; 0,1 SO₃ otrzymał zeolit Na-P1 podczas reakcji z zastosowaniem roztworu 3 mol dm⁻³ NaOH przy temperaturze 125 i 150°C i czasie reakcji 9 h. Intensywność pików fazy Na-P1 była dwukrotnie większa dla reakcji przeprowadzonej w temperaturze 125°C. Stopień konwersji popiołu do zeolitu wynosił tu 25 ÷ 65%. Querol wraz ze współpracownikami wskazał zeolit Na-P1 jako zeolit o dużych możliwościach zastosowania w przemyśle (Querol et al., 2001).

Querol wraz ze współpracownikami (Querol et al., 1995) wykorzystał do badań popiół lotny o składzie chemicznym: 45,4% wagowych SiO₂; 24,9 Al₂O₃; 16,9 Fe₂O₃; 5,5 CaO; 1,1 MgO; 0,2 Na₂O; 0,8 TiO₂; 0,9 SO₃ (straty prażenia 2,8). Popiół lotny mieszany był z roztworem 0,1 mol dm⁻³ NaOH. Stężenie popiołu w roztworze wynosiło 30, 60, 100 i 200 g dm⁻³. Proces przeprowadzany był w temperaturze 150°C przez 1, 7 i 48 dni. Otrzymane w ten sposób próbki materiału zeolitycznego poddawane były filtrowaniu, płukaniu wodą destylowaną i suszeniu. W próbkach z całego zakresu zmienianych parametrów reakcji syntezy (stężenie popiołu w roztworze, czas) stwierdzono obecność zeolitu Phillipsite jako fazy dominującej, oraz zeolitu Na-P1. Podane tu intensywności pików XRD dotyczą jedynie Phillipsite i wskazują tendencję wzrostową przy zwiększaniu czasu reakcji i malejącą przy wzroście stężenia popiołu. Największy uzyskany stopień transformacji popiołu lotnego w zeolit wynosił 75%.

Amrhein wraz ze współpracownikami (Amrhein et al., 1996) używając popiołu o składzie chemicznym: 24,4% wagowych Si; 10,08 Al; 4,18 Fe; 5,67 Ca; 1,03 Mg; 1,32 Na; 0,89 K; 0,04 P; 0,74 Ti; 0,04 MnO; 0,57 S; 0,45 Ba. Zastosowana procedura obróbki hydrotermicznej polegała na przygotowaniu mieszaniny popiołu lotnego i roztworu NaOH o koncentracji 3 mol dm⁻³ w proporcji 1:8 (po przeliczeniu - 140 g dm⁻³). Mieszanina podlegała procesowi obróbki hydrotermicznej w temperaturze 100°C przez 3 dni. Następnie otrzymany produkt wypłukano i wysuszono. Zeolity Na-P1 i Hydroksy-Sodalit (Sodium Aluminum

Silicate Hydrate) zostały zidentyfikowane w tak otrzymanym materiale zeolitycznym. Brak danych na temat wydajności procesu zeolityzacji popiołu.

Grutzeck i Siemer (Grutzeck, Siemer, 1997) celem dokonania syntezy zeolitów zastosowali popiół lotny o składzie chemicznym: 53,2% wagowych SiO_2 ; 26,0 Al_2O_3 ; 7,95 Fe_2O_3 ; 3,57 CaO ; 0,97 MgO ; 0,29 Na_2O ; 2,59 K_2O ; 0,59 SO_3 . Roztwór 3 mol dm^{-3} NaOH został zmieszany z aluminium (0,5 mol dm^{-3}) w roztworze wodorotlenku sodu. Do tak przygotowanego roztworu dodano popiół lotny w różnych proporcjach popiół:roztwór - 3:2, 1:1 i 1:2 (po przeliczeniu - 1200, 1000 i 500 g dm^{-3}). Mieszanina poddana została obróbce hydrotermicznej w temperaturach 80, 130 i 180°C przez 1, 3 i 7 dni. Otrzymane próbki były filtrowane i płukane wodą dejonizowaną. W przypadku reakcji zachodzącej w temperaturze 80°C utworzył się zeolit A, natomiast przy 180°C - zeolity Na-P1 oraz Hydroksy-Sodalit (Sodium Aluminum Silicate Hydrate). Intensywność pików XRD zmieniała się wraz ze zmianą proporcji popiół:roztwór jednakowo dla obu temperatur przeprowadzania reakcji. W przypadku proporcji 3:2 oraz 1:1 intensywność pików faz zeolitycznych były jednakowe, natomiast mniejsze były w przypadku proporcji 1:2. Brak danych na temat wydajności procesu zeolityzacji popiołu.

Zeolit Na-P. La Rosa wraz ze współpracownikami (La Rosa et al., 1992) otrzymał z popiołu lotnego o składzie chemicznym: 53,2% wagowych SiO_2 ; 26,0 Al_2O_3 ; 8,0 Fe_2O_3 ; 3,6 CaO ; <2 MgO ; <2 Na_2O ; 2,6 K_2O ; <2 TiO_2 ; <2 MnO ; <2 SO_3 zeolit Na-P oraz Y. Do roztworu 2,8 mol dm^{-3} NaOH dodano popiół lotny w proporcji wagowej roztwór/popiół równej 2,5 (po przeliczeniu - 733 g dm^{-3}). Mieszanina ta poddana została procesowi dojrzewania w temperaturze otoczenia przez 2 dni. Następnie podlegała obróbce w 80°C przez 6 dni.

Zeolity Na-P1 i Na-P. Querol wraz ze współpracownikami (Querol et al., 1997) przeprowadził reakcje syntezy zeolitów przy zmiennej temperaturze i czasie trwania reakcji. Wykorzystano popiół lotny o składzie chemicznym: 47,2% wagowych SiO_2 ; 25,6 Al_2O_3 ; 16,6 Fe_2O_3 ; 5,6 CaO ; 1,2 MgO ; 0,2 Na_2O ; 1,6 K_2O ; 0,2 P_2O_5 ; 0,8 TiO_2 ; 0,04 MnO ; 0,6 SO_3 . Mieszanina popiołu lotnego i roztworu 0,1, 0,5 lub 1 mol dm^{-3} NaOH (stężenie popiołu 55 g dm^{-3}) poddawana była obróbce hydrotermicznej w 150, 175 i 200°C przez 8, 15, 24, 48 i 96 h. Proces przebiegał pod ciśnieniem zmieniającym się od 0,48 MPa dla 150°C, do 1,55 MPa dla 200°C. Otrzymane próbki poddawane były filtrowaniu, płukaniu wodą destylowaną i suszeniu w temperaturze otoczenia. W przypadku reakcji prowadzonej z użyciem roztworu 0,1 mol dm^{-3} tylko w temperaturze 200°C powstała śladowa ilość zeolitu Na-P1 i Analcime (czas trwania reakcji 24 h). W przypadku reakcji prowadzonych w 150°C powstał tylko zeolit Na-P1, i intensywność pików faz tego zeolitu była generalnie większa zarówno wraz ze wzrostem koncentracji roztworu NaOH z 0,5 do 1 mol dm^{-3} , jak i ze wzrostem czasu trwania reakcji od 8 do 96 h. W produktach reakcji prowadzonej w 175°C przez 24, 48 i 96 h zidentyfikowano fazy zeolitów NaP-1, Analcime i Gmelinite (roztwór 0,5 i 1 mol dm^{-3}). Dodatkowo w tej temperaturze, w przypadku reakcji przeprowadzonej w roztworze 0,5 mol dm^{-3} NaOH przez 48 h wraz z już wymienionymi zeolitami powstał zeolit Na-P. W reakcjach przeprowadzonych w temperaturze 200°C przy roztworze 0,5 mol dm^{-3} po 15 h reakcji powstał zeolit Na-P1, a po 24 h dodatkowo wystąpiły zeolity Analcime, Na-P i Gmelinite. Natomiast przy stosowaniu roztworu 1 mol dm^{-3} zarówno po 15 jak i po 24 h powstały zeolity Na-P1, Na-P, Analcime i Gmelinite, jednak w przypadku czasu reakcji 15 h faza Analcime była śladowa. Reasumując zeolity Na-P1 i Na-P wystąpiły jednocześnie podczas reakcji w 175°C przez 48 h (0,5 mol dm^{-3} NaOH), podczas reakcji w 200°C przez 15 h (1 mol dm^{-3} NaOH), oraz podczas reakcji w 200°C przez 24 h (0,5 i 1 mol dm^{-3} NaOH). Nie podano stopnia zeolityzacji materiału wyjściowego.

Zeolit Hydroksy-Sodalit. Murayama wraz ze współpracownikami (Murayama et al., 2002) otrzymał z popiołu lotnego o składzie chemicznym: 50,4% wagowych Si; 20,3 Al; 8,2 Fe; 7,5 Ca; 2,9 Mg; 5,4 Na; 2,7 K; 1,8 Ti zeolit P oraz Hydroksy-Sodalit. Przy zastosowaniu roztworu $0,5 \div 4 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH przygotowano mieszaninę z popiołem lotnym w proporcji 250 g popiołu dm^{-3} roztworu. Mieszanina ta poddawana była obróbce hydrotermicznej w temperaturze 120°C przez 3 lub 24 h. Intensywność pików XRD kryształów zeolitu P w przypadku procesów prowadzonych przy 3-godzinnyim czasie reakcji wzrastała wraz ze wzrostem koncentracji roztworu NaOH od $0,5$ do 2 mol dm^{-3} , przy której to wartości występowało maksimum. Podczas dalszego zwiększania koncentracji NaOH w roztworze zaobserwowane zostało zmniejszanie intensywności pików zeolitu P na rzecz fazy Hydroksy-Sodalit. Dla koncentracji 2 mol dm^{-3} roztworu NaOH przebadany został wpływ czasu trwania reakcji na formowanie się zeolitów. Zwiększenie czasu trwania reakcji z 3 do 24 h spowodowało nasilenie się intensywności pików fazy P w przypadku reakcji z użyciem roztworu NaOH o koncentracji 2 mol dm^{-3} . Brak danych na temat stopnia transformacji popiołu lotnego w zeolit w poszczególnych reakcjach.

Querol wraz ze współpracownikami (Querol et al., 2001) przeprowadził syntezy zeolitów w jednostopniowym procesie na drodze hydrotermicznej obróbki mieszaniny popiołu lotnego i roztworu $2, 3$ lub 5 mol dm^{-3} NaOH, przy proporcji ciecz - ciało stałe wynoszącej $2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (po przeliczeniu - 500 g dm^{-3}). Czas syntezy wynosił $9, 6$ lub 24 h przy temperaturach 125 i 150°C . Proces przebiegał w zamknięciu pod ciśnieniem $3,55 \text{ kg cm}^{-2}$. Po upływie czasu reakcji produkt był filtrowany, płukany wodą destylowaną i suszony w temperaturze pokojowej. Z popiołu o składzie chemicznym: 47,2% wagowych SiO_2 ; 25,6 Al_2O_3 ; 16,6 Fe_2O_3 ; 5,6 CaO ; 1,2 MgO ; 0,2 Na_2O ; 1,6 K_2O ; 0,2 P_2O_5 ; 0,8 TiO_2 ; 0,04 MnO ; 0,6 SO_3 otrzymał zeolit Hydroksy-Sodalit podczas reakcji z zastosowaniem roztworu 2 mol dm^{-3} NaOH przy temperaturze 150°C i czasie reakcji 16 i 24 h . Z popiołu o składzie chemicznym: 54,3% wagowych SiO_2 ; 23,0 Al_2O_3 ; 7,0 Fe_2O_3 ; 4,2 CaO ; 2,7 MgO ; 0,8 Na_2O ; 3,9 K_2O ; 0,2 P_2O_5 ; 1,1 TiO_2 ; 0,09 MnO ; 0,1 SO_3 otrzymano zeolit Hydroksy-Sodalit podczas reakcji z zastosowaniem roztworu 5 mol dm^{-3} NaOH przy temperaturze 150°C i czasie reakcji 9 h . Stopień konwersji popiołu w zeolit wynosił tu $25 \div 65\%$. Querol wraz ze współpracownikami wskazał zeolit Hydroksy-Sodalit jako zeolit o niedużych możliwościach zastosowania w przemyśle (Querol et al., 2001).

Yang i Yang (Yang, Yang, 1998) otrzymali z popiołu lotnego o składzie chemicznym: 21,99% wagowych SiO_2 ; 10,16 Al_2O_3 ; 3,29 Fe_2O_3 ; 18,12 CaO ; 2,80 MgO ; 5,93 Na_2O (straty prażenia 5,53%) zeolit Cancrinite, Hydroksy-Sodalit oraz zeolit X. Przy zastosowaniu roztworu $3,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH przygotowano mieszaninę z popiołem lotnym (frakcje $0 \div 75 \mu\text{m}$ poddane mokrej obróbce magnetycznej) w proporcji 1 g popiołu na 8 cm^{-3} roztworu (po przeliczeniu - 175 g dm^{-3}). Mieszanina ta poddawana była obróbce hydrotermicznej w temperaturze $90, 130, 150$ i 190°C przez $12, 24, 36$ lub 72 h . W temperaturze 90°C nie stwierdzono krystalizacji zeolitów, natomiast przy temperaturze reakcji 130°C i czasie trwania reakcji $12, 36$ i 72 h oraz temperaturze 150 i 190°C i czasie 24 h zidentyfikowano wymienione fazy zeolityczne. Brak danych na temat stopnia konwersji popiołu lotnego.

Mondragon wraz ze współpracownikami (Mondragon et al., 1990) do syntezy zeolitów zastosował popiół lotny o składzie chemicznym: 49,3% wagowych SiO_2 ; 30,0 Al_2O_3 ; 5,7 Fe_2O_3 ; 4,6 CaO ; 1,6 K_2O ; 3,7 Na_2O ; 1,3 TiO_2 ; 0,1 P_2O_5 . Do roztworu $2,5; 4; 4,5; 7,5; 8; 13 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH dodawany był popiół lotny (nie podano stężeń popiołu w roztworze) i mieszanina poddawana była obróbce hydrotermicznej w temperaturze 90 lub 100°C przez $8, 16, 24, 32$ lub 48 h . Produkt był płukany wodą destylowaną i suszony. Zeolit P powstał wraz z fazą Hydroksy-Sodalit podczas reakcji z użyciem roztworu 4 i $4,5 \text{ mol dm}^{-3}$ w temperaturze 100°C przy czasie trwania reakcji 16 h (przy koncentracji $4,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH

stwierdzono dodatkowo obecność zeolitu X). Natomiast jako jedyna zidentyfikowana faza zeolit Hydroksy-Sodalit powstał w przypadku reakcji z użyciem roztworu 4,5 lub 8 mol dm⁻³ NaOH w temperaturze 100°C przy czasie trwania reakcji 8 h, oraz w przypadku reakcji z użyciem roztworu 7,5 mol dm⁻³ NaOH w temperaturze 90°C przy czasie trwania reakcji 16 h, a także w przypadku reakcji z użyciem roztworu 4,5 mol dm⁻³ NaOH w temperaturze 100°C przy czasie trwania reakcji 32 h. Stopień przereagowania popiołu lotnego w zeolit wynosił 50 ÷ 75%.

Amrhein wraz ze współpracownikami (Amrhein et al., 1996) używając popiołu o składzie chemicznym: 24,4% wagowych Si; 10,08 Al; 4,18 Fe; 5,67 Ca; 1,03 Mg; 1,32 Na; 0,89 K; 0,04 P; 0,74 Ti; 0,04 MnO; 0,57 S; 0,45 Ba. Zastosowana procedura obróbki hydrotermicznej polegała na przygotowaniu mieszaniny popiołu lotnego i roztworu NaOH o koncentracji 3 mol dm⁻³ w proporcji 1:8 (po przeliczeniu - 140 g dm⁻³). Mieszanina podlegała procesowi obróbki hydrotermicznej w temperaturze 100°C przez 3 dni. Następnie otrzymany produkt wypłukano i wysuszono. Zeolity Na-P1 i Hydroksy-Sodalit (Sodium Aluminum Silicate Hydrate) zostały zidentyfikowane w tak otrzymanym materiale zeolitycznym. Brak danych na temat wydajności procesu zeolityzacji popiołu.

Lin i Hsi (Lin, Chsi, 1995) wykorzystali do badań popiół lotny o składzie chemicznym: 55,2% wagowych SiO₂; 25,4 Al₂O₃; 7,6 Fe₂O₃; 5,2 CaO; 2,1 MgO; 1,8 TiO₂; 0,9 K₂O; 0,3 Na₂O; 0,7 P₂O₅; 0,1 V₂O₅; 0,1 PbO₂. Proces przeprowadzony pod ciśnieniem atmosferycznym polegał na hydrotermicznej obróbce mieszaniny popiołu lotnego i roztworu 2 lub 10 mol dm⁻³ NaOH (100 g popiołu dm⁻³ roztworu NaOH) w temperaturze 90°C przez 24 h. Przy zastosowaniu roztworu 10 mol dm⁻³ stwierdzono obecność Hydroksy-Sodalitu. Brak danych na temat stopnia zeolityzacji.

Grutzeck i Siemer (Grutzeck, Siemer, 1997) celem dokonania syntezy zeolitów zastosowali popiół lotny o składzie chemicznym: 53,2% wagowych SiO₂; 26,0 Al₂O₃; 7,95 Fe₂O₃; 3,57 CaO; 0,97 MgO; 0,29 Na₂O; 2,59 K₂O; 0,59 SO₃. Roztwór 3 mol dm⁻³ NaOH został zmieszany z aluminium (0,5 mol dm⁻³) w roztworze wodorotlenku sodu. Do tak przygotowanego roztworu dodano popiół lotny w różnych proporcjach popiół:roztwór - 3:2, 1:1 i 1:2 (po przeliczeniu - 1200, 1000 i 500 g dm⁻³). Mieszanina poddana została obróbce hydrotermicznej w temperaturach 80, 130 i 180°C przez 1, 3 i 7 dni. Otrzymane próbki były filtrowane i płukane wodą dejonizowaną. W przypadku reakcji zachodzącej w temperaturze 180°C utworzyły się zeolity Na-P1 oraz Hydroksy-Sodalit (Sodium Aluminum Silicate Hydrate). Intensywność pików XRD zmieniała się wraz ze zmianą proporcji popiół:roztwór. W przypadku proporcji 3:2 oraz 1:1 intensywność pików faz zeolitycznych były jednakowe, natomiast mniejsze były w przypadku proporcji 1:2. Brak danych na temat wydajności procesu zeolityzacji popiołu.

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na możliwość zastosowania nieskomplikowanego procesu technologicznego do utylizacji części odpadów paleniskowych i produkcji zeolitów. Otrzymany w ten sposób materiał zeolityczny może być wartościowym sorbentem SO₂ i NO_x w gazach spalinowych (Tsuchiai et al., 1995; Paderewski, 1999; Srinivasan, Grutzeck, 1999).

Zastosowanie popiołów lotnych do produkcji materiału zeolitycznego w skali pilotażowej zostało opisane przez zespół Querola et al. (Querol et al., 2001). Skład chemiczny popiołu użytego do procesu syntezy: 47,2% wagowych SiO₂; 25,6 Al₂O₃; 16,6 Fe₂O₃; 5,6 CaO; 0,6 SO₃; 1,2 MgO; 0,2 Na₂O; 0,6 K₂O; 0,2 P₂O₅; MnO 0,04. Reakcja przebiegała w zamkniętym reaktorze o objętości 10 m³ wykonanym ze stali nierdzewnej. W reaktorze zmieszano 1848 dm³ wody, 352 kg 50% NaOH i 1100 kg popiołu lotnego. Uzyskano w ten sposób koncentrację roztworu NaOH 2 mol dm⁻³ przy stężeniu popiołu lotnego 500 g dm⁻³ roztworu. Temperatura całej zawartości reaktora ustaliła się na poziomie 149,5°C przy

ciśnieniu $3,55 \text{ kg cm}^{-2}$. Reakcja prowadzona była w ustalonych warunkach przez 24 h. Nie został sprecyzowany rodzaj mieszania zawiesiny. Po przerwaniu procesu ogrzewania następowało dwugodzinne studzenie zawiesiny i odfiltrowanie produktu przy użyciu filtrów polipropylenowych. Proces filtracji zachodził w temperaturze 90°C i trwał 1 h. Następnie przez 40 min przeprowadzano proces płukania w temperaturze 85°C i 12 h suszenie strumieniem powietrza. Otrzymano 1354 kg suchego produktu oraz 2926 dm^3 wody z pozostałością 8,4% wejściowej ilości NaOH.

Główną fazą zeolityczną jaką zidentyfikowano w materiale zeolitycznym był zeolit Na-P1 oraz śladowe ilości analcymu. Stwierdzono, że otrzymany produkt w skali pilotażowej był bardzo zbliżony pod względem typu powstałych faz zeolitycznych do wyników otrzymanych przy zachowaniu takich samych parametrów procesu w skali laboratoryjnej.

Zauważono, że przy stężeniu 500 g dm^{-3} popiołu lotnego w roztworze oraz przy zużyciu wody $1 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$ produktu w trakcie płukania, wielkości użytej w procesie wody są duże. Zaproponowano zwiększenie stężenia popiołu lotnego w roztworze NaOH celem redukcji ilości wody użytej w procesie. Na podstawie wyników badań przedstawionych w niniejszej pracy wydaje się to możliwe, jednak wymagać będzie zwiększenia koncentracji NaOH stosowanego roztworu (rozdz. 5.1.3). Ponadto sugeruje się, że woda pozostała po procesie produkcji zeolitów może ponownie zostać wykorzystana po uzupełnieniu koncentracji NaOH do żądanej wartości. Zespół Querola et al. proponuje również możliwość precyzyjnego doboru stechiometrycznego ilości stosowanego NaOH, tak aby w wodzie po procesie nie było jego pozostałości. Pozwoliłoby to na ograniczenie czasu trwania filtracji i płukania do minimum.

Produkcja zeolitów z popiołów lotnych w skali pilotażowej przeprowadzona została również w laboratoriach Kimura Chemical Plants Co., Ltd., Hyogo, Japonia (Murayama et al., 2002). Wydajność półciągnego procesu zeolityzacji, płukania i suszenia materiału zeolitycznego w systemie dwureaktorowym wynosiła 15 kg h^{-1} .

Istnieje kilka metod opisanych w literaturze odnośnie określania stopnia transformacji popiołu lotnego w zeolit. Wszystkie z nich są metodami pośrednimi - pół-ilościowymi. Metoda z wykorzystaniem analizy XRD polega na porównaniu stopnia intensywności odpowiednich pików badanej próbki do wzajemnej intensywności pików we wzorcu danego zidentyfikowanego uprzednio materiału (Shigemoto et al., 1993; Steenbruggen et al., 1998; Shih i Chang, 1996; Shigemoto et al., 1995). Metoda oparta na badaniu wartości CEC (Cation Exchange Capacity) w badanym materiale polega na dokonaniu pomiaru CEC próbki materiału zeolitycznego i porównaniu tej wartości z wielkością CEC dla czystego składnika jaki został zidentyfikowany w badanej próbce (Singer, Berggaut, 1995; Querol et al., 2001; Moreno et al., 2001). Kolejną metodą jest wykorzystanie możliwości rozpuszczania niskokrzemowych zeolitów w kwasach, i dokonanie pomiaru stopnia konwersji przez zmierzenie ubytku masy próbki po poddaniu jej obróbce kwasem (Querol et al., 1995). Ostatnią z metod jest metoda pomiaru adsorpcji, polegająca na porównaniu pojemności sorpcyjnej badanego materiału zeolitycznego z wartością adsorpcji przeprowadzonej na czystym zeolicie - identycznym z tym występującym w materiale zeolitycznym (Zhao et al., 1997).

Oprócz wymienionych powyżej metod pośrednich można spotkać opisy eksperymentalnych układów nieinwazyjnych ciągłego monitoringu procesu krystalizacji. Może to być realizowane poprzez obserwację właściwości przenikania fal ultradźwiękowych poprzez ciecz w reaktorze (Schmachtl et al., 2000), lub poprzez analizę zmian intensywności rozproszonego światła przenikającego przez roztwór reaktora (Caputto, 2000).

2.4 ADSORPCJA SO₂ I NO_x NA ZEOLITACH

Adsorpcja polega na zatrzymywaniu molekuł gazu na powierzchni ciała stałego i zachodzi w wyniku działania sił fizycznych i chemicznych bliskiego zasięgu. Gdy cząsteczki gazu są wiązane stosunkowo małymi siłami, rzędu sił van der Waalsa, proces ten nazywamy adsorpcją fizyczną. Gdy siły wiązania są zbliżone do wiązania chemicznego, proces taki określamy jako adsorpcja chemiczna. Przy niższych temperaturach adsorpcja fizyczna przeważa nad chemiczną. Liczba cząstek możliwa do zaadsorbowania jest ograniczona i maleje wraz ze wzrostem temperatury. Efektywnej adsorpcji sprzyjać więc będzie duża powierzchnia właściwa adsorbentu i niska temperatura. Adsorpcja jest selektywna i największą zdolność do adsorpcji wykazują cząstki gazów o dużej masie i niskiej temperaturze wrzenia. Ulegając adsorpcji, wypierają przy tym inne cząstki o mniejszej energii wiązania (Breck, 1973; Warych, 1998).

Cząstki gazów różnią się między sobą zarówno wymiarami jak i wielkością momentu kwadrupolarnego. Przykładowo średnica kinetyczna cząstki SO₂ wynosi 0,36 nm, NO - 0,317, NO₂ - 0,34, podczas gdy efektywna średnica mikroporów przyjmuje wartości w granicach 0,3 do 1,3 nm dla różnych rodzajów zeolitów (Breck, 1973; Perry, Green, 1984). Ów rozmiar otworów wejściowych zależy od położenia pierścieni tlenu w szkieletcie sita molekularnego. Zmiana wielkości średnic mikroporów, czy też wielkości powierzchni właściwej poprzez zmiany parametrów produkcji zeolitów, daje tu możliwość zwiększenia stopnia selektywności sorbentu względem pożądanego gazu.

W strukturze zeolitów występują tetraedry glinu i krzemu. Tetraedry glinu mają wypadkowy ładunek ujemny, w związku z tym kationy metali alkalicznych są wiązane w miejscach spolaryzowanych i tworzą centra aktywne adsorpcji. Istotną rolę w procesie adsorpcji mogą odgrywać również centra hydroksylowe i zasadowe.

Różne średnice mikroporów oraz obecność, lokalizacja i rodzaj kationów w strukturze zeolitu umożliwiają selektywną adsorpcję składników mieszanin gazowych bądź roztworów. Znana jest zdolność zeolitów do usuwania CO₂ z gazów odlotowych (Nakazaki et al., 1995; Hernandez-Huesca, Aguilar-Armenta, 1999). Istnieje także możliwość zastosowania zeolitów do oczyszczania gazów odlotowych z SO₂ i NO_x (Tsuchiai et al., 1995; Lee et al., 1997; Shor, Rubaylo, 1997; Gervasini, 1997; Gasper-Galvin et al., 1998; Gollakota, Chriswell, 1998; Hadjiivanov, 1998; Lin, Deng, 1998; Wang et al., 1998; Monticelli et al., 1999; Srinivasan, Grutzeck, 1999; Centi et al., 2000). Badania przeprowadzone w tym zakresie są obiecujące, chociaż opublikowano niewielką ilość prac dotyczących adsorpcji na zeolitach wyprodukowanych z popiołu lotnego.

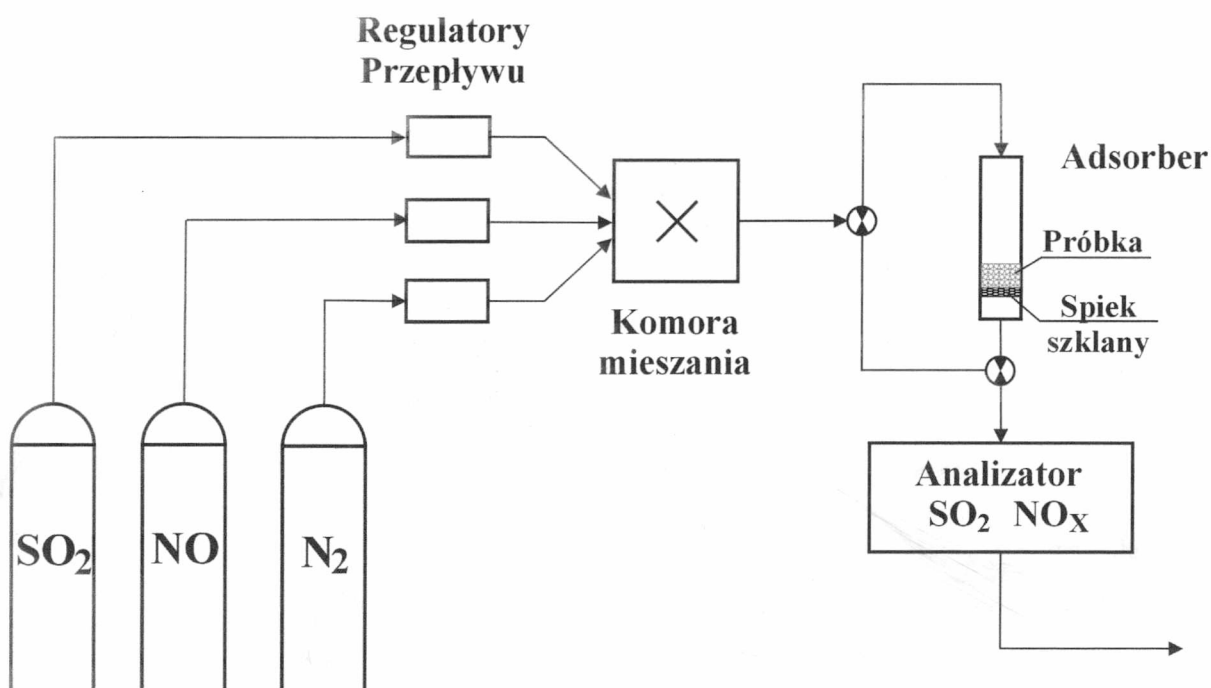
Średnice wlotowe mikroporów mogą ulec zmianie z wyniku procesu dehydratacji. Szczegółowe dane dla niektórych faz zeolitycznych przedstawione zostały w tabeli 2-2 (Breck, 1973).

Generalnie schemat stanowisk pomiarowych wykorzystywanych do badań adsorpcji SO₂ i NO_x na zeolitach z popiołów lotnych zgodny jest ze schematem przedstawionym na rysunku 2-5. Poszczególne składniki stanowiska pomiarowego to typowe urządzenia kontrolne i regulacyjne. Na szczególną uwagę zasługuje cela adsorpcyjna, która wykonywana jest z kwarcu ze względu na zakres temperatur dochodzących nawet do 800°C. W przypadku badań prowadzonych w niższych temperaturach spotykane są reaktory wykonane ze szkła. Stosowane są także cele ze stali nierdzewnej, należy tu jednak zwrócić uwagę na fakt, że przy około 650°C stal działa jak katalizator i prowadzi do utleniania SO₂ do SO₃, co może zmienić w pewnym stopniu obraz znaczenia i wpływu katalitycznych własności samych zeolitów.

Tabela 2-2. Własności struktury niektórych faz zeolitycznych

L.p.	Typ zeolitu	Wzór chemiczny	Nr karty JCPDS	Temperatura dehydratacji, °C	Przebieg dehydratacji	Maksymalny ubytek masy, % wag.	Średnica przed dehydratacją, nm	Średnica po dehydratacji, nm	Temperatura zmian struktury krystalicznej, °C
1.	Hydroksy-Sodalit	$\text{Na}_{1,08}\text{Al}_2\text{Si}_{1,68}\text{O}_{7,44} \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$	31-1271	100 ÷ 300	L*	0,150	0,22	0,40	900
2.	n.n.*	$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{NO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	38-0021	-	-	-	-	-	-
3.	n.n.	$\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	42-0216	-	-	-	-	-	-
4.	P	$\text{Na}_{1,4}\text{Al}_2\text{Si}_{3,9}\text{O}_{11,5} \cdot \text{H}_2\text{O}$	44-0103	83	S*	0,169	0,31x0,44; 0,28x0,49	~0,26	530
5.	Na-P	$\text{Na}_{3,6}\text{Al}_{3,6}\text{Si}_{12,4}\text{O}_{32} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	44-0052	115 ÷ 140	S	0,182	0,31x0,44; 0,28x0,49	-	250
6.	Na-P1	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	39-0219	115 ÷ 140	S	0,182	0,31x0,44; 0,28x0,49	-	250
7.	Linde-B1	$0,95\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,35\text{SiO}_2 \cdot 4,79\text{H}_2\text{O}$	38-0327	-	L	-	-	-	-
8.	Na-A	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{1,85}\text{O}_{7,7} \cdot 5,1\text{H}_2\text{O}$	38-0241	25 ÷ 300	L	0,225	0,22	0,42	700
9.	SM-27	-	-	-	-	-	0,51x0,55	-	-
10.	Na-X	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2,5}\text{O}_9 \cdot 6,2\text{H}_2\text{O}$	38-0237	400	-	-	-	-	-
11.	Phillipsite	$(\text{K},\text{Na})_2(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	46-1427	130	S	0,180	0,42x0,44; 0,28x0,48; 0,33	-	200

*) typ zeolitu: n.n. - nienazwany; przebieg dehydratacji: S - skokowy, L - liniowy. Źródło: SM-27 - producent (ALSI-PENTA Zeolithe G.m.B.H., Germany), pozostałe - Breck, 1973.



Rysunek 2-5. Schemat stanowiska do badań adsorpcji na zeolitach z popiołu lotnego.

Wymiary stosowanych cel adsorpcyjnych w pewnym stopniu różnią się pomiędzy sobą. Średnica celi adsorpcyjnej ma zazwyczaj wymiar rzędu 1 cm, natomiast długość celi wynosi od 5 do 10 cm, w zależności od zastosowanej masy próbki, która w większości opisów wynosi od 0,5 do 2 g.

Stężenie SO_2 w badanym gazie po przejściu przez złożę, podlega stałemu monitorowaniu przy użyciu spektrofotometru lub analizatora, a próbka zeolitu podlega badaniom przy użyciu analizatora całkowitej zawartości siarki.

Srinivasan i Grutzeck (Srinivasan, Grutzeck, 1999) przeprowadzili badanie adsorpcji dwutlenku siarki na stałym złożu zeolitów otrzymanych z popiołu lotnego. Wyprodukowane zeolity zidentyfikowano jako mieszaninę sodalitu i analcymu. Badania zostały przeprowadzone w temperaturze otoczenia i przy ciśnieniu atmosferycznym. Przepływ gazu przez reaktor z dwugramową próbką, kształtował się na poziomie 600 ml min^{-1} . Użyty gaz składał się z następujących komponentów: $\text{SO}_2 \sim 2000 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 - 10\%$, $\text{CO}_2 - 10\%$, $\text{N}_2 - 80\%$. Ilość zaadsorbowanego w tych warunkach gazu wyniosła $6 \div 7 \text{ mg SO}_2 \text{ g}^{-1}$ zeolitu. Autorzy tej pracy wykazali dodatkowo, że istnieje wpływ warunków suszenia zeolitów wyprodukowanych z popiołu lotnego na wartość adsorpcji SO_2 . I tak, zeolity suszone w powietrzu w temperaturze 110°C były w stanie zaadsorbować trzykrotnie mniej SO_2 niż taka sama próbka suszona mikrofalowo.

Gollakota i Chriswell (Gollakota, Chriswell, 1988) przeprowadzili badanie adsorpcji dwutlenku siarki na stałym złożu silikalitu S115 o średnicy porów $0,54 \text{ nm}$. Badania te zostały przeprowadzone w zakresie temperatur od 25 do 800°C i przy ciśnieniach: 1 ; $7,8$; $21,4 \text{ atm}$. Przepływ gazu przez $0,5 \text{ g}$ próbkę ustalono jako 75 ; 150 i 300 ml min^{-1} . Do badań użyto gazu o następującym składzie: $\text{SO}_2 - 1941 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 - 10\%$, $\text{CO}_2 - 10\%$, $\text{N}_2 - 80\%$.

Wartość adsorpcji wynosiła odpowiednio:

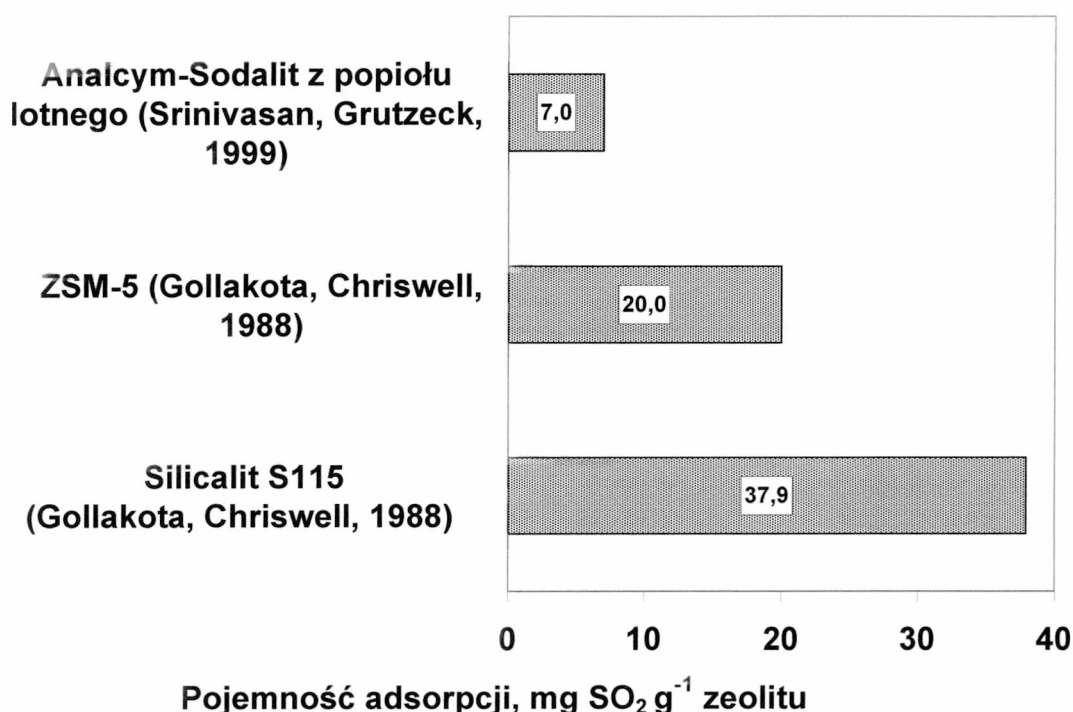
- przy ciśnieniu atmosferycznym: dla $25^\circ\text{C} - 37,9 \text{ mg SO}_2 \text{ g}^{-1}$ zeolitu; $150^\circ\text{C} - 14,4 \text{ mg g}^{-1}$; $350^\circ\text{C} - 7,6 \text{ mg g}^{-1}$; $500^\circ\text{C} - 10,1 \text{ mg g}^{-1}$; $650^\circ\text{C} - 15,1 \text{ mg g}^{-1}$; $800^\circ\text{C} - 10,7 \text{ mg g}^{-1}$,
- przy ciśnieniu $7,8 \text{ atm}$: dla $150^\circ\text{C} - 17,7 \text{ mg SO}_2 \text{ g}^{-1}$ zeolitu; $350^\circ\text{C} - 13,9 \text{ mg g}^{-1}$; $500^\circ\text{C} - 31,6 \text{ mg g}^{-1}$,
- przy ciśnieniu $21,4 \text{ atm}$: dla $150^\circ\text{C} - 18,0 \text{ mg SO}_2 \text{ g}^{-1}$ zeolitu; $350^\circ\text{C} - 11,1 \text{ mg g}^{-1}$; $500^\circ\text{C} - 32,8 \text{ mg g}^{-1}$.

Przeprowadzona w tych samych warunkach (przy 25°C , 1 atm) analiza adsorpcji SO_2 na zeolicie ZSM-5 wykazała pojemność adsorpcji równą $20 \text{ mg SO}_2 \text{ g}^{-1}$ ZSM-5.

Pojemność adsorpcyjna w zakresie temperatur od 25 do 350°C spadała wraz ze wzrostem temperatury, natomiast powyżej tej temperatury zaczęła wzrastać. Można to wytłumaczyć tym, że przy niższych temperaturach adsorpcja fizyczna dominuje nad chemiczną. Natomiast przy wyższych temperaturach na powierzchni zeolitu mogą się tworzyć siarczany, co powoduje akumulację adsorpcji SO_2 . Pojemność adsorpcji będzie spadać wraz ze spadkiem stężenia SO_2 w gazie zasilającym. Celem uzyskania maksimum wydajności adsorpcji SO_2 korzystne jest stosowanie adsorbentu o małych, drobnych ziarnach.

Lin i Deng (Lin, Deng, 1998) przeprowadzili badanie adsorpcji dwutlenku siarki na stałym złożu silikalitu S115 oraz zdealuminiowanego zeolitu Y o średnicy porów odpowiednio $0,47$ i $0,66 \text{ nm}$, i o powierzchniach rozwinięcia odpowiednio 418 i $713 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Badania te zostały przeprowadzone w warunkach otoczenia. Przez $0,5 \text{ g}$ próbkę przepływał gaz o zawartości SO_2 na poziomie 3000 ppm . Nie zostały podane wartości pojemności adsorpcji złoża.

Przedstawione dane dotyczące pojemności adsorpcyjnej różnych zeolitów zostały przedstawione na rysunku 2-6.



Rysunek 2-6. Porównanie danych literaturowych pojemności adsorpcyjnej zeolitów uzyskanych z popiołu lotnego z innymi zeolitami syntetycznymi.

Z rysunku 2-6 wynika, iż pojemność adsorpcji SO₂ dla zeolitów wyprodukowanych z popiołu lotnego jest mniejsza niż w przypadku silikalitu bądź ZSM-5. Nie dyskwalifikuje to jednak popiołu lotnego w takim zastosowaniu, gdyż występujące w popiele substraty reakcji, tj. mulit, szkło i kwarc, wykazują tendencję do współlistnienia z krystalizującymi się zeolitami, i w opisywanym przypadku około 50% substratów uległo transformacji. Na drodze optymalizacji warunków hydrotermicznych można te proporcje zmienić, a tym samym zwiększyć wartość pojemności adsorpcyjnej zeolitu.

Prezentowane w literaturze stanowiska do badań adsorpcji NO_x na stałym złożu zeolitów w zasadniczy sposób nie różnią się od opisanego powyżej stanowiska do pomiarów adsorpcji SO₂ (rys. 2-5). Zastosowane są typowe urządzenia kontrolne i regulacyjne, oraz spektrofotometr lub detektor NO_x. Opisywane cele adsorpcyjne wykonane z kwarcu nie różnią się od opisanych przy adsorpcji SO₂.

Wang wraz ze współpracownikami (Wang et al, 1998) przeprowadził badania adsorpcji NO₂ na stałym złożu zeolitów typu: 4A, 5A, 13X, NaY, USY, NaM i HM. Badania te zostały przeprowadzone w temperaturze 60°C i przy ciśnieniu atmosferycznym. Przepływ gazu przez próbkę o objętości 1 ml ustalony był jako 110 ml min⁻¹. Do badań użyto gazu o następującym składzie: NO₂ - 800 ppm; CO₂ - 950 ppm, które to składniki zmieszane były z powietrzem. Wartość adsorpcji wynosiła odpowiednio: dla zeolitu 4A - 8,1 cm³ NO₂ g⁻¹ zeolitu; 5A - 19,5 cm³ g⁻¹; 13X - 67,0 cm³ g⁻¹; NaY - 39,9 cm³ g⁻¹; USY - 9,7 cm³ g⁻¹; NaM - 39,9 cm³ g⁻¹; HM - 27,7 cm³ g⁻¹.

Jako że równocześnie przeprowadzona została obserwacja adsorpcji NO₂ oraz CO₂ na zeolitach, stwierdzono, że prawie cała ilość CO₂ uprzednio zaadsorbowana w reaktorze, zostaje całkowicie zastąpiona przez cząstki NO₂ po całkowitym przejściu obydwu składników przez reaktor.

Monticelli wraz ze współpracownikami (Monticelli et al., 1999) przeprowadził badania adsorpcji NO₂ i NO na stałym złożu zeolitów BaY, CsY i NaY. Badania te wykonano w temperaturze 135°C. Gaz zawierający 500 ppm NO₂, 500 ppm NO, 5% CO₂, 10% O₂ i 5%

H₂O, przepływał przez próbkę o objętości 0,6 ml. Wartości adsorpcji wynosiły odpowiednio: dla BaY - 970 $\mu\text{mol NO}_x \text{ g}^{-1}$ zeolitu; CsY - 750 $\mu\text{mol g}^{-1}$; NaY - 410 $\mu\text{mol g}^{-1}$.

Autorzy wskazali, że w zakresie temperatur od 100 do 150°C i przy obecności dużej ilości H₂O (5%), tylko 2/3 z całej ilości NO₂ jest adsorbowane, gdyż pozostała część ulega przemianie w NO.

Gervasini (Gervasini, 1997) przebadł adsorpcję NO na stałym złożu zeolitów Na-ZSM-5 i Cu-ZSM-5 o powierzchniach odpowiednio 413 i 421 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$. Badania te wykonano w temperaturze otoczenia, przy ciśnieniu 50 torr. Wartości adsorpcji wynosiły: dla Na-ZSM-5 - 724 $\mu\text{mol NO g}^{-1}$ zeolitu; Cu-ZSM-5 - 354 $\mu\text{mol g}^{-1}$.

Centi wraz ze współpracownikami (Centi et al., 2000) przebadł adsorpcję N₂O na stałym złożu zeolitu ZSM-5 zmodyfikowanego następującymi jonami: Na, Cu, Ba, Cs, H. Badania te wykonano w temperaturze 50°C. Przepływ gazu przez 0,5 gramową próbkę zeolitu utrzymywany był przy 100 ml min^{-1} . Do badań wykorzystano gaz modelowy o następującym składzie: N₂O - 0,05%, O₂ - 6%, H₂O - 2%, rozcieńczone w helu. Wartości adsorpcji wynosiły: dla Na-ZSM-5 - 50 $\mu\text{mol N}_2\text{O g}^{-1}$ zeolitu; Cu-ZSM-5 - 28 $\mu\text{mol g}^{-1}$; Ba-ZSM-5 - 70 $\mu\text{mol g}^{-1}$; Cs-ZSM-5 - 2 $\mu\text{mol g}^{-1}$; H-ZSM-5 - 7 $\mu\text{mol g}^{-1}$.

Autorzy wskazali, że adsorpcja N₂O na zeolitach zachodzi szybciej niż w przypadku wody, i jest możliwa adsorpcja N₂O nawet w obecności 40 razy większej ilości H₂O w gazie modelowym.

Ze względu na różnorodność warunków, w jakich zostały przeprowadzone opisane powyżej badania adsorpcji NO_x na zeolitach, porównywanie danych byłoby niemiarodajne.

Wśród dostępnych danych literaturowych na temat jednoczesnej adsorpcji SO₂ i NO na zeolitach syntetycznych i naturalnych istnieją pewne rozbieżności dotyczące efektu wpływu NO na wielkość adsorpcji SO₂ (Tsuchiai, 1996). Według jednych badaczy obecność NO nie ma widocznego wpływu na wielkość adsorpcji SO₂, natomiast w innych raportach zależności takie się pojawiały. W przeprowadzonych w niniejszej pracy badaniach (rozdz. 5.2.4) nie stwierdzono takiej korelacji pomiędzy dwoma stosowanymi adsorbatami i stwierdzono jednoznacznie, że oba procesy przebiegają równolegle niezależnie. W związku z tym wielkości adsorpcji poszczególnych składników gazu modelowego będą przy adsorpcji równoczesnej mniejsze niż miało to miejsce w przypadku rozdzielnych serii adsorpcji poszczególnych składników. Ze względu na niewielką wartość bezwzględna adsorbowanego NO, różnice te będą niewielkie w przypadku SO₂, natomiast trzy lub czterokrotne w przypadku NO. Inaczej sytuacja będzie się przedstawiać przy wprowadzeniu O₂ do gazu modelowego, gdzie następuje wzrost adsorpcji NO.

Pomimo wzrostu wielkości adsorpcji NO w serii z udziałem O₂ uzyskane wielkości są dużo mniejsze niż w przypadku prezentowanych w literaturze danych. Jednak warunki przepływu gazu modelowego przez złożę jakie zostały ustalone dla NO w badaniach w niniejszej pracy odbiegają w znacznym stopniu od opisywanych w literaturze, co w zupełności tłumaczy zaobserwowane różnice. W pracy opisaną przez Centi i współpracowników (Centi et al., 2000) przy przepływie gazu 100 ml/dm^3 przez 0,5 g próbkę zeolitu Na-ZSM5 otrzymano wielkość adsorpcji 1500 $\mu\text{g NO}_x \text{ g}^{-1}$ zeolitu. Wielkość ta jest w przybliżeniu dziesięciokrotnie większa niż najwyższa wartość uzyskana na otrzymanym w niniejszej pracy materiale zeolitycznym. W badaniach przeprowadzonych przez innych badaczy (Gervasini, 1997; Monticeli et al., 1999) wielkości adsorpcji NO_x sięgały rzędu 10000 $\mu\text{g NO}_x \text{ g}^{-1}$ zeolitu. Wynika to z większej pojemności złoża w przypadku czystego zeolitu oraz w głównej mierze z dłuższego czasu kontaktu gazu ze złożem przy mniejszej prędkości przepływu.

Nie spotkano w literaturze opisu badań jednoczesnej adsorpcji SO₂ i NO_x na złożu zeolitów z popiołów lotnych.

2.5 INNE ZASTOSOWANIA ZEOLITÓW Z POPIOŁÓW LOTNYCH

Zespół Moreno et al. (Moreno et al., 2001) zastosował wyprodukowany przez zespół Querola et al. (Querol et al., 2001) materiał zeolityczny do badań przydatności w zastosowaniu do oczyszczania wód kopalnianych w skali pilotażowej. Już przy ilości 10 g dm^{-3} materiału zeolitycznego w podlegającym wymianie kationów roztworze uzyskano 100% redukcję w przypadku Cu, Al, Fe, Cd i Pb, oraz 30 ÷ 50% dla Ca, Si, Mn, Zn, Co i Ni. Dalsze zwiększanie ilości materiału zeolitycznego do oczyszczanego roztworu powodowało niemalże liniowy wzrost redukcji.

Stosowanie materiału zeolitycznego nie powoduje wprowadzania jakichkolwiek zanieczyszczeń do oczyszczanej wody w przeciwieństwie do metod polegających na stosowaniu wapienia, gdzie proces musi być przeprowadzany ze szczególną uwagą. W przypadku zeolitów nie powstają żadne stałe odpady, w związku z czym materiał zeolityczny może zostać zawieszony w oczyszczanym roztworze w przepuszczalnych torbach a następnie usunięty.

Zespół Moreno et al. (Moreno et al., 2001) wykazał, że 4 tony materiału zeolitycznego może zapewnić 100% usuwanie jonów Zn o koncentracji 10 mg dm^{-3} z roztworu przepływającego przez złożę z natężeniem $1 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ przez okres jednego roku.

Możliwości zastosowania materiału zeolitycznego otrzymanego na drodze hydrotermicznej obróbki popiołu lotnego w procesach technologicznych opisane zostały w pracach kilku autorów.

Srinivasan i Grutzeck (Srinivasan, Grutzeck, 1999) zaproponowali iniekcję materiału zeolitycznego otrzymanego z popiołu lotnego do kanału spalin, dokładnie w sposób w jaki jest to wykonywane w wapieniakowych suchych metodach odsiarczania. Autorzy nadmienią, że zastosowanie materiału zeolitycznego z popiołu lotnego w tym przypadku może ograniczyć koszty transportu i składowania wapienia, oraz zredukować do pewnego stopnia koszty składowania popiołu lotnego, jako że „wypełnione” w procesie adsorpcji zeolity mogą być poddane procesowi desorpcji celem odzysku SO_2 a następnie użyte do uzdatniania gleby. Srinivasan i Grutzeck wspominają również o możliwości użycia materiału zeolitycznego otrzymanego z popiołu lotnego w układach ze stałym złożem.

W literaturze spotkać można ponadto opis zastosowań zeolitów otrzymanych z popiołu lotnego w technologiach oczyszczania wody (Shih, Chang, 1996; Querol et al., 2001). Zeolity pełnią tu funkcję materiału jonowymennego i ze względu na wysokie wartości pojemności wymiany jonowej CEC mogą z powodzeniem służyć do usuwania niepożądanych jonów z wody lub z gleby. Dotyczyć to może jonów metali ciężkich, kationów amoniowych NH_4^+ , a także oczyszczania roztworów z odpadów radioaktywnych przez usuwanie Sr i Cs (Querol et al., 1995; Singer, Berkgaut, 1995). Zeolity zastosowane jako materiał jonowymienny łatwo podlegają regeneracji i mogą być zastosowane wielokrotnie w tym procesie. Querol wraz z zespołem (Querol et al., 2001) wskazał na zeolit Na-P jako jeden z najbardziej interesujących produktów do zastosowań przemysłowych. Moreno wraz z zespołem (Moreno et al., 2001) opisała badania nad zastosowaniem zeolitów otrzymanych z popiołu lotnego do oczyszczania kwaśnych wód kopalnianych. Stwierdzono, iż 4 tony materiału zeolitycznego powinny pozwolić na całkowite usuwanie cynku z wody zanieczyszczonej na poziomie 10 mg Zn dm^{-3} przy natężeniu przepływu $1 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ przez 1 rok.

Nie znaleziono danych na temat przeprowadzenia badań zastosowania zeolitów do oczyszczania gazów odlotowych na większą skalę, choć możliwość taka jest podnoszona w publikacjach (Gollakota, Chriswell, 1988; Karatepe et al., 1998; Srinivasan, Grutzeck, 1999; Kikuchi, 1999) i prezentowane dane dotyczące skali laboratoryjnej stwarzają podstawy do praktycznych zastosowań materiału zeolitycznego w suchych metodach oczyszczania gazów. Zwłaszcza metody z wykorzystaniem warstwy fluidalnej z recyrkulacją wydają się być w tym

zakresie korzystne dla zastosowania zeolitów z popiołów lotnych, ponieważ uzyskuje się tu wyższy niż w przypadku klasycznych metody duct-injection stopień przereagowania, a w związku z tym układ taki nie wymaga stosowania sorbentu wysokiej czystości.

W związku z silną higroskopijnością otrzymanego materiału zeolitycznego należy zwrócić uwagę, że obecna w rzeczywistych gazach spalinowych wilgoć, przy rozważaniu rzeczywistego układu adsorpcji, nie będzie miała negatywnego wpływu na sam proces adsorpcji, ponieważ w kanałach spalin temperatura gazów nie może być niższa od punktu rosy, a wiązania cząstek H_2O są bardzo słabe i zgodnie z danymi literaturowymi już cząsteczka CO o polaryzacji niewiele większej niż H_2O może być zastosowana do usunięcia wody zeolitycznej bez uprzedniej aktywacji termicznej (Hadjiivanov et al., 1996; Hadjiivanov, 1998). Wskazuje to również na odporność „pełnego” materiału zeolitycznego (po procesie adsorpcji) na wypłukiwanie zanieczyszczeń w trakcie składowania.

2.6 PODSUMOWANIE CZĘŚCI PRZEGLĄDOWEJ

Na podstawie omówionych powyżej prac należy stwierdzić, że istnieje możliwość zastosowania zeolitów do oczyszczania gazów odlotowych z SO_2 a także NO_x i CO_2 . Pojemność adsorpcyjna różni się w zależności od typu zeolitu, temperatury przeprowadzania procesu adsorpcji oraz charakteru adsorpcji w przypadku różnych gazów. Srinivasan i Grutzeck (Srinivasan, Grutzeck, 1999) wykazali, że istnieje związek pomiędzy warunkami suszenia zeolitów wyprodukowanych z popiołu lotnego a wartością adsorpcji SO_2 . Zeolity suszone w powietrzu w temperaturze $110^\circ C$ były w stanie zaadsorbować trzykrotnie mniej SO_2 niż taka sama próbka suszona mikrofalowo. Gollakota i Chriswell (Gollakota, Chriswell, 1998) wykazali, że pojemność adsorpcyjna w zakresie temperatur od 25 do $350^\circ C$ spadała wraz ze wzrostem temperatury, natomiast powyżej tego zakresu zaczęła wzrastać. Można to wytłumaczyć tym, że przy niskich temperaturach adsorpcja fizyczna dominuje nad chemiczną. Przy wyższych temperaturach na powierzchni zeolitu mogą się tworzyć siarczany, co powoduje zwiększanie adsorpcji SO_2 . Szybkość adsorpcji spadała wraz ze spadkiem stężenia SO_2 w gazie. Celem uzyskania maksimum wydajności adsorpcyjnej złoża korzystne jest stosowanie adsorbentu o małych, drobnych ziarnach.

Brak w literaturze badań wpływu różnych rodzajów obróbki wstępnej popiołu lotnego stosowanego w reakcjach na proces krystalizacji zeolitów. Opisane w literaturze procesy syntez prowadzone są zazwyczaj przy zmianach jednego lub dwóch wybranych parametrów, podczas gdy pozostałe pozostają niezmiennie. Nie daje to pełnego obrazu wpływu poszczególnych parametrów na przebieg procesu. Prace, w których badana jest adsorpcja na materiałach zeolitycznych z popiołu lotnego ograniczają się do badań wielkości adsorpcji na jednej lub kilku próbkach materiału zeolitycznego. W wielu pracach proces suszenia próbek po przeprowadzeniu syntezy jest pobieżnie lub wogóle nie opisany, i nie znaleziono prac rozszerzających zakres temperatur i czasów suszenia (dehydratacji) próbek. Nie opisano prób podjęcia ustalenia zależności pomiędzy poszczególnymi parametrami prowadzenia procesu syntezy, a uzyskiwanymi wielkościami adsorpcji. Brak w literaturze danych na temat jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO_x na złożu zeolitów otrzymanych z popiołu lotnego. Nie została jednoznacznie wyjaśniona rola O_2 w procesie adsorpcji, zwłaszcza w wyższych temperaturach. Brak w literaturze rozgraniczenia wielkości adsorpcji jaka nastąpiła w czasie przebiegu złoża od adsorpcji całkowitej.

3 CEL PRACY

Zidentyfikowane w części przeglądowej nieprzebadane obszary w zakresie procesu prowadzenia syntez zeolitów z popiołów lotnych, a w szczególności popiołów pochodzących ze spalania węgla kamiennego w elektrowniach, oraz adsorpcji SO_2 i NO_x na stałym złożu tak otrzymanego materiału zeolitycznego, były podstawą do ustalenia celu i zakresu niniejszej pracy.

Pierwszym celem pracy było przebadanie przydatności popiołu lotnego pochodzącego z dwóch polskich elektrowni zawodowych opalanych węglem kamiennym do produkcji zeolitów. Popiół lotny jest materiałem bardzo różnorodnym z chemicznego, fizycznego i mineralogicznego punktu widzenia. Powoduje to, że z jednej próbki popiołu lotnego poprzez obróbkę wstępną - przed właściwym procesem zeolityzacji - można uzyskać szereg różniących się materiałów wyjściowych. Wydawało się istotne, aby przebadać możliwości syntezy zeolitów w szerokim zakresie parametrów procesowych. Daje to już dużą liczbę możliwych wariantów parametrów procesu syntezy zeolitów. Uzyskane wyniki powinny umożliwić swego rodzaju optymalizację procesu syntezy zeolitów lub co najmniej wskazać na kierunki dalszych poszukiwań w tym zakresie. Wskazanie dodatkowej metody utylizacji popiołów lotnych powiązanej z produkcją użytecznego materiału, który może znaleźć zastosowanie w wielu aspektach ochrony środowiska jest także bardzo istotna przesłanka, którą postawił sobie doktorant.

Dotychczasowy zakres wiedzy o adsorpcji SO_2 lub NO_x na zeolitach z popiołów lotnych jest bardzo ograniczony. Na przykład nie spotkano w literaturze opisu badań jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO_x na złożu zeolitów z popiołów lotnych. Dlatego drugim celem pracy było przebadanie kinetyki adsorpcji SO_2 i NO na złożu zeolitów z popiołów lotnych. Wydawało się, że należy poszerzyć ten obszar wiedzy o układy fazy gazowej zbliżone do układów typowych dla gazów odlotowych. Bardzo interesujące wydawało się także powiązane wielkości adsorpcji tlenków siarki i azotu na złożu zeolitów z samym procesem syntezy tych zeolitów.

Trzecim i ostatnim celem pracy była analiza możliwości zastosowania otrzymanych zeolitów zeolitów z popiołów lotnych w aplikacjach technologicznych usuwania tlenków siarki i azotu z gazów odlotowych.

4 CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1 SYNTEZA ZEOLITÓW

4.1.1 WYKORZYSTANE POPIOŁY LOTNE I ICH CHARAKTERYSTYKA

W celu przeprowadzenia syntez zeolitów i badań adsorpcji pobrano próbki popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgla kamiennego z elektrofiltrów dwóch elektrowni zawodowych. Popioły wymienione zostały w tabeli 4-1, natomiast sposób preparowania próbek na drodze obróbki wstępnej przedstawiono w rozdziale 4.1.2.

Do badań został pobrany popiół lotny z komory osadzej elektrofiltra kotła nr 6 Elektrowni „Łagisza” w Będzinie. Jest to kocioł parowy typu OP-380k o wydajności 380 ton pary na godzinę. Kocioł został wyprodukowany przez Raciborską Fabrykę Kotłów w Raciborzu. Uruchomiony został w roku 1968 a ostatni remont kapitalny przeprowadzono w roku 1994. Jest to kocioł opromieniowany, ze szczelnymi ekranami komory paleniskowej, dwuciągowy, z naturalną cyrkulacją wody. Wyposażony jest w trzystopniowy przegrzewacz pary pierwotnej, podgrzewacz wody, dwustopniowy podgrzewacz pary międzystopniowej i dwa obrotowe podgrzewacze powietrza. W kotle zainstalowane jest 12 palników niskoemisyjnych wirowych typu HTNR - Stork Ketels, Niemcy, w trzech rzędach na ścianie przedniej. Z kotłem współpracuje wentylator powietrza i wentylator spalin oraz kompaktowy elektrofiltr typu HKE 2×30 produkcji „ELWO” Pszczyna, rok produkcji 1994. Odprowadzanie żużla odbywa się w stanie stałym. Za elektrofiltrem znajduje się instalacja mokra wapniakowa odsiarczania spalin. Kocioł opalany jest pyłem węgla kamiennego wytwarzanym w zespole młynów kulowych EM-70, Fabryka Palenisk Mechanicznych w Mikołowie, rok produkcji 1969.

Do badań wykorzystano również popioły z elektrowni Skawina z różnych pól elektrofiltrów i z komina. Rodzaje popiołów lotnych użyte w pracy przedstawiono w tabeli 4-1.

Tabela 4-1. Wykaz popiołów lotnych wykorzystanych w pracy

Lp.	Oznaczenie	Miejsce poboru
1.	ALK	Łagisza, kolektor zbiorczy
2.	AL1	Łagisza, strefa 1 elektrofiltra
3.	AL2	Łagisza, strefa 2 elektrofiltra
4.	AL3	Łagisza, strefa 3 elektrofiltra
5.	AL4	Łagisza, strefa 4 elektrofiltra
6.	AS2	Skawina, pole 2 elektrofiltra
7.	AS4	Skawina, pole 4 elektrofiltra
8.	AS6	Skawina, pole 6 elektrofiltra
9.	ASE	Skawina, komin

Wyniki analizy granulometrycznej pobranego popiołu lotnego ALK przedstawiono w tabeli 4-2. Analizy wykonano przy pomocy aparatu wodnego Fritsch Analysette 22.

Tabela 4-2. Skład frakcyjny pobranego popiołu lotnego ALK

Frakcja, μm	Udział, % wag.
< 5	28,7
5 ÷ 10	4,0
10 ÷ 20	8,9
20 ÷ 30	6,9
30 ÷ 40	4,1
40 ÷ 56	8,5
56 ÷ 71	6,0
71 ÷ 100	11,6
100 ÷ 160	15,2
160 ÷ 200	2,9
200 ÷ 315	2,6
> 315	0,3
Razem	100,0

Widoczny jest tu znaczny udział cząstek o średnicy mniejszej niż $5\mu\text{m}$, które sprzyjają zjawisku pylenia składowisk.

Analiza chemiczna popiołu lotnego użytego do syntezy pozwoliła na stwierdzenie dużej zawartości związków krzemu i aluminium oraz średnich ilości związków żelaza, wapnia i magnezu i niewielkie, nie przekraczające 3% udziały innych związków (tab. 4-3). Zawartości pierwiastków śladowych przedstawiono w tabeli 4-4.

Tabela 4-3. Skład chemiczny popiołu lotnego ALK

Związek	Udział, % wag.
SiO_2	49,50
Al_2O_3	23,10
Fe_2O_3	7,38
CaO	6,30
Aktywne $\text{CaO} + \text{MgO}$	0,55
MgO	4,22
Siarka całkowita S	0,54
Siarka siarczanowa SO_4	1,62
TiO_2	0,72
P_2O_5	0,29
Mn_3O_4	0,17
Na_2O	1,55
K_2O	2,96
Straty prażenia	2,42

Tabela 4-4. Zawartość pierwiastków śladowych w popiele lotnym ALK

Pierwiastek	Udział, % wag.
Cd	0,001152
Cr	0,018000
Cu	0,016560
Ni	0,014160
Sr	0,005040
Pb	0,068160
Zn	0,068640

Skład mineralogiczny popiołów lotnych użytych w pracy przebadano przy użyciu dyfraktometru rentgenograficznego Rigaku RINT 2000/PC. Stwierdzono przewagę faz kwarcu JCPDS 33-1161 i mulitu JCPDS 15-0776. Zdjęcia SEM próbki popiołu lotnego AL2 przedstawiono na rysunku 5-11.

Uzyskane na drodze rozdziału sitowego frakcje popiołu poddano analizom zawartości krzemu i glinu, sodu, potasu i węgla niedopalonego. Wyniki przedstawiono w tabeli 4-5.

Tabela 4-5. Zawartość węgla, glinu, krzemu, sodu i potasu w różnych frakcjach popiołu lotnego ALK, AS2, AS4, AS6 i ASE, % wag.

Frakcje, μm	Udział frakcji	C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Stosunek SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
ALK	100,00	1,99	52,27	23,90	2,18	1,55	2,96
ALK 0 ÷ 56	61,50	1,39	51,62	24,87	2,07	2,70	3,07
ALK 56 ÷ 71	6,05	1,35	52,46	23,06	2,27	1,87	3,94
ALK 71 ÷ 100	11,65	1,67	53,12	22,48	2,36	3,22	3,77
ALK 100 ÷ 160	15,25	2,36	57,91	21,09	2,75	1,22	3,34
ALK 160 ÷ 200	2,90	2,79	64,94	17,81	3,65	1,27	3,67
ALK 200 ÷ 315	2,65	4,82	70,02	15,19	4,61	1,73	3,07
ALK >315	0,30	74,32	15,43	3,04	4,54	-	-
AS2	-	8,20	45,45	24,18	1,88	0,79	1,24
AS4	-	5,82	45,27	23,53	1,92	0,97	1,41
AS6	-	6,69	46,45	26,00	1,79	0,99	1,45
ASE	-	2,06	48,33	23,59	2,05	0,98	1,45

Widoczne jest tu zmniejszanie się stosunku SiO₂/Al₂O₃ wraz ze zmniejszaniem się średnicy rozdziału frakcji popiołu. W przypadku całkowitego przereagowania tych składników popiołu do postaci zeolitów korzystne byłoby dążenie do utrzymania stosunku wyjściowego możliwie jak najwyższego ze względu na większą trwałość termiczną i kwasoodporność zeolitów wysokokrzemowych. Wziąwszy jednak pod uwagę fakt, że w przypadku próbki popiołu nie rozdzielanej na frakcje stosunek ten wynosi w przybliżeniu 2, i że udział frakcji, dla których znacznie odbiega on od 2 jest stosunkowo niewielki - nie należałoby dopatrywać się znaczącej możliwości wpływu na strukturę produkowanych zeolitów przy pomocy stosowania poszczególnych frakcji. Niskokrzemowe zeolity charakteryzują się dużą jonowymiennością i dużą selektywnością dla cząstek spolaryzowanych (Querol et al., 1997).

Rozdział frakcji popiołu podczas analizy sitowej pozwolił stwierdzić, że we frakcjach powyżej 315 μm występuje przede wszystkim niedopalony węgiel, a poniżej 56 μm jest prawie nieobecny. Na podstawie analiz sitowych ustalono, że do produkcji zeolitów należy wykorzystać

frakcje mniejsze niż 315 μm . Wynika to z przeważającej obecności niedopalonego węgla we frakcjach od 315 do 800 μm . Natomiast frakcje powyżej 800 μm powinny być odrzucone ze względu na to, iż występują tu wyłącznie zanieczyszczenia pochodzące z kotła i z kanałów spalin takie jak drobne kamienie czy też płatki rdzy.

4.1.2 OBRÓBKA WSTĘPNA POPIOŁU LOTNEGO

Popiół lotny poddano obróbce wstępnej lub stosowano go bez poddawania obróbce wstępnej. Miało to na celu wskazanie metody wyselekcjonowania tej części popiołu lotnego, dla której proces produkcji zeolitów przebiegał będzie najkorzystniej. Ważne było również określenie różnic w zdolnościach adsorpcyjnych pomiędzy zeolitami uzyskanymi z popiołu poddanego obróbce wstępnej jak i zeolitów uzyskanych z surowego materiału. Niewielka różnica, innymi słowy niedostatecznie duże korzyści, mogą bowiem postawić pod znakiem zapytania celowość obróbki wstępnej.

Obróbka wstępna popiołu polegała na:

- mechanicznym rozdziale frakcji,
- obróbce magnetycznej,
- dopalaniu.

Pierwsza z metod polegała na mechanicznym rozdziale frakcji za pomocą sit o rozmiarach oczek 56, 71, 100, 160, 200, 315, 400, 630, 800, 1600 μm .

Kolejna metoda stosowanej obróbki wstępnej polegała na usunięciu ferromagnetyków z popiołu przy użyciu magnesu stałego, jako elementów wstrzymujących proces krystalizacji zeolitów. Z przeprowadzonych badań wynika, iż ogólnie w popiele występuje około 10% cząstek aktywnych magnetycznie. Nie oznaczano zawartości tych elementów w poszczególnych frakcjach.

Ostatnia z metod polegała na dopalaniu surowego popiołu w temperaturze 1100°C przez 6 godzin. Proces ten miał na celu utlenienie wspomnianych ferromagnetyków oraz równocześnie dopalenie węgla niedopalonego w procesie spalania w kotle. Niedopalony węgiel obecny w popiele nie blokuje tego procesu (Srinivasan, Grutzeck, 1999).

Zestawienie otrzymanych na tej drodze rodzajów materiału wyjściowego przedstawione zostało w tabeli 4-6. Obrazuje ono jakim rodzajom obróbki wstępnej poddawane były poszczególne frakcje popiołu lotnego, i w których przypadkach obróbka magnetyczna i dopalanie występowały jednocześnie.

Tabela 4-6. Procesy obróbki wstępnej stosowane dla poszczególnych frakcji popiołu lotnego

	NM*	ND	NM	D	M	ND
0 ÷ 56 μm	•		•			
56 ÷ 71 μm	•					
71 ÷ 100 μm	•					
100 ÷ 160 μm	•					
0 ÷ 315 μm	•		•			•

*) NM - brak obróbki magnetycznej, M - zastosowanie obróbki magnetycznej, ND - brak dopalania, D - zastosowanie dopalania

Nie prowadzono procesu dopalania próbek poddawanych obróbce magnetycznej, gdyż w procesie dopalania cząstki aktywne magnetycznie ulegały definitywnie utlenieniu.

Spreparowane próbki popiołów lotnych poddawane były obróbce hydrotermicznej. Poszczególne parametry prowadzenia reakcji syntezy były zmieniane, co pozwoliło na otrzymanie próbek powstałych w zróżnicowanych warunkach i przebadanie wpływu tych zmian na materiał wyjściowy.

4.1.3 STANOWISKO BADAWCZE

Przeprowadzenie serii syntez zeolitów z popiołów lotnych w podwyższonych temperaturach wymagało zaprojektowania i wykonania układu doświadczalnego, który mógłby zapewnić nieprzerwaną pracę przez wiele godzin czy dni. Żaden z dostępnych fabrycznych ultratermostatów nie pozwolił na uzyskanie odpowiedniej trwałości układu. Stanowisko to wymagało zastosowania dużo więcej elementów zapewniających stabilne utrzymanie warunków procesu i przez to było zdecydowanie bardziej awaryjne. Poprzez wiele prób i testów wszystkie elementy składowe układu zostały tak zaprojektowane i dobrane, że ostatecznie uzyskano niezawodny i stabilny układ, który pracował nieprzerwanie przez wiele miesięcy.

W szczególności układy grzewcze montowane fabrycznie w ultratermostatach podlegały usterkom w zakresie utrzymywania temperatur powyżej 100°C. Uzyskanie temperatury 100°C wewnątrz zlewki z zawiesiną popiołu lotnego w roztworze NaOH, która to zawiesina podlegała ciągłemu mieszaniu, wymagało umieszczenia zlewki w glicerynie, która była podgrzewana do temperatury 120°C. Układ elektroniczny sterujący wewnętrzną grzałką ultratermostatu musiał zostać zastąpiony zewnętrznym układem stycznikowym umieszczonym w pewnym oddaleniu od układu. Układ regulacji temperatury składał się z termometru rtęciowego z regulowanymi stykami elektrycznymi, który poprzez styczniki sterował pracą grzałki. Konieczne było zastosowanie grzałki o mocy 1 kW zasilanej przez autotransformator. Układ taki umożliwiał nieprzerwane działanie układu i kontrolę temperatury prowadzenia procesu.

Ze względu na ogrzewanie roztworu do temperatury 100°C następowało intensywne odparowywanie wody. Wymagało to zaprojektowania i wykonania układu automatycznego uzupełniania ubytków. Dostępne w sprzedaży czujniki poziomu cieczy nie mogły być zastosowane w opisywanym układzie, ponieważ musiałyby być zamontowane wewnątrz naczynia z roztworem, co ze względu na agresywność środowiska pracy byłoby nietrwałe. Dlatego zaprojektowano i wykonano układ uzupełniania ubytków wody składający się z pływaka w postaci szklanej bańki umieszczonej na ramieniu wykonanym ze stali nierdzewnej zamocowanym na statywie. Na ramieniu, poza obszarem docierania oparów, przytwierdzono czujnik kontaktronowy, a pod nim, na oddzielnym wsporniku, zamocowano magnes stały z możliwością regulacji odległości pomiędzy czujnikiem a magnesem. Czujnik kontaktronowy poprzez zespół przełączników sterował pracą pompy wodnej, która w momencie uruchomienia pompowała wodę do zlewki z zewnętrznego zbiornika. Podczas odparowywania wody z naczynia poziom wody obniżał się a wraz z nim opadał szklany pływak i ramię pływaka przesunęło się w dół, zbliżając się do magnesu stałego. W pewnym momencie odległość ta była na tyle niewielka, że czujnik kontaktronowy zwierzał się uruchamiając pompę. Pompa tłoczyła wodę do naczynia powodując podnoszenie się poziomu wody w naczyniu i równocześnie wznoszenie się pływaka układu regulacji, aż do momentu, kiedy czujnik kontaktronowy oddalał się na tyle od magnesu stałego, że styki jego ulegały rozwarciu zatrzymując tym samym pracę pompy. Element kontaktronowy, magnes stały, ramię pływaka, pływak i przeciwwaga dla pływaka zostały tak dobrane, że układ reagował na obniżenie

poziomu roztworu w naczyniu rzędu kilku milimetrów, co powodowało odchylenia regulowanej objętości na poziomie $\pm 2\%$.

Przetestowano mieszadła o różnych kształtach celem doboru typu właściwego dla uzyskania równomiernego mieszania zawiesiny w każdym punkcie naczynia. Ostatecznie zastosowano mieszadło o dwóch łopatkach prostych pochyłonych pod kątem 15° . Łopatki zastosowanego mieszadła miały szerokość 10 mm i rozstaw 70 mm. Do napędu mieszadła umieszczonego wewnątrz zlewki zastosowano silnik elektryczny sterowany falownikiem również umieszczonym poza dygestorium. Prędkość obrotową mieszalnika ustalono na poziomie $400 \text{ obr. min}^{-1}$.

Zaprojektowane, wykonane oraz przetestowane zostały dwa stanowiska do produkcji zeolitów. Jedno z nich przeznaczone było do przeprowadzania procesu w temperaturze otoczenia, natomiast drugie wykorzystywano do przeprowadzania procesu w zakresie temperatur od 60 do 100°C .

Pierwsze z wymienionych stanowisk nie wymaga w zasadzie opisywania, gdyż ze względu na zakres pracy było zupełnie nieskomplikowane i praktycznie bezawaryjne. Składało się ono ze szklanej butli o pojemności 5 dm^3 i mieszadła mechanicznego. Szyjka butli miała małą średnicę, niewiele większą od rozstawu łopatek zastosowanego mieszadła. Wynikało to z potrzeby ograniczenia intensywności parowania. Efekt ten okazał się minimalny i jedynie w przypadku przeprowadzania dłuższych procesów (3 miesiące) konieczne było sporadyczne uzupełnianie ubytków wody.

Drugie stanowisko przeznaczone było do przeprowadzania reakcji w temperaturach podwyższonych, tj. od 60 do 100°C . Układ ten składał się z: ultratermostatu, szklanej zlewki 3 dm^3 , w którym zachodziła reakcja, układu mieszania, układu uzupełniania ubytków parującej wody i układu regulacji temperatury w ultratermostacie i we wnętrzu naczynia, w którym przeprowadzano reakcje.

Układ do produkcji zeolitów usytuowany był pod dygestorium i stale wentylowany. Ultratermostat został poddany modyfikacji ze względu na warunki, w jakich musiał pracować. Początkowo przeprowadzono testy z oryginalnym układem ogrzewania ultratermostatu, który okazał się jednak niedostatecznie trwały. Jako że maksymalną temperaturę reakcji przyjęto jako 100°C (najwyższa możliwa w ciśnieniu atmosferycznym), zastosowanie wody w ultratermostacie, jako czynnika grzewczego było niewystarczające. Temperatura czynnika grzewczego musiała utrzymywać się w tym przypadku na poziomie około 120°C i dopiero przy tej temperaturze roztwór w ogrzewanym naczyniu szklanym, podlegający intensywnemu mieszaniu, osiągał żadaną temperaturę 100°C . W związku z powyższym zdecydowano się na użycie gliceryny jako czynnika grzewczego. Gliceryna podlegała ciągłemu mieszaniu przez wewnętrzną pompę ultratermostatu.

Zlewka umieszczona w ultratermostacie posiadała szczelną dwuczęściową zdejmowalną pokrywę z otworami przewidzianymi na wprowadzenie mieszadła i termometru. Przez te właśnie otwory następowało odparowywanie wody z naczynia na tyle intensywne, że wymagało zastosowania układu stałego uzupełniania ubytków.

Wykonywano ciągłe pomiary temperatury w ultratermostacie i w naczyniu reakcyjnym. Pomiar temperatury w ultratermostacie realizowany był za pomocą termometru szklanego, natomiast w przypadku naczynia z roztworem - termometru elektronicznego z czujnikiem metalowym o dokładności bezwzględnej $0,1^\circ\text{C}$. Zastosowany układ regulacji temperatury gliceryny pozwalał na utrzymanie odchyleń temperatury roztworu na poziomie 3%.

Zasilanie całego układu odbywało się poprzez programowalny wyłącznik czasowy, co umożliwiało pełne wykorzystanie układu do produkcji zeolitów dla dowolnych czasów trwania reakcji bez jakichkolwiek przestojów w ciągu doby.

Obsługa układu polegała na przygotowaniu odpowiedniego roztworu NaOH, dodaniu odpowiedniej ilości popiołu, umieszczeniu naczynia z roztworem w odpowiednio nagrzaną glicerynie w ultratermostacie, opuszczeniu ramienia z pływakiem układu regulacji poziomu, opuszczenie mieszadła, zamknięcie pokrywy naczynia z roztworem i umieszczenie w pokrywie czujnika termometru oraz końcówki uzupełniania wody. Następnie włączano zasilanie mieszadła i układu uzupełniania wody. Ostatnim krokiem było wyregulowanie odległości stałego magnesu od czujnika kontaktronowego odpowiednio dla zadanego poziomu, który zmieniał się nieznacznie dla kolejnych reakcji ze względu na różne ilości popiołu dodawane do roztworu.

Zlewka z pokrywą stojąca w ultratermostacie była unieruchamiana od góry przez stalowy chwytak, co zapobiegało ewentualnemu uniesieniu naczynia przez siły wyporu w razie awarii układu uzupełniania wody. Cały układ ustawiony był na powierzchni posiadającej odpływ do kanalizacji, przewidziany w razie awarii ultratermostatu i wycieku ponad 10 dm³ rozgrzanej do 120°C gliceryny.

Do produkcji zeolitów z popiołu lotnego stosowane były następujące substancje: surowy lub poddany obróbce wstępnej popiół lotny, wodorotlenek sodu o czystości cz.d.a., chlorek sodu cz.d.a., woda destylowana. Na każde 100 g użytego popiołu dodawano do roztworu 10 g chlorku sodu.

4.1.4 PROCES ZEOLITYZACJI POPIOŁU LOTNEGO

Zakres zmian parametrów w jakich przeprowadzano reakcje syntezy został zestawiony w tabeli 4-7.

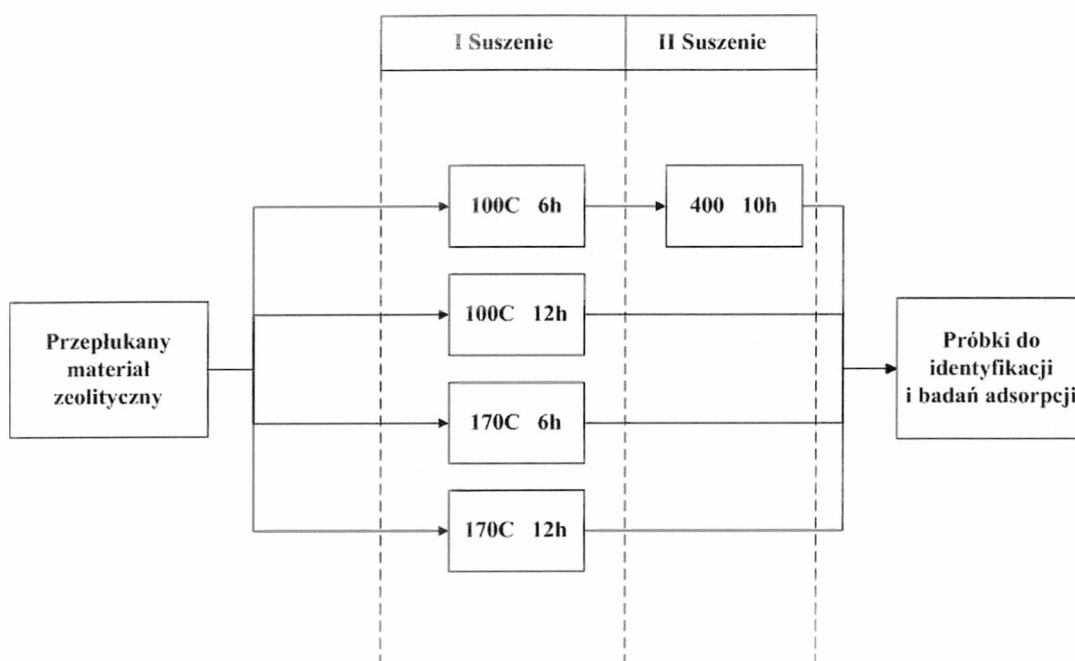
Tabela 4-7. Zestawienie zakresu zmian parametrów reakcji syntezy zeolitów z popiołu lotnego

Parametr procesu	Wartości
Koncentracja roztworu NaOH	1, 1½, 2, 3 mol dm ⁻³
Stężenie popiołu w roztworze NaOH	50, 100, 200, 300 g dm ⁻³
Temperatura reakcji	20, 60, 80, 100°C
Czas trwania reakcji	1, 3, 6, 9, 20, 24 h; 2, 3, 4, 5, 6, 7 d; 1, 3 mies.

Próbki mieszane były w odpowiedniej proporcji z roztworem NaOH i umieszczane w naczyniu reakcyjnym. Naczynie z przygotowanym w ten sposób roztworem umieszczano w ultratermostacie i ogrzewano do odpowiedniej temperatury. Równolegle na oddzielnym stanowisku przeprowadzane były reakcje w temperaturze otoczenia. Roztwór był utrzymywany w stałych warunkach termicznych i ciągle mieszany. Wszelkie ubytki wody spowodowane odparowywaniem były automatycznie uzupełniane wodą destylowaną.

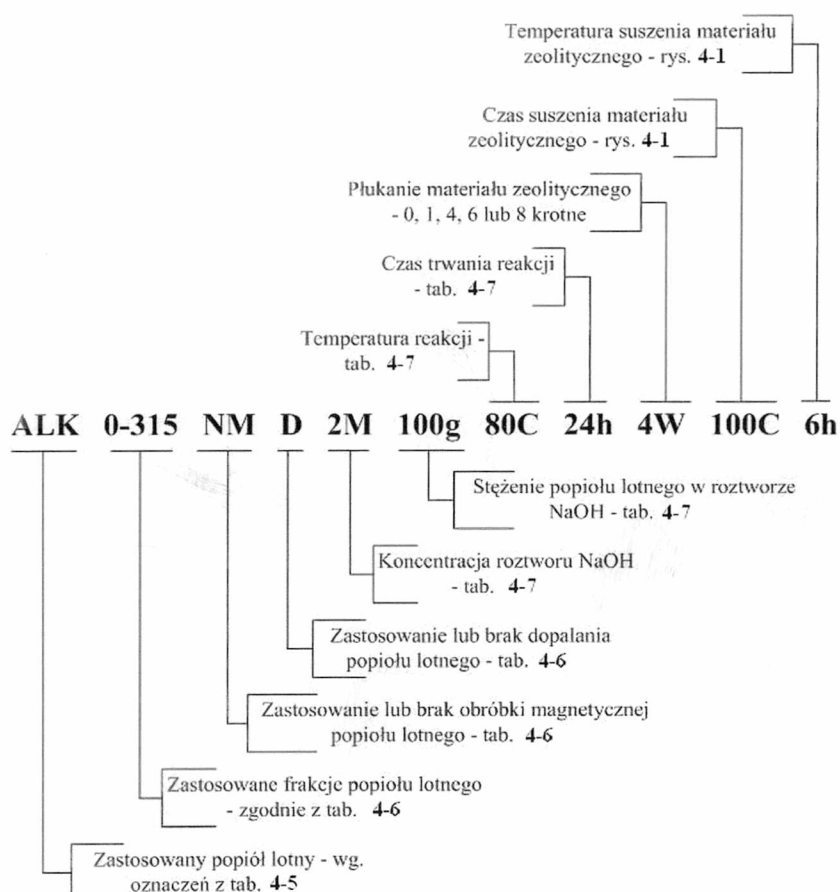
Po przeprowadzeniu procesu hydrotermicznej obróbki popiołu lotnego, uzyskany produkt poddawany był płukaniu wodą destylowaną i suszeniu w suszarce. Produkt reakcji w danych warunkach dzielony był na trzy części. Jedna część nie była płukana, pozostałe dwie były płukane odpowiednio jedno i czterokrotnie, a niektóre partie nawet sześciokrotnie. Uzyskane próbki dzielone były na cztery części i poddawane suszeniu w różnych temperaturach i w różnym czasie. Płukanie przeprowadzano przy użyciu odpowiedniego lejka ceramicznego przystosowanego do umieszczenia w nim filtra papierowego. Celem przyspieszenia procesu stosowano podciśnienie wytwarzane przez inżektor. Suszenie następowało w suszarce, która pozwalała na utrzymanie żądanej temperatury z dokładnością do 5°C.

Schematyczny przebieg procesu suszenia materiału zeolitycznego przedstawiony został na rysunku 4-1.



Rysunek 4-1. Schemat przebiegu procesu suszenia materiału zeolitycznego.

Ze względu na dużą liczbę zmiennych wartości dotyczących parametrów poszczególnych etapów procesu produkcji zeolitów z popiołu lotnego, przyjęto sposób opisu, który będzie stosowany w dalszej części pracy, i który dokładnie przedstawia sposób uzyskania każdej z próbek. Do każdej z próbek przydzielony jest odrębny numer, oraz kod którego opis przedstawiony jest na rysunku 4-2.



Rysunek 4-2. Kodowy opis próbek materiału zeolitycznego.

Przedstawiona na rysunku 4-2 próbka materiału zeolitycznego powstała z dopalonego popiołu z Elektrowni Łagisza, pobranego z kolektora elektrofiltra, po usunięciu frakcji powyżej 315 μm za pomocą sit, po poddaniu obróbce hydrotermicznej w 2 mol dm^{-3} roztworze NaOH, przy stężeniu popiołu 100 g dm^{-3} roztworu, przy temperaturze 80°C przez 24 godziny, a następnie przefiltrowanego i przepłukanego czterokrotnie wodą destylowaną oraz poddanego suszeniu w temperaturze 100°C przez 6 godzin.

Uzyskane próbki zamykane były w plastikowych woreczkach oraz znakowane zgodnie z przedstawionymi na rysunku 4-2 zasadami i przechowywane celem późniejszych badań adsorpcji SO_2 i NO.

4.1.5 IDENTYFIKACJA I CHARAKTERYSTYKA ZEOLITÓW

Otrzymane próbki materiału zeolitycznego po przefiltrowaniu i przepłukaniu poddawane były badaniom mającym na celu identyfikację skryształizowanych faz zeolitycznych, obserwację zmian powierzchni cząstek popiołu lotnego, wyznaczenie izoterm adsorpcji, charakterystykę rozkładu średnic mikroporów, określenie powierzchni właściwej, rozkład granulometryczny. W celu skompletowania wymienionych informacji przeprowadzano następujące analizy:

- przygotowanie próbek i analiza zdjęć wykonanych skaningowym mikroskopem elektronowym JEOL JSM-5410 SEM - obserwację zmian powierzchni cząstek popiołu lotnego w różnych fazach przebiegu reakcji,
- przygotowanie próbek i zdjęcie charakterystyk dyfrakcji rentgenograficznej przy użyciu aparatu Rigaku RINT 2000 (radiacja Cu $K\alpha$), analiza porównawcza pików przy użyciu oprogramowania „XRD Software JADE Analyses” - identyfikacja skryształizowanych faz zeolitycznych,
- przygotowanie i wyprażenie próbek, badania charakterystyki adsorpcji metodą BET przy użyciu przyrządu Shimadzu Gemini 2375 (pary azotu -195°C) - wyznaczenie izoterm adsorpcji, charakterystyka rozkładu średnic mikroporów, określenie powierzchni właściwej,
- badania granulometryczne aparatem wodnym Fritsch Analysette 22 - wyznaczenie rozkładu średnic cząstek materiału zeolitycznego.

4.2 ADSORPCJA SO_2 / NO

4.2.1 STANOWISKO BADAWCZE

W celu wykonania badań adsorpcji SO_2 i NO na stałym złożu zeolitów z popiołu lotnego należało ustalić parametry przepływu gazu modelowego przez złożę sorbentu, oraz zaprojektować i wykonać adsorber. Natężenie przepływu oraz wymiary reaktora zostały dobrane tak, aby 2 g próbce materiału zeolitycznego zapewnić 0,2 s czas kontaktu gazu modelowego ze złożem. Czas taki przyjęto ze względu na przedziały czasów kontaktu występujące w metodach adsorpcji typu duct-injection. Reaktor został zaprojektowany w sposób umożliwiający ogrzewanie złoża, kontrolę nad prawidłowym ułożeniem próbki, pomiar temperatury we wnętrzu złoża oraz możliwość łatwej wymiany próbki i oczyszczenie

spieku sprężonym powietrzem pomiędzy następującymi bezpośrednio po sobie pomiarami w serii.

Eksperymentalnie dobrano gęstość spieku szklanego tak, aby nie stwarzał on oporów przepływu większych niż opory stwarzane przez złożę, a równocześnie żeby nie następowało przedmuchiwanie cząstek materiału zeolitycznego przez spiek.

Połączenia cylindrów z regulatorami przepływu oraz z reaktorem, zaworami bypass'u i analizatorami wykonane zostały za pomocą przewodów teflonowych i zwrócono szczególną uwagę na jak najkrótsze dystanse pomiędzy poszczególnymi elementami układu w celu zapewnienia jak najkrótszych czasów opóźnień.

Na reaktorze nawinięte zostało uzwojenie grzewcze wykonane z przewodu chromoniklowego. Uzwojenie to zaizolowano od zewnątrz włóknem termoodpornym. Uzwojenie to podłączone było do autotransformatora, co pozwalało na ogrzewanie złoża do żądanej temperatury. Poprzez otwór w górnej części reaktora wprowadzony był czujnik termometru elektronicznego, umożliwiając określenie wartości napięcia na autotransformatorze, dla których przy stałym przepływie gazu przez reaktor temperatura w środku złoża osiągała odpowiedni poziom.

Doświadczalnie wyznaczono zależności temperatury wewnątrz złoża od wartości napięć zasilających uzwojenie grzewcze reaktora. Zależności te wyznaczano przy obecności próbki w reaktorze i przy ustalonym przepływie gazu przez reaktor.

Adsorpcja SO_2 i NO na stałym złożu materiału zeolitycznego przeprowadzana była w układzie przedstawionym na rysunku 2-5. Stanowisko składało się z butli z gazami, regulatorów przepływu, układu mieszania gazów, reaktora z układem ogrzewania złoża, analizatora SO_2 i NO_x i układu rejestracji.

Układ mieszania gazów składał się z dwóch butli stalowych, zawierających SO_2 , NO i azot, podłączonych do elektronicznych regulatorów przepływu firmy BROOKS Instruments B.V. typ 5850 TR.

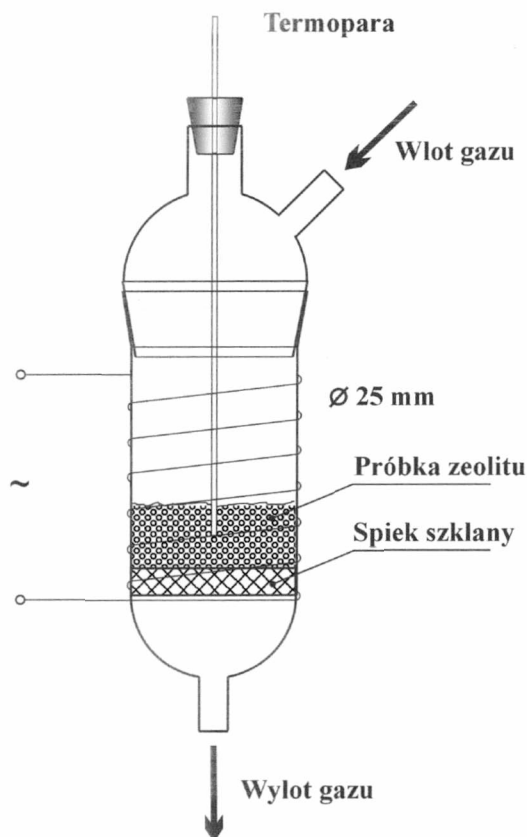
Naczynie mieszające wykonane zostało jako bańka szklana ze spiekem szklanym o gęstości G2 i zostało włączone do obiegu gazu pomiędzy układem kapilarnym a reaktorem. Układ ten pozwalał na zapewnienie stabilności przepływu i utrzymanie żądanych wartości stężeń.

Reaktor użyty do badań został przedstawiony na rysunku 4-3. Reaktor wykonano ze szkła termoodpornego jako dwuczęściowy cylinder szklany o średnicy 25 mm ze szlifem szklanym łączącym obie części. W dolnej z części reaktora umieszczony był spiek szklany G2 na którym spoczywała próbka. Obie części reaktora zakończone były króćcami do podłączenia do obiegu gazu. Gaz modelowy wpływał do górnej części reaktora, przepływał przez próbkę w dolnej części, następnie przepływał przez spiek szklany i trafiał do króćca wylotowego.

Gaz modelowy po wymieszaniu za regulatorami przepływu trafiał na szklany trójkąt, który umożliwiał skierowanie gazu do wejścia reaktora, bądź na bypass. Wylot z reaktora i wylot z bypass'u również były połączone szklanym trójkątem, skierującym gaz z reaktora lub bypass'u na rotametr i do analizatora SO_2 i NO_x , a dalej do wentylacji. W pracy wykorzystano analizator SO_2 Rosemount 880 oraz analizator NO_x Beckman 951A.

Temperatura wewnątrz złoża w trakcie pomiarów nie była mierzona w sposób ciągły ze względu na to, że umieszczenie czujnika temperatury w środku złoża powodowałoby punktowe zmniejszenie wysokości warstwy i miałoby wpływ na rejestrowany czas przebiegu złoża. Dlatego też pomiar temperatury dokonywany był przed każdą serią pomiarową, ustalano wartość napięcia zasilania i wykonywano pomiary adsorpcji bez wprowadzonego do złoża czujnika.

Aby zagwarantować stałość warunków przeprowadzanego procesu, co kilka pomiarów dokonywano kontrolnego testu niezmienności temperatury.



Rysunek 4-3. Schemat reaktora.

Strumień gazu z reaktora trafiał przez rotametr do analizatora, na którym dokonywano odczytów wartości stężenia SO_2 w badanym gazie. Analizator podłączony był do rejestratora, który umożliwiał ciągły zapis przebiegu zmian stężenia SO_2 dla każdej z próbek w oddzielnym pliku ASCII.

Do pomiarów własności adsorpcyjnych stałego złoża otrzymanych zeolitów stosowano następujące gazy przechowywane w stalowych cylindrach (importer MG Poland, Chorzów):

- azot o czystości 99,99%,
- dwutlenek siarki ciekły 100%,
- tlenek azotu 500 ppm,
- mieszanina SO_2 - 2000 ppm, NO - 500 ppm, CO_2 - 10% w N_2 .

Przyjęte w poszczególnych seriach pomiarowych wartości stężeń SO_2 i NO zostały przedstawione w rozdziale 5.2.1. Tlenek azotu NO jest głównym zanieczyszczeniem w grupie NO_x i jego utlenianie powodowane przez O_2 do NO_2 jest procesem powolnym nawet w podwyższonej temperaturze. Dlatego też autorzy większości badań szczegółowo starają się badać adsorpcje NO właśnie na zeolitach. Wartości stężeń poszczególnych składników gazu modelowego przyjęte zostały tak, aby były zbliżone do wartości występujących w rzeczywistych spalinach występujących w elektrowniach.

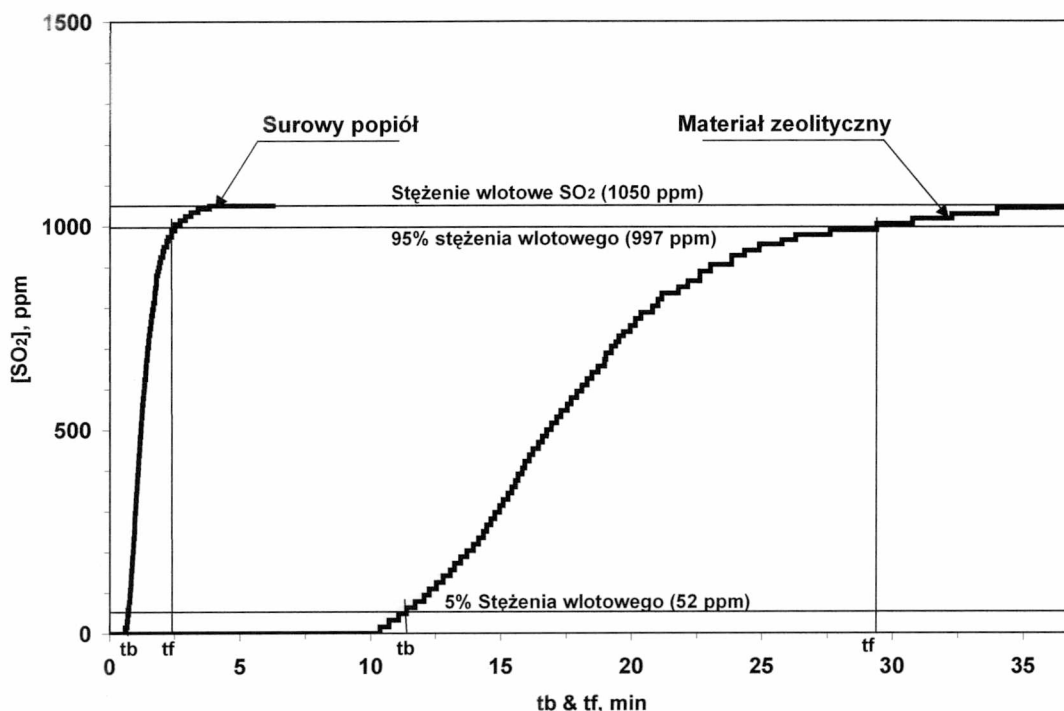
Zakres temperatur przyjęty dla przeprowadzenia procesów badań adsorpcji uzasadniony jest wartościami temperatur za podgrzewaczem powietrza w układzie elektrowni, czyli $110 \div 220^\circ\text{C}$. Wartości te są odpowiednie dla przeprowadzenia procesu duct-injection.

4.2.2 METODYKA WYKONYWANIA POMIARÓW

Pomiary własności adsorpcyjnych zeolitów przeprowadzano w następujący sposób. Ustawiano trójniki układu w ten sposób, że gaz przepływał przez bypass. Ustalano warunki przepływu w taki sposób aby przepływ wynosił $60 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ i aby stężenie SO_2 ustabilizowało się na poziomie 1050 ppm. Ustawiano napięcie na autotransformatorze zasilającym uzwojenie grzewcze reaktora odpowiednio dla uzyskania temperatur 70, 120 i 170°C w środku złoża. Przyjęto zasadę wykonywania serii pomiarowych dla ustalonej temperatury reaktora. W przypadku pomiarów w temperaturze otoczenia krok ten był pomijany. Umieszczano w reaktorze 2 g próbkę zeolitu, zwracając szczególną uwagę na równomierne rozłożenie próbki. Zaobserwowano, że występują pewne różnice w gęstości nasypowej różnych próbek co powodowało nieznaczne różnice w wysokościach warstwy złoża. W reaktorze, który miał średnicę wewnętrzną równą 25 mm wysokość równomiernie rozłożonej 2g warstwy sorbentu miała wysokość 7 do 8 mm. Włączano układ rejestrujący analizatora SO_2 . Przełączano przepływ gazu z bypass'u na reaktor. Stężenie SO_2 w gazie docierającym do reaktora gwałtownie spadało osiągając poziom minimalny, a po czasie równym czasowi przebiecia złoża koncentracja zaczynała wzrastać aż do momentu nasycenia złoża i osiągnięcia stężenia wlotowego SO_2 . Zatrzymywano układ rejestracji zachowując zarejestrowane wartości. Przełączano przepływ gazu na bypass. Otwierano reaktor, wysypywano próbkę i czyszczono spiek szklany reaktora sprężonym azotem usuwając pozostałości po przebadanej próbce. Powtarzano proces dla kolejnej próbki.

4.2.3 SPOSÓB OPRACOWANIA WYNIKÓW

Na podstawie przeprowadzonych badań wykonano wykresy określające zależności kinetyki adsorpcji SO_2 i NO od: rozdziału frakcji, obróbki magnetycznej, dopalania, koncentracji NaOH , stężenia popiołu, temperatury reakcji, czasu reakcji, płukania produktu, temperatury i czasu suszenia produktu, temperatury procesu adsorpcji. Wykonano również wykres obrazujący różnice pomiędzy wyprodukowanymi zeolitami a innymi typami zeolitów syntetycznych. Zarejestrowane wykresy przedstawiały rzeczywisty przebieg zmian stężenia SO_2 i NO w gazie modelowym po przejściu przez złożę adsorbentu. Na ich podstawie zostały obliczone czasy przebiecia złoża dla każdej z badanych próbek, i w dalszej części pracy te właśnie wartości będą prezentowane celem uzyskania lepszej czytelności zestawienia danych niż w przypadku prezentacji wykresów bazowych. Na rysunku 4-4 przedstawiono przykładowy przebieg rzeczywisty zarejestrowany przez analizator SO_2 . Przedstawia on zmiany wartości stężenia SO_2 w gazie w funkcji czasu zarejestrowane dla pustego reaktora - przy przejściu jedynie przez spiek szklany, dla dwugramowej próbki nieobrabianego w żaden sposób popiołu, oraz dla dwugramowej próbki zeolitu otrzymanej na drodze obróbki popiołu. Na rysunku tym przedstawiona została zasada wyznaczania czasu przebiecia i czasu nasycenia złoża adsorbentu, uwzględniająca eliminację wpływu inercji układu. Analogiczne wykresy rejestrowane były dla NO .



Rysunek 4-4. Wyznaczanie czasu przebiccia i nasycenia złoża z uwzględnieniem inercji układu pomiarowego na podstawie wykresów zarejestrowanych w trakcie pomiarów.

Na wykresie tym widoczne są kolejne etapy przeprowadzanych pomiarów adsorpcji. Początkowo stężenie SO_2 lub NO na wylocie z reaktora ustalone było na poziomie 1050 ppm, czyli na poziomie stężenia bazowego. Cały strumień gazu modelowego kierowany był do analizatora przez bypass reaktora. W pewnym momencie następowało przekierowanie strumienia gazu z bypass'u na reaktor. Moment ten widoczny oznaczał początek pomiaru. Czas trwania zerowej emisji różnił się w zależności od własności adsorpcyjnych próbki. W przypadku surowego popiołu stężenie wylotowe zaczynało lawinowo narastać po upływie 30 sekund. Okres ten nazwano czasem inercji układu pomiarowego t_i . Uwarunkowane to było czasem przejścia gazu przez próbkę i przepływu przez skrócone do minimum przewody pomiarowe do analizatora. W przypadku różnych próbek zeolitów czas ten zmieniał się od 40 sekund do kilkunastu minut w przypadku SO_2 i kilkudziesięciu sekund dla NO . Im czas ten był dłuższy tym niższe wartości stężeń SO_2 osiągane były na wylocie z reaktora. Następnie widoczny jest na wykresie gwałtowny przyrost stężenia adsorbentu, który to moment wskazuje na osiągnięcie przez złożo stanu przebiccia. Używany w dalszej części pracy czas przebiccia złoża t_b wyznaczany był jako czas, który upłynął od momentu przełączenia strumienia gazu na reaktor do momentu, w którym stężenie SO_2 lub NO zaczynało narastać, pomniejszony o czas inercji układu. Na wykresie widoczny jest następnie dalszy wzrost stężenia adsorbentu, aż do momentu osiągnięcia stężenia wlotowego 1050 ppm. Czas jaki upłynął od przełączenia gazu na reaktor do chwili osiągnięcia na wylocie z reaktora wartości 95% stężenia wlotowego, czyli 1000 ppm, pomniejszony o czas inercji układu, charakteryzuje osiągnięcie przez złożo stanu nasycenia i oznaczony został jako czas nasycenia złoża t_f .

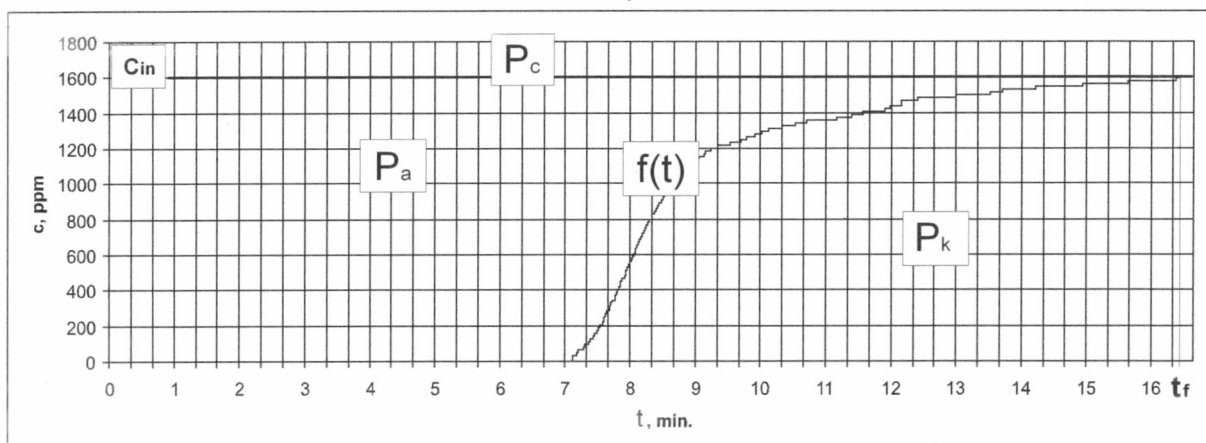
Wykorzystując charakterystyki opisane powyżej obliczona została pojemność adsorpcyjna złoża A dla każdej z przebadanych próbek. Pole powierzchni nad krzywą adsorpcji P_a dla danej próbki oznacza ilość adsorbentu jaka została zaadsorbowana przez próbkę w czasie od zera (początek pomiaru) do czasu nasycenia (t_f - osiągnięcie na wylocie 95% wartości c_{in}) i jest wyrażona jednostką ppm_v . Wartość ta wyznaczona została poprzez

odjęcie od pola powierzchni całkowitej P_c pola powierzchni pod krzywą adsorpcji P_k . Wielkość P_k obliczona została poprzez całkowanie krzywej adsorpcji w czasie od zera do t_f .

$$P_a = P_c - P_k \quad (4-1)$$

$$P_c = c_{in} t_f \quad (4-2)$$

$$P_k = \int_0^{t_f} f(t) dt \quad (4-3)$$



Rysunek 4-5. Ilustracja metody obliczania pojemności sorpcyjnej złoża na podstawie krzywych pomiarowych adsorpcji.

Uzyskana w ten sposób wielkość P_a została przeliczona według równania Clapeyrona z uwzględnieniem temperatury i ciśnienia otoczenia w trakcie wykonywania serii pomiarowych, i wyrażona została jednostką $g\ m^{-3}$. Wielkość ta została odniesiona do ilości gazu jaka przepłynęła w czasie t_f przez złożo i uzyskano w ten sposób masę adsorbentu m_a jaka została zaadsorbowana przez próbkę:

$$m_a = P_a \dot{V} t_f \quad (4-4)$$

Odnosząc wyznaczoną w ten sposób masę adsorbentu m_a do masy analizowanej próbki materiału zeolitycznego m_p otrzymujemy wielkość pojemności sorpcyjnej złoża A dla ustalonych warunków przepływu.

$$A = m_a / m_p \quad (4-5)$$

Przy wyznaczaniu pojemności sorpcyjnej dla każdej z próbek uwzględniony został czas opóźnienia układu zarejestrowany dla przepływu, w którym jako próbka zastosowany został nieprzereagowany popiół lotny.

Celem określenia powtarzalności wyników przeprowadzono powtórzone pomiary jednakowych próbek materiału zeolitycznego w trakcie tej samej serii pomiarowej, bądź w trakcie pomiarów przeprowadzanych następnego dnia, czyli po ponownym połączeniu, kalibracji i regulacji układu mieszania gazów, pomiarowego i rejestracyjnego. Zarejestrowane charakterystyki adsorpcji dla jednakowych próbek materiału zeolitycznego pozwoliły na określenie uchybu względnego jakim obarczone są uzyskane wyniki pojemności sorpcyjnej złoża. W przypadku pomiarów adsorpcji SO_2 uchybienie to wynosi $\pm 2,75\%$, natomiast w przypadku NO $\pm 3,93\%$.

4.3 PODSUMOWANIE CZĘŚCI DOŚWIADCZALNEJ

Popioły lotne pobrano z Elektrowni „Łagisza” w Będzinie oraz Elektrowni „Skawina” w Skawinie. Popioły zostały scharakteryzowane pod względem granulometrycznym a także przebadano ich skład chemiczny oraz mineralogiczny. Popiół poddano także obróbce wstępnej, która polegała na rozdzieleniu frakcyjnym, separacji magnetycznej oraz dopalaniu. Uzyskano w ten sposób różne materiały wyjściowe do syntezy zeolitów.

Zaprojektowano i wykonano dwa stanowiska badawcze do syntezy zeolitów z popiołów lotnych oraz stanowisko badawcze adsorpcji SO_2 i NO na stałym złożu zeolitów. Przeprowadzono prawie 500 syntez zeolitów, z których około połowę wykorzystano do badań kinetyki adsorpcji SO_2 i NO oraz do określania pojemności adsorpcyjnej.

Otrzymane próbki przeanalizowano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego, poddano badaniom identyfikacji dyfraktometrem rentgenograficznym. Wyznaczono izotermy adsorpcji i scharakteryzowano materiał przy użyciu aparatu BET.

5 UZYSKANE WYNIKI I ICH DYSKUSJA

5.1 SYNTEZA ZEOLITÓW

5.1.1 ZAKRES PRZEPROWADZONYCH PROCESÓW SYNTEZY

Łącznie przy ustalaniu różnych wartości poszczególnych parametrów obróbki wstępnej, procesu syntezy, płukania oraz suszenia materiału zeolitycznego, uzyskano prawie 500 różnych próbek materiału zeolitycznego. Do dalszych badań wykorzystano jedynie około połowy wyprodukowanych materiałów zeolitycznych - w tabeli 5-1 podano parametry ich syntezy.

Tabela 5-1. Tabela zbiorcza wykonanych syntez, generalna numeracja próbek

Nr próbki	Pochodzenie popiołu (ozn. tab. 4-1)	Fracje, μm	Obróbka magnetyczna	Dopalenie	Koncentracja NaOH	Stężenie popiołu, g dm^{-3}	Temperatura reakcji, $^{\circ}\text{C}$	Czas reakcji, d; h; m	Płukanie (liczba powtórzeń)	Temperatura suszenia 1, $^{\circ}\text{C}$	Czas suszenia 1, h	Temperatura suszenia 2, $^{\circ}\text{C}$	Czas suszenia 2, h	1 Typ zeolitu	2 Typ zeolitu	3 Typ zeolitu	Powierzchnia BET, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
1	ALK	-	NM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	nz*	-	-	-
2	AL1	-	NM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	AL2	-	NM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	AL3	-	NM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	AL4	-	NM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	AR1	-	NM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	AR2	-	NM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	AR3	-	NM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	AS2	-	NM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	AS4	-	NM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	AS6	-	NM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	ASE	-	NM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	AJK	-	NM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	Zeolit Kimura	-	NM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Phillipsite	-	-	39,20
15	Zeolit Kimura	-	NM	-	-	-	-	-	-	-	-	400	10	-	-	-	-
16	3A	-	NM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Na-A	-	-	8,59
17	3A	-	NM	-	-	-	-	-	-	-	-	400	10	-	-	-	-
18	4A	-	NM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Na-A	P-A	-	17,91
19	SM-27	-	NM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	SM-27	-	NM	-	-	-	-	-	-	-	-	400	10	-	-	-	-
21	Węgiel aktyw.	-	NM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	Zeolit Kimura	-	NM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Phillipsite	-	-	-
23	ALK	0 ÷ 44	NM	ND	1,5	33	100	4d	4	60	12	-	-	H-S	Na-P	Na-P1	-
24	ALK	0 ÷ 44	NM	ND	2	50	100	24h	6	100	6	-	-	Na-P1	Na-P	Linde-B1	-
25	ALK	0 ÷ 44	NM	ND	2	50	100	24h	6	100	6	400	10	-	-	-	-
26	ALK	0 ÷ 44	NM	ND	3	33	100	6d	4	60	12	-	-	H-S	42-0216	-	-
27	ALK	0 ÷ 44	NM	D	3	33	100	4d	4	60	12	-	-	H-S	42-0216	-	-
28	ALK	0 ÷ 44	NM	D	3	33	100	5d	4	60	12	-	-	H-S	42-0216	-	-
29	ALK	0 ÷ 56	NM	ND	1	50	80	6d	8	20	7d	-	-	Na-P	Na-P1	Linde-B1	-
30	ALK	0 ÷ 56	NM	ND	1	300	20	1m	4	20	7d	-	-	-	-	-	-
31	ALK	0 ÷ 56	NM	ND	1	300	20	1m	4	100	6	-	-	-	-	-	-

Ciąg dalszy tabeli 5-1.

Nr próbki	Pochodzenie popiołu (ozn. tab. 4-1)	Frakcje, μm	Obróbka magnetyczna	Dopalanie	Koncentracja NaOH	Stężenie popiołu, g dm^{-3}	Temperatura reakcji, $^{\circ}\text{C}$	Czas reakcji, d; h; m	Plukanie (liczba powtórzeń)	Temperatura suszenia 1, $^{\circ}\text{C}$	Czas suszenia 1, h	Temperatura suszenia 2, $^{\circ}\text{C}$	Czas suszenia 2, h	1 Typ zeolitu	2 Typ zeolitu	3 Typ zeolitu	Powierzchnia BET, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
32	ALK	0 ÷ 56	NM	ND	1	300	20	1m	8	20	7d	-	-	-	-	-	9,61
33	ALK	0 ÷ 56	NM	ND	1	300	20	1m	8	100	6	-	-	nz	-	-	10,18
34	ALK	0 ÷ 56	NM	ND	1	300	20	3m	4	100	6	-	-	Na-X	-	-	29,45
35	ALK	0 ÷ 56	NM	ND	1	300	80	3d	4	100	6	-	-	-	-	-	-
36	ALK	0 ÷ 56	NM	ND	1	300	80	3d	8	20	7d	-	-	Na-P	Na-P1	Linde-B1	59,19
37	ALK	0 ÷ 56	NM	ND	1	300	80	3d	8	100	6	-	-	Na-P	Na-P1	Linde-B1	57,70
38	ALK	0 ÷ 56	NM	ND	1	300	80	6d	4	20	7d	-	-	-	-	-	-
39	ALK	0 ÷ 56	NM	ND	1	300	80	6d	4	100	6	-	-	-	-	-	-
40	ALK	0 ÷ 56	NM	ND	1	300	80	6d	8	20	7d	-	-	-	-	-	57,53
41	ALK	0 ÷ 56	NM	ND	1	300	80	6d	8	100	6	-	-	Na-P	Na-P1	Linde-B1	49,51
42	ALK	0 ÷ 56	NM	ND	1	300	80	9d	0	20	7d	-	-	-	-	-	-
43	ALK	0 ÷ 56	NM	ND	1	300	80	9d	4	20	7d	-	-	-	-	-	-
44	ALK	0 ÷ 56	NM	ND	1	300	80	9d	4	100	6	-	-	-	-	-	-
45	ALK	0 ÷ 56	NM	ND	1	300	80	9d	8	20	7d	-	-	Na-P	Na-P1	Linde-B1	61,62
46	ALK	0 ÷ 56	NM	ND	1	300	80	9d	8	100	6	-	-	Na-P	Na-P1	Linde-B1	63,89
47	ALK	0 ÷ 56	NM	ND	1	300	80	9d	8	100	6	-	-	-	-	-	-
48	ALK	0 ÷ 56	NM	D	3	50	20	3m	4	100	6	-	-	nz	-	-	-
49	ALK	0 ÷ 56	NM	D	3	50	20	3m	4	100	12	-	-	nz	-	-	-
50	ALK	0 ÷ 56	NM	D	3	50	20	3m	4	170	6	-	-	nz	-	-	-
51	ALK	0 ÷ 56	NM	D	3	50	20	3m	4	170	12	-	-	-	-	-	36,82
52	ALK	44 ÷ 315	NM	ND	2	50	100	24h	6	100	6	-	-	Na-P1	Linde-B1	-	-
53	ALK	44 ÷ 315	NM	ND	2	50	100	24h	6	100	6	400	10	-	-	-	-
54	ALK	0 ÷ 315	M	ND	2	50	100	4d	4	100	6	-	-	-	-	-	-
55	ALK	100 ÷ 160	NM	ND	1	50	80	13d	4	100	6	-	-	-	-	-	-
56	ALK	100 ÷ 160	NM	ND	1	50	80	13d	8	100	6	-	-	Na-P	Na-P1	Linde-B1	46,46
57	ALK	56 ÷ 71	NM	ND	1	100	80	10d	4	20	7d	-	-	-	-	-	-
58	ALK	56 ÷ 71	NM	ND	1	100	80	10d	4	100	6	-	-	-	-	-	-
59	ALK	56 ÷ 71	NM	ND	1	100	80	10d	8	20	7d	-	-	Na-P	Na-P1	Linde-B1	49,98
60	ALK	56 ÷ 71	NM	ND	1	100	80	10d	8	100	6	-	-	-	-	-	49,58
61	ALK	56 ÷ 71	NM	ND	1	100	80	3d	0	100	6	-	-	-	-	-	-
62	ALK	56 ÷ 71	NM	ND	1	100	80	3d	4	100	6	-	-	-	-	-	-
63	ALK	56 ÷ 71	NM	ND	1	100	80	3d	8	100	6	-	-	Na-P	Na-P1	Linde-B1	49,63
64	ALK	56 ÷ 71	NM	ND	1	100	80	6d	4	20	7d	-	-	-	-	-	-
65	ALK	56 ÷ 71	NM	ND	1	100	80	6d	8	20	7d	-	-	Na-P	Na-P1	Linde-B1	54,43
66	ALK	56 ÷ 71	NM	ND	1	100	80	6d	8	100	6	-	-	Na-P	Na-P1	Linde-B1	-
67	ALK	71 ÷ 100	NM	ND	1	50	80	10d	4	100	6	-	-	-	-	-	-
68	ALK	71 ÷ 100	NM	ND	1	50	80	10d	8	100	6	-	-	Na-P	Na-P1	Linde B1	46,45
69	ALK	71 ÷ 100	NM	ND	1	50	80	6d	0	100	6	-	-	-	-	-	-
70	ALK	71 ÷ 100	NM	ND	1	50	80	6d	4	100	6	-	-	-	-	-	-
71	ALK	71 ÷ 100	NM	ND	1	50	80	6d	8	100	6	-	-	Na-P	Na-P1	Linde-B1	46,36
72	ALK	71 ÷ 100	NM	ND	1	100	80	6d	4	100	6	-	-	-	-	-	-
73	ALK	71 ÷ 100	NM	ND	1	100	80	6d	8	100	6	-	-	Na-P	Na-P1	Linde-B1	-
74	ALK	71 ÷ 100	NM	ND	1	100	80	9d	0	100	6	-	-	-	-	-	-
75	ALK	71 ÷ 100	NM	ND	1	100	80	9d	4	20	7d	-	-	-	-	-	-
76	ALK	71 ÷ 100	NM	ND	1	100	80	9d	4	100	6	-	-	-	-	-	-
77	ALK	71 ÷ 100	NM	ND	1	100	80	9d	8	20	7d	-	-	Na-P	Na-P1	Linde-B1	42,42
78	ALK	71 ÷ 100	NM	ND	1	100	80	9d	8	100	6	-	-	Na-P	Na-P1	Linde-B1	46,17
79	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	1	50	100	1h	4	100	6	-	-	nz	-	-	-

ciąg dalszy tabeli 5-1.

Nr próbki	Pochodzenie popiołu (ozn. tab. 4-1)	Frakcje, μm	Obróbka magnetyczna	Dopalanie	Koncentracja NaOH	Stężenie popiołu, g dm^{-1}	Temperatura reakcji, $^{\circ}\text{C}$	Czas reakcji, d; h; m	Plukanie (liczba powtórzeń)	Temperatura suszenia 1, $^{\circ}\text{C}$	Czas suszenia 1, h	Temperatura suszenia 2, $^{\circ}\text{C}$	Czas suszenia 2, h	1 Typ zeolitu	2 Typ zeolitu	3 Typ zeolitu	Powierzchnia BET, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
80	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	1	50	100	3h	4	100	6	-	-	nz	-	-	-
81	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	1	100	100	1h	4	100	6	-	-	nz	-	-	-
82	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	1	100	100	20h	4	100	6	-	-	Linde-B1	Na-P1	-	-
83	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	1	100	100	24h	4	100	6	-	-	Linde-B1	Na-P1	-	-
84	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	1	100	100	3h	4	100	6	-	-	nz	-	-	-
85	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	1	100	100	6h	4	100	6	-	-	nz	-	-	-
86	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	1	100	100	9h	4	100	6	-	-	Linde-B1	Na-P1	-	-
87	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	50	100	1h	0	100	6	-	-	-	-	-	-
88	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	50	100	1h	4	100	6	-	-	nz	-	-	-
89	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	50	100	20h	4	100	6	-	-	Na-P1	Linde-B1	-	-
90	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	50	100	24h	0	100	6	-	-	-	-	-	-
91	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	50	100	24h	0	100	12	-	-	-	-	-	-
92	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	50	100	24h	0	170	6	-	-	-	-	-	-
93	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	50	100	24h	0	170	6	400	10	-	-	-	-
94	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	50	100	24h	1	100	6	-	-	-	-	-	-
95	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	50	100	24h	1	100	12	-	-	-	-	-	-
96	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	50	100	24h	1	100	12	400	10	-	-	-	-
97	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	50	100	24h	4	100	6	-	-	Na-P1	Na-P	Linde-B1	-
98	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	50	100	24h	4	100	12	-	-	-	-	-	-
99	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	50	100	24h	4	170	6	-	-	-	-	-	-
100	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	50	100	24h	4	170	6	400	10	-	-	-	-
101	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	50	100	24h	6	100	6	-	-	Na-P1	Na-P	Linde-B1	-
102	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	50	100	24h	6	100	6	400	10	-	-	-	-
103	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	50	100	3h	4	100	6	-	-	nz	-	-	-
104	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	20	3d	4	100	6	-	-	nz	-	-	-
105	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	20	4d	4	100	6	-	-	nz	-	-	-
106	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	20	4d	4	100	12	-	-	-	-	-	-
107	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	20	4d	4	100	12	400	10	-	-	-	-
108	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	20	4d	4	170	6	-	-	-	-	-	-
109	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	20	5d	4	100	6	-	-	nz	-	-	-
110	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	20	5d	4	100	12	-	-	-	-	-	-
111	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	20	5d	4	100	12	400	10	-	-	-	-
112	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	20	6d	4	100	6	-	-	nz	-	-	-
113	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	20	7d	4	100	6	-	-	nz	-	-	-
114	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	20	7d	4	100	12	-	-	-	-	-	-
115	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	20	7d	4	100	12	400	10	-	-	-	-
116	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	100	1h	4	100	6	-	-	nz	-	-	-
117	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	100	20h	4	100	6	-	-	Na-P1	Na-P	Linde-B1	-
118	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	100	24h	0	100	6	-	-	-	-	-	-
119	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	100	24h	1	100	6	-	-	Na-P1	Na-P	Linde-B1	-
120	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	100	24h	4	100	6	-	-	Na-P1	Na-P	Linde-B1	-
121	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	100	24h	4	100	12	-	-	Na-P1	Na-P	Linde-B1	-
122	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	100	24h	4	170	6	-	-	Na-P1	Na-P	Linde-B1	-
123	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	100	24h	4	170	12	-	-	Na-P1	Na-P	Linde-B1	-
124	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	100	3h	4	100	6	-	-	nz	-	-	-
125	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	100	6h	4	100	6	-	-	Na-P1	Na-P	Linde-B1	-
126	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	100	9h	4	100	6	-	-	Na-P1	Na-P	Linde-B1	-
127	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	3	50	100	3d	4	100	6	-	-	H-S	38-0021	-	31,11

ciąg dalszy tabeli 5-1.

Nr próbki	Pochodzenie popiołu (ozn. tab. 4-1)	Fracje, μm	Obróbka magnetyczna	Dopalanie	Koncentracja NaOH	Stężenie popiołu, g dm^{-1}	Temperatura reakcji, $^{\circ}\text{C}$	Czas reakcji, d; h; m	Plukanie (liczba powtórzeń)	Temperatura suszenia 1, $^{\circ}\text{C}$	Czas suszenia 1, h	Temperatura suszenia 2, $^{\circ}\text{C}$	Czas suszenia 2, h	1 Typ zeolitu	2 Typ zeolitu	3 Typ zeolitu	Powierzchnia BET, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
128	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	3	50	100	3d	4	100	12	-	-	-	-	-	-
129	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	3	50	100	3d	4	170	6	-	-	-	-	-	-
130	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	3	50	100	3d	4	170	6	400	10	-	-	-	-
131	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	3	50	100	3d	4	170	12	-	-	-	-	-	-
132	ALK	0 ÷ 315	NM	D	1	50	60	3d	4	100	6	-	-	nz	-	-	7,58
133	ALK	0 ÷ 315	NM	D	1	50	60	3d	4	100	12	-	-	-	-	-	-
134	ALK	0 ÷ 315	NM	D	1	50	60	3d	4	100	12	400	10	-	-	-	-
135	ALK	0 ÷ 315	NM	D	1	50	80	3d	4	100	6	-	-	Na-P	Na-P1	Linde-B1	27,29
136	ALK	0 ÷ 315	NM	D	1	50	80	3d	4	100	6	400	10	-	-	-	-
137	ALK	0 ÷ 315	NM	D	1	50	80	3d	4	100	12	-	-	-	-	-	-
138	ALK	0 ÷ 315	NM	D	1	50	80	3d	4	170	6	-	-	-	-	-	-
139	ALK	0 ÷ 315	NM	D	1	50	80	3d	4	170	12	-	-	-	-	-	-
140	ALK	0 ÷ 315	NM	D	1	50	100	3d	4	100	6	-	-	Na-P	Na-P1	Linde-B1	29,45
141	ALK	0 ÷ 315	NM	D	1	50	100	3d	4	100	6	400	10	-	-	-	-
142	ALK	0 ÷ 315	NM	D	1	50	100	3d	4	100	12	-	-	Na-P	Na-P1	Linde-B1	-
143	ALK	0 ÷ 315	NM	D	1	50	100	3d	4	170	6	-	-	Na-P	Na-P1	Linde-B1	-
144	ALK	0 ÷ 315	NM	D	1	50	100	3d	4	170	12	-	-	Na-P	Na-P1	Linde-B1	30,00
145	ALK	0 ÷ 315	NM	D	1	100	60	3d	4	100	6	-	-	nz	-	-	7,76
146	ALK	0 ÷ 315	NM	D	1	100	60	3d	4	170	6	-	-	-	-	-	-
147	ALK	0 ÷ 315	NM	D	1	100	80	3d	4	100	6	-	-	Na-P	Na-P1	Linde-B1	23,21
148	ALK	0 ÷ 315	NM	D	1	100	100	3d	4	100	6	-	-	Na-P	Na-P1	Linde-B1	32,26
149	ALK	0 ÷ 315	NM	D	1	100	100	3d	4	100	6	400	10	-	-	-	-
150	ALK	0 ÷ 315	NM	D	1	100	100	3d	4	170	6	-	-	-	-	-	-
151	ALK	0 ÷ 315	NM	D	1	200	80	2d	4	100	6	-	-	Na-P	Na-P1	Linde-B1	-
152	ALK	0 ÷ 315	NM	D	1	200	80	2d	4	100	6	400	10	-	-	-	-
153	ALK	0 ÷ 315	NM	D	1	200	80	2d	4	100	12	-	-	Na-P	Na-P1	Linde-B1	-
154	ALK	0 ÷ 315	NM	D	1	200	80	2d	4	170	6	-	-	Na-P	Na-P1	Linde-B1	-
155	ALK	0 ÷ 315	NM	D	1	200	80	2d	4	170	12	-	-	Na-P	Na-P1	Linde-B1	-
156	ALK	0 ÷ 315	NM	D	2	50	60	3d	4	100	6	-	-	Na-P	Na-P1	-	16,68
157	ALK	0 ÷ 315	NM	D	2	50	60	4d	4	100	6	-	-	Na-P	Na-P1	-	17,82
158	ALK	0 ÷ 315	NM	D	2	50	80	3d	4	100	12	-	-	-	-	-	-
159	ALK	0 ÷ 315	NM	D	2	50	80	3d	4	170	6	-	-	-	-	-	-
160	ALK	0 ÷ 315	NM	D	2	50	100	24h	4	100	6	-	-	-	-	-	-
161	ALK	0 ÷ 315	NM	D	2	50	100	24h	4	100	6	400	10	-	-	-	-
162	ALK	0 ÷ 315	NM	D	2	50	100	3d	4	100	6	-	-	Na-P1	Na-P	Linde-B1	24,10
163	ALK	0 ÷ 315	NM	D	2	50	100	3d	4	100	6	400	10	-	-	-	-
164	ALK	0 ÷ 315	NM	D	2	50	100	3d	4	100	12	-	-	-	-	-	-
165	ALK	0 ÷ 315	NM	D	2	50	100	3d	4	170	6	-	-	-	-	-	-
166	ALK	0 ÷ 315	NM	D	2	50	100	3d	4	170	12	-	-	-	-	-	-
167	ALK	0 ÷ 315	NM	D	2	100	60	3d	4	100	6	-	-	Na-P	Na-P1	-	27,01
168	ALK	0 ÷ 315	NM	D	2	100	80	3d	4	100	6	-	-	Na-P	Na-P1	-	27,92
169	ALK	0 ÷ 315	NM	D	2	100	100	3d	4	100	6	-	-	Na-P1	Na-P	Linde-B1	30,61
170	ALK	0 ÷ 315	NM	D	3	50	60	3d	4	100	6	-	-	Na-P	Na-P1	-	16,50
171	ALK	0 ÷ 315	NM	D	3	50	80	3d	4	100	6	-	-	Na-P	Na-P1	-	20,57
172	ALK	0 ÷ 315	NM	D	3	50	100	3d	4	100	6	-	-	H-S	38-0021	-	14,80
173	ALK	0 ÷ 315	NM	D	3	50	100	3d	4	100	6	400	10	-	-	-	-
174	ALK	0 ÷ 315	NM	D	3	100	60	2d	4	100	6	-	-	Na-P	Na-P1	-	16,44
175	ALK	0 ÷ 315	NM	D	3	100	100	3d	4	100	6	-	-	H-S	38-0021	-	26,32

Ciąg dalszy tabeli 5-1.

Nr próbki	Pochodzenie popiołu (ozn. tab. 4-1)	Fracje, μm	Obróbka magnetyczna	Dopalenie	Koncentracja NaOH	Stężenie popiołu, g dm^{-3}	Temperatura reakcji, $^{\circ}\text{C}$	Czas reakcji, d; h; m	Plukanie (liczba powtórzeń)	Temperatura suszenia 1, $^{\circ}\text{C}$	Czas suszenia 1, h	Temperatura suszenia 2, $^{\circ}\text{C}$	Czas suszenia 2, h	1 Typ zeolitu	2 Typ zeolitu	3 Typ zeolitu	Powierzchnia BET, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
176	ALK	0 ÷ 315	M	ND	2	50	100	24h	4	100	6	-	-	-	-	-	-
177	ALK	0 ÷ 315	M	ND	2	50	100	24h	4	100	6	400	10	-	-	-	-
178	AL1	0 ÷ 315	NM	ND	1	50	20	1m	0	100	6	-	-	-	-	-	-
179	AL1	0 ÷ 315	NM	ND	1	50	20	1m	4	100	6	-	-	-	-	-	-
180	AL1	0 ÷ 315	NM	ND	1	50	20	2m	0	100	6	-	-	-	-	-	-
181	AL1	0 ÷ 315	NM	ND	1	50	20	2m	4	100	6	-	-	-	-	-	-
182	AL1	0 ÷ 315	NM	ND	1	50	20	3m	0	100	6	-	-	-	-	-	-
183	AL1	0 ÷ 315	NM	ND	1	50	20	3m	4	100	6	-	-	-	-	-	-
184	AL1	0 ÷ 315	NM	ND	1	50	80	3d	4	20	7d	-	-	-	-	-	-
185	AL1	0 ÷ 315	NM	ND	1	50	80	3d	4	100	6	-	-	-	-	-	-
186	AL1	0 ÷ 315	NM	ND	1	50	80	6d	0	100	6	-	-	-	-	-	-
187	AL1	0 ÷ 315	NM	ND	1	50	80	6d	4	20	7d	-	-	-	-	-	-
188	AL1	0 ÷ 315	NM	ND	1	50	80	6d	4	100	6	-	-	-	-	-	-
189	AL1	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	20	1m	0	100	6	-	-	-	-	-	-
190	AL1	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	20	1m	4	100	6	-	-	-	-	-	-
191	AL1	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	20	2m	0	100	6	-	-	-	-	-	-
192	AL1	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	20	2m	4	20	7d	-	-	-	-	-	-
193	AL1	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	20	2m	4	100	6	-	-	-	-	-	-
194	AL1	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	20	3m	0	20	7d	-	-	-	-	-	-
195	AL1	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	20	3m	0	100	6	-	-	-	-	-	-
196	AL1	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	20	3m	4	20	7d	-	-	-	-	-	-
197	AL1	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	20	3m	4	100	6	-	-	-	-	-	-
198	AL1	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	80	3d	0	100	6	-	-	-	-	-	-
199	AL1	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	80	3d	4	20	7d	-	-	-	-	-	-
200	AL1	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	80	3d	4	100	6	-	-	-	-	-	-
201	AL1	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	80	6d	0	20	7d	-	-	-	-	-	-
202	AL1	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	80	6d	0	100	6	-	-	-	-	-	-
203	AL1	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	80	6d	4	20	7d	-	-	-	-	-	-
204	AL1	0 ÷ 315	NM	ND	2	100	80	6d	4	100	6	-	-	-	-	-	-
205	AL4	0 ÷ 315	NM	ND	1	50	100	3d	0	100	6	-	-	-	-	-	-
206	AL4	0 ÷ 315	NM	ND	1	50	100	3d	4	100	6	-	-	-	-	-	-
207	AL4	0 ÷ 315	NM	ND	1	50	100	6d	4	100	6	-	-	-	-	-	-
208	AL4	0 ÷ 315	NM	ND	1	50	100	9d	4	100	6	-	-	-	-	-	-
209	AS6	0 ÷ 315	NM	ND	1	200	100	3d	6	100	6	-	-	-	-	-	-
210	ALK	0 ÷ 56	NM	ND	1	300	80	3d	4	20	7d	-	-	-	-	-	-
211	AL4	0 ÷ 315	NM	ND	1	50	100	3d	4	100	6	-	-	-	-	-	-
212	AS2	0 ÷ 315	NM	ND	1	200	100	3d	6	100	12	-	-	-	-	-	-
213	AS4	0 ÷ 315	NM	ND	1	200	100	9d	6	100	6	-	-	-	-	-	-
214	AS6	0 ÷ 315	NM	ND	1	200	100	6d	8	100	6	-	-	-	-	-	-
215	ALK	0 ÷ 315	NM	D	1	100	100	3d	4	170	12	-	-	-	-	-	-
216	ALK	0 ÷ 315	NM	D	3	100	60	2d	4	100	12	-	-	-	-	-	-
217	ALK	0 ÷ 315	NM	D	2	100	100	3d	4	170	12	-	-	-	-	-	-
218	ALK	0 ÷ 315	NM	D	3	100	100	3d	4	170	12	-	-	-	-	-	-
219	ALK	0 ÷ 315	NM	ND	1	100	60	3d	4	170	12	-	-	-	-	-	-

*) nz - brak zeolitów.

Do badań porównawczych wykorzystano także zeolity:

- 3A (Na-A) produkcji POCH S.A, Gliwice,
- SM-27 produkcji ALSI - PENTA Zeolithe GmbH, Schwandorf, Germany,
- Zeolit Kimura Plants z popiołu lotnego (Phillipsite) produkcji Kimura Chemical Plants Co., Ltd., Amagasaki, Japan.

Własności tych zeolitów zostały przedstawione w tabeli 2-2.

5.1.2 IDENTYFIKACJA I CHARAKTERYSTYKA OTRZYMANYCH ZEOLITÓW

Otrzymane na drodze obróbki hydrotermicznej próbki materiału zeolitycznego poddawane były badaniom identyfikacyjnym XRD, analizom SEM, badaniom BET, oraz analizie granulometrycznej.

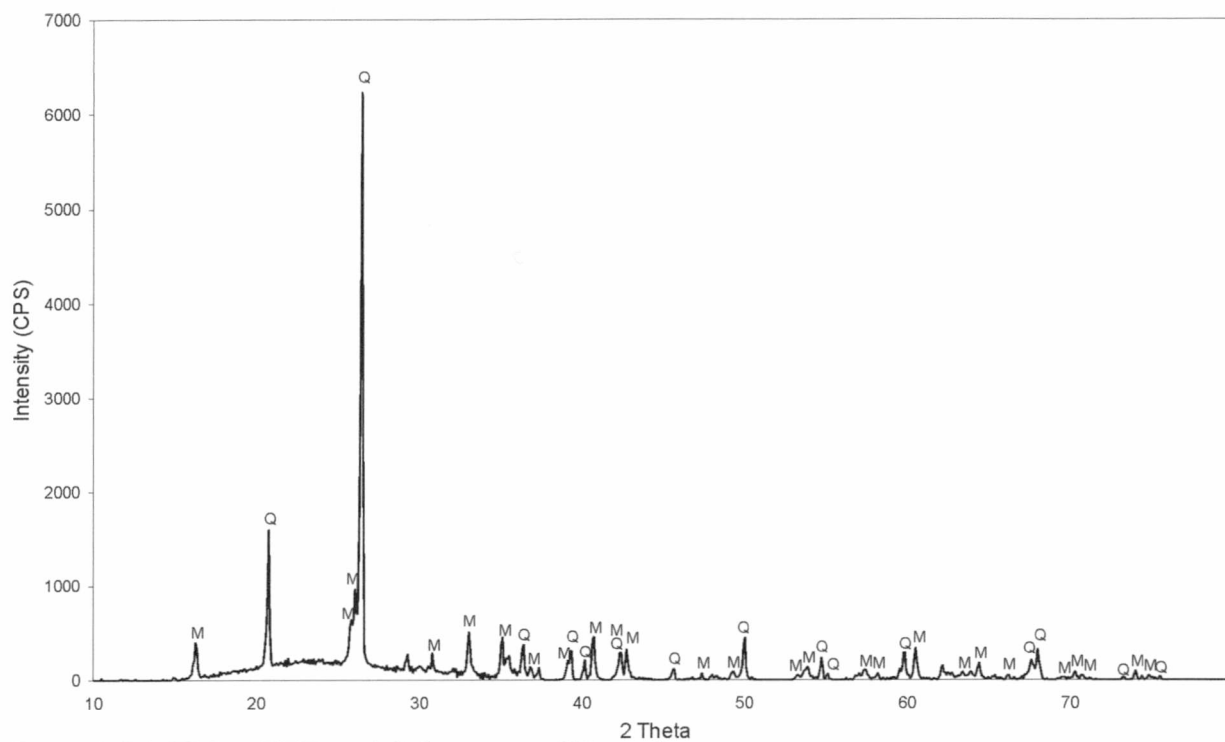
Badania dyfrakcji rentgenograficznej popiołów lotnych użytych do syntez wykazały głównie obecność kwarcu JCPDS 46-1045 i mulitu JCPDS 15-0776. Po przebadaniu próbek zeolitów powstałych przy różnych warunkach prowadzenia procesu zaobserwowano obecność siedmiu różnych faz zeolitycznych, które występowały bądź pojedynczo, bądź w grupach po kilka faz jednocześnie (tab. 5-2).

Tabela 5-2. Grupy faz zeolitycznych zidentyfikowanych w otrzymanych próbkach materiału zeolitycznego

Oznaczenie grupy	Główna faza* zeolityczna	Numer karty JCPDS	2 faza zeolityczna	Numer karty JCPDS	3 faza zeolityczna	Numer karty JCPDS
I	Na-X	38-0237	-	-	-	-
II	Na-P	44-0052	Na-P1	39-0219	-	-
III	Na-P	44-0052	Na-P1	39-0219	Linde-B1	38-0327
IV	Na-P1	39-0219	Na-P	44-0052	Linde-B1	38-0327
V	Na-P1	39-0219	Linde-B1	38-0327	-	-
VI	Linde-B1	38-0327	Na-P1	39-0219	-	-
VII	Hydroksy-Sodalit	31-1271	Na-P	44-0052	Na-P1	39-0219
VIII	Hydroksy-Sodalit	31-1271	-	42-0216	-	-
IX	Hydroksy-Sodalit	31-1271	-	38-0021	-	-

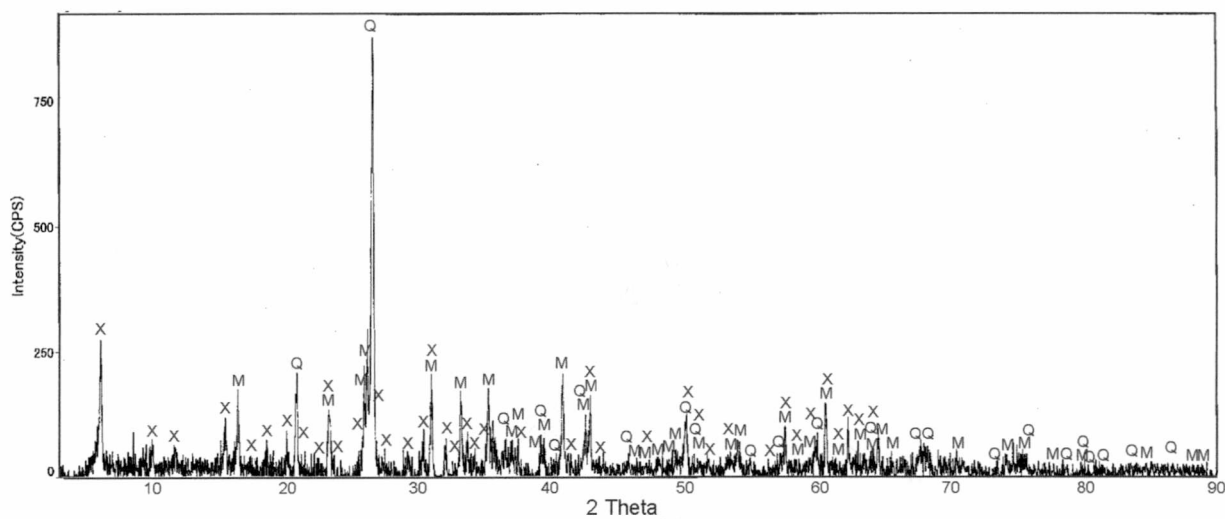
*) Fazy ponumerowane są od najbardziej do najmniej intensywnej. Kreska oznacza brak nazwy/numeru.

Intensywność pików kwarcu i mulitu w otrzymanych próbkach materiałów zeolitycznych wyraźnie zmalała, co wskazuje na ich udział w reakcji krystalizacji zeolitów. Identyfikację pików przeprowadzano przy pomocy oprogramowania „XRD Software JADE Analyses”. Przykładowe wykresy dla popiołu lotnego oraz dla próbek materiału zeolitycznego z każdej ze zidentyfikowanych grup faz zeolitycznych (tab. 5-2) przedstawione są na rysunkach 5-1 ÷ 5-10.



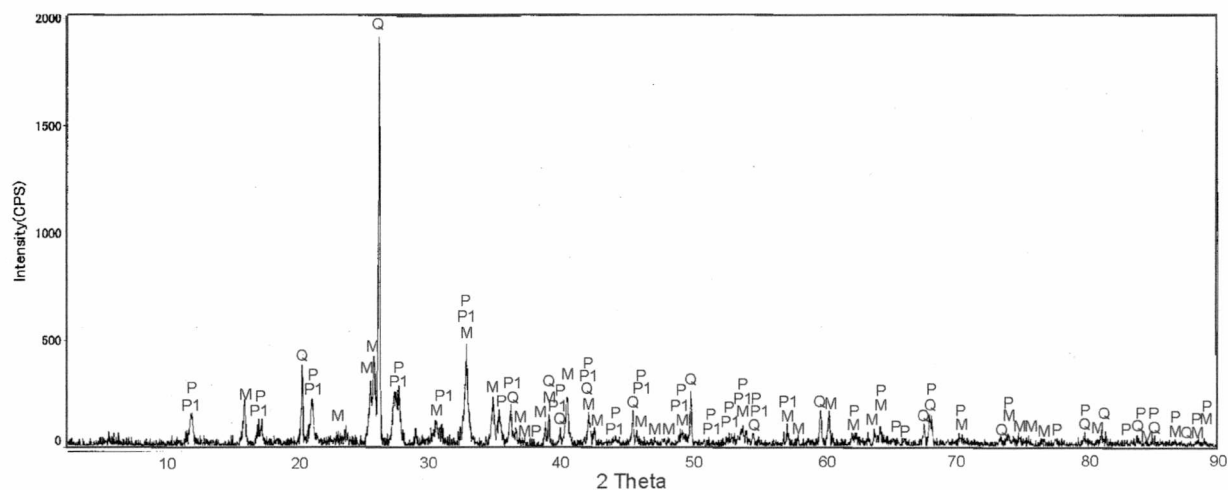
Rysunek 5-1. Wykres XRD popiołu lotnego - próbka nr 1.

Q - kwarc, M - mullit. Numeracja próbek wg tab. 5-1.

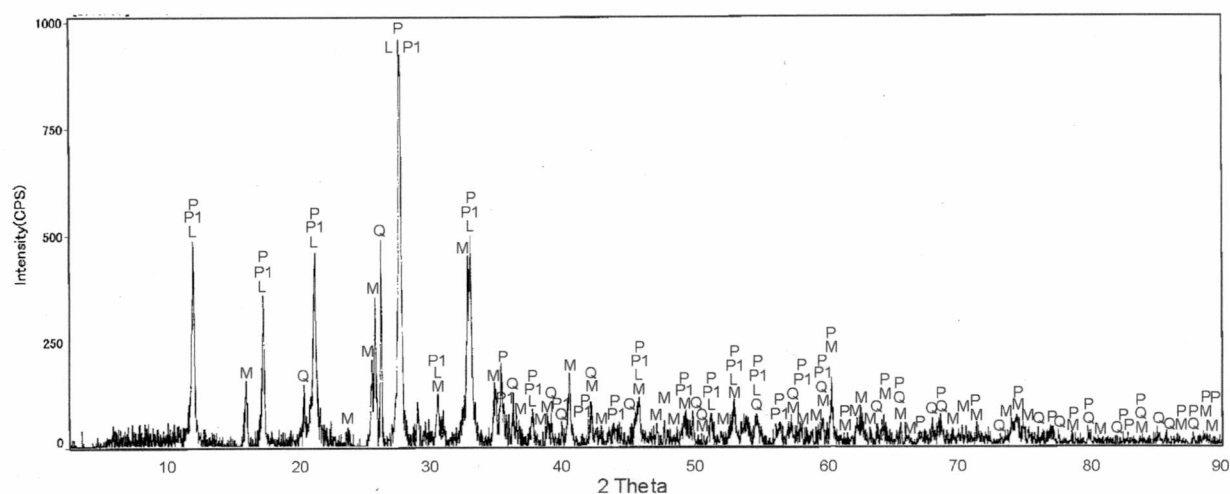


Rysunek 5-2. Wykres XRD zeolitu z grupy I - próbka nr 34.

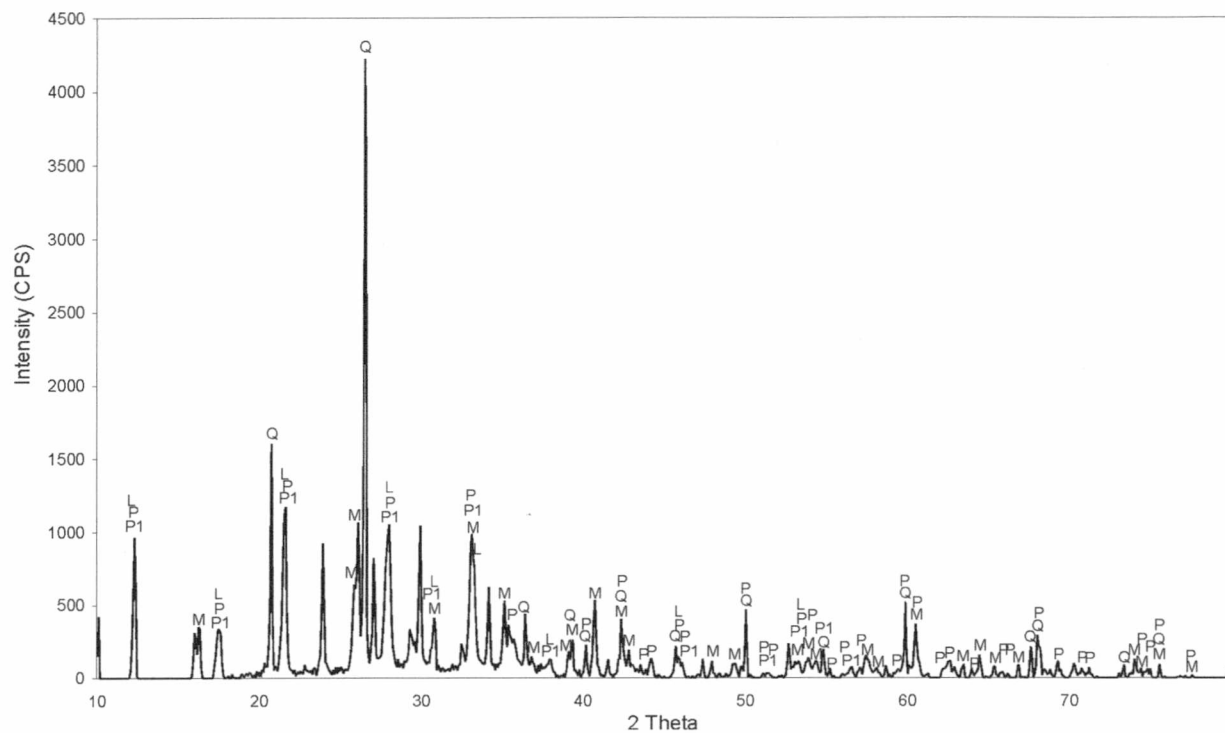
X - Na-X, Q - kwarc, M - mullit. Oznaczenie grupy wg tab. 5-2. Numeracja próbek wg tab. 5-1.



Rysunek 5-3. Wykres XRD zeolitów z grupy II - próbka nr 170.
P - Na-P, P1 - Na-P1, Q - kwarc, M - mullit. Oznaczenie grupy wg tab. 5-2. Numeracja próbek wg tab. 5-1.

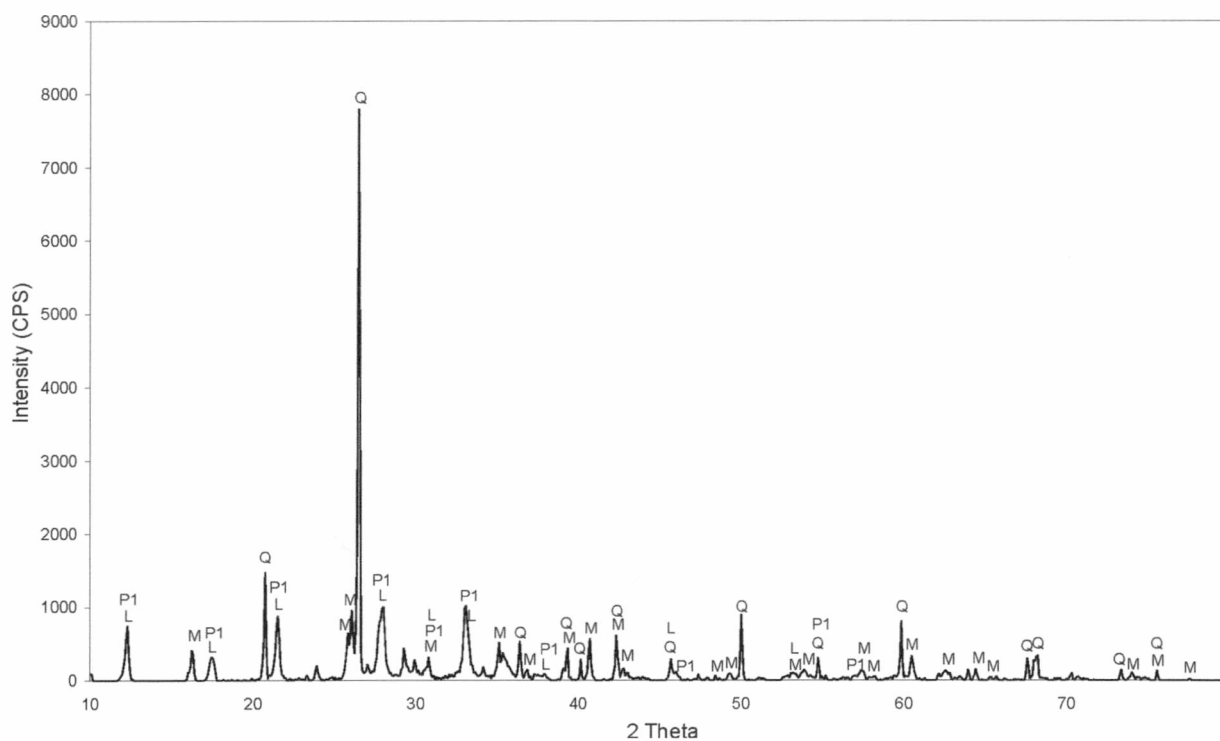


Rysunek 5-4. Wykres XRD zeolitów z grupy III - próbka nr 148.
P - Na-P, P1 - Na-P1, L - Linde-B1, Q - kwarc, M - mullit. Oznaczenie grupy wg tab. 5-2. Numeracja próbek wg tab. 5-1.



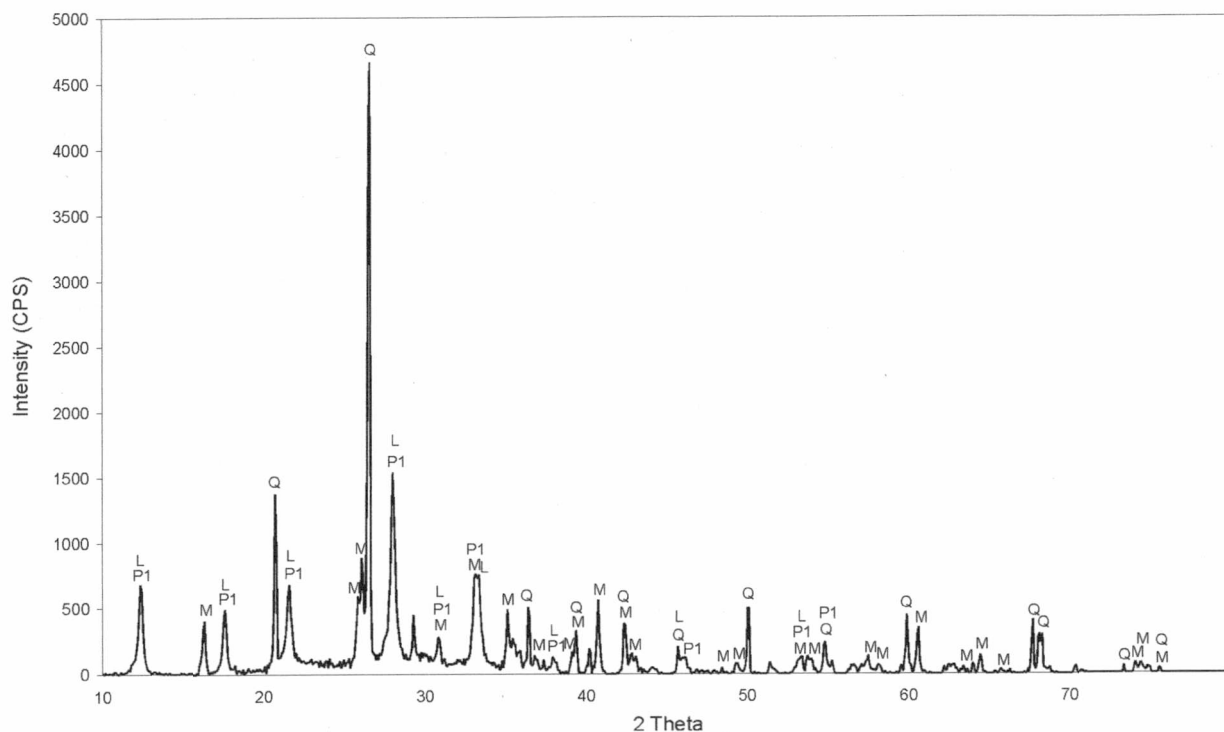
Rysunek 5-5. Wykres XRD zeolitów z grupy IV - próbka nr 97.

P1 - Na-P1, P - Na-P, L - Linde-B1, Q - kwarc, M - mullit. Oznaczenie grupy wg tab. 5-2. Numeracja próbek wg tab. 5-1.



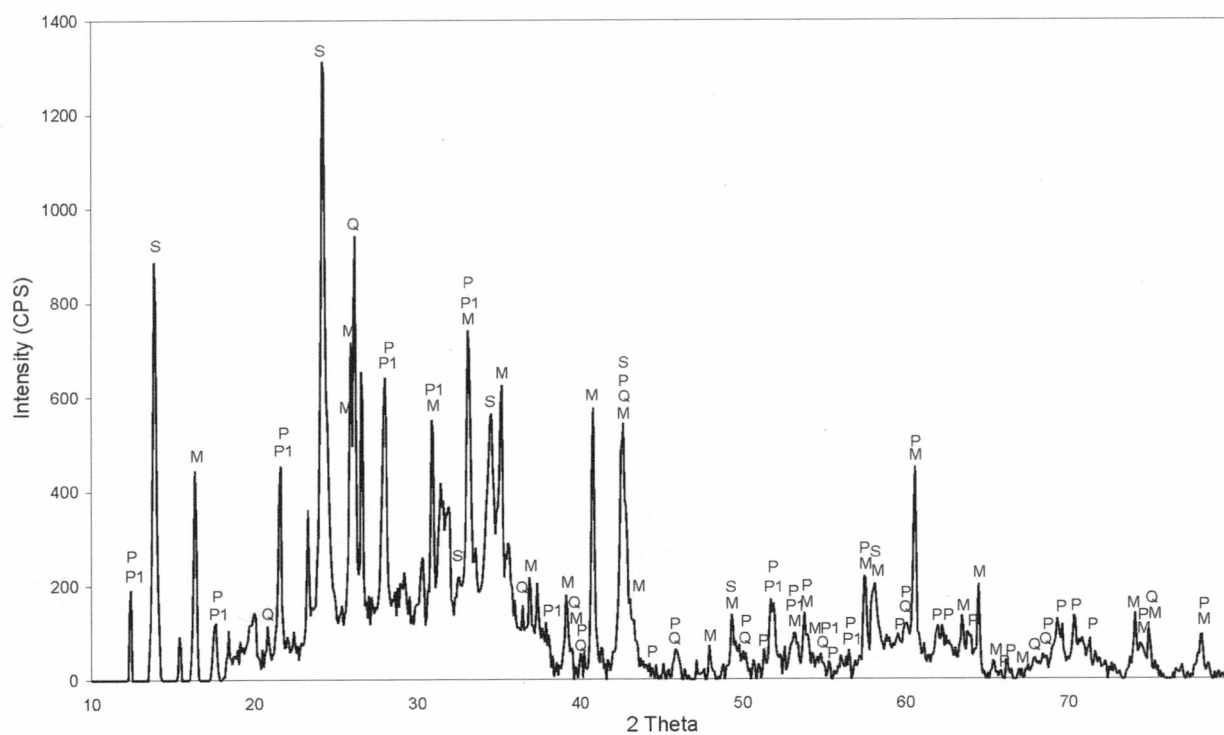
Rysunek 5-6. Wykres XRD zeolitów z grupy V - próbka nr 52.

P1 - Na-P1, L - Linde-B1, Q - kwarc, M - mullit. Oznaczenie grupy wg tab. 5-2. Numeracja próbek wg tab. 5-1.



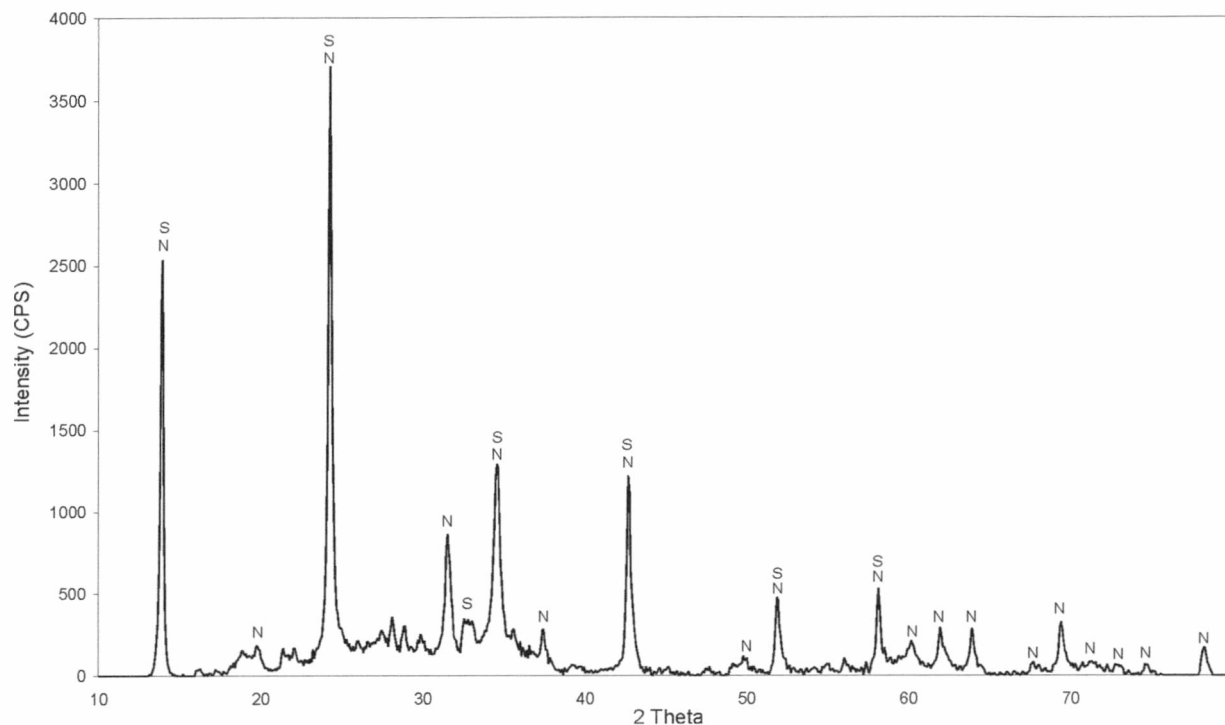
Rysunek 5-7. Wykres XRD zeolitów z grupy VI - próbka nr 86.

L - Linde-B1, P1 - Na-P1, Q - kwarc, M - mullit. Oznaczenie grupy wg tab. 5-2. Numeracja próbek wg tab. 5-1.



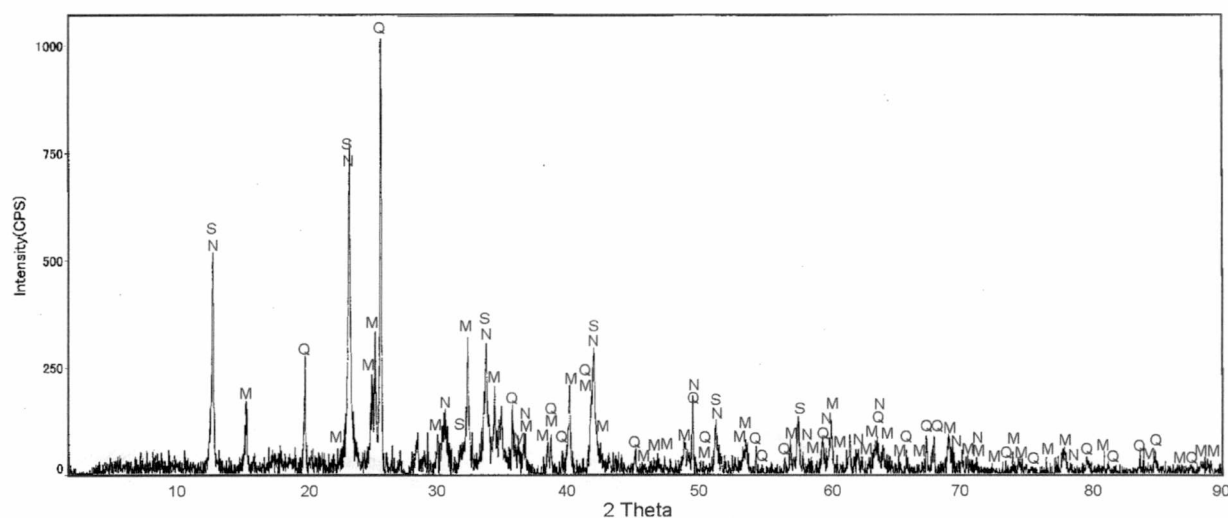
Rysunek 5-8. Wykres XRD zeolitów z grupy VII - próbka nr 23.

S - Hydroksy-Sodalit, P - Na-P, P1 - Na-P1, Q - kwarc, M - mullit. Oznaczenie grupy wg tab. 5-2. Numeracja próbek wg tab. 5-1.



Rysunek 5-9. Wykres XRD zeolitów z grupy VIII - próbka nr 26.

S - Hydroksy-Sodalit, N - JCPDS 42-0216, Q - kwarc, M - mullit. Oznaczenie grupy wg tab. 5-2. Numeracja próbek wg tab. 5-1.



Rysunek 5-10. Wykres XRD zeolitów z grupy IX - próbka nr 172.

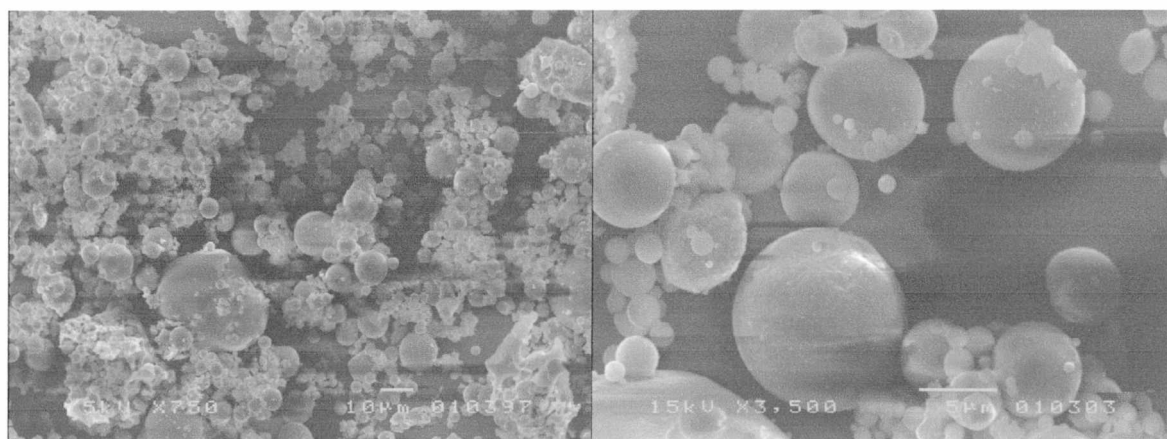
S - Hydroksy-Sodalit, N - JCPDS 38-0021, Q - kwarc, M - mullit. Oznaczenie grupy wg tab. 5-2. Numeracja próbek wg tab. 5-1.

Dyskusja zależności pomiędzy warunkami prowadzenia procesów syntezy a rodzajem faz zeolitycznych w otrzymanym materiale została przedstawiona w rozdziale 5.1.3.

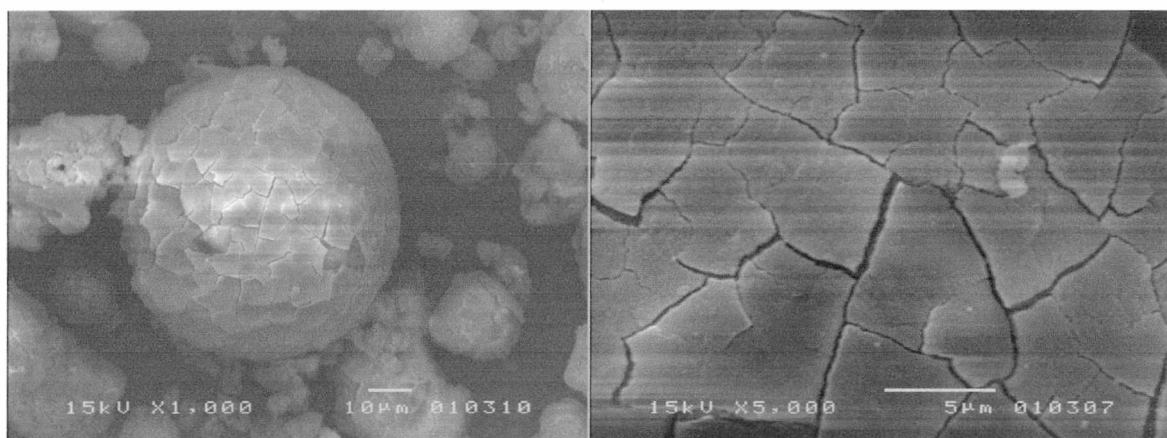
Dane dotyczące identyfikacji poszczególnych próbek przedstawione zostały w tabeli zbiorczej 5-1.

Wykonanie serii zdjęć próbek materiału zeolitycznego w różnych powiększeniach za pomocą SEM pozwoliło na obserwację i analizę kolejnych etapów rozpuszczania fazy amorficznej popiołu lotnego oraz wzrostu kryształów zeolitów. Na rysunku 5-11 przedstawione zostały zdjęcia SEM popiołu lotnego popiołu lotnego AL2. Widoczne są

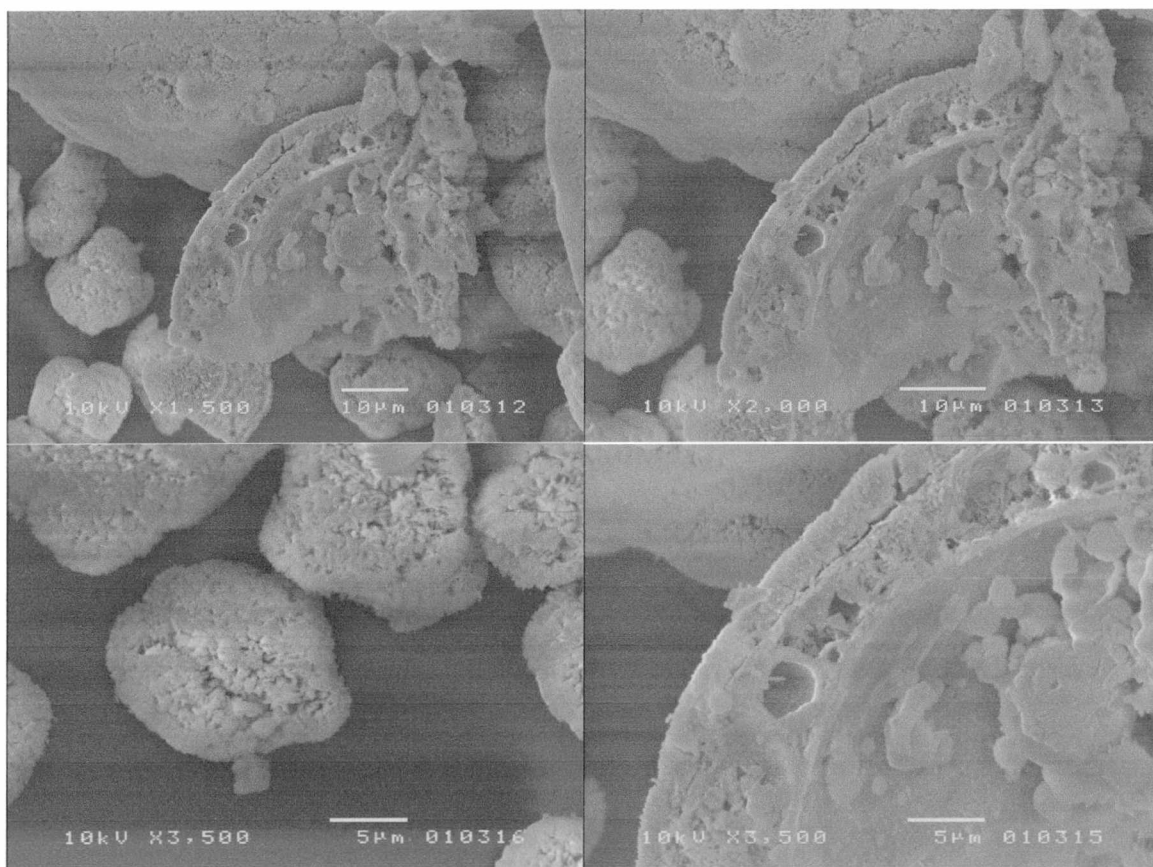
typowe dla popiołów lotnych cząstki sferoidalne, głównie składające się z kwarcu i mullitu (rys. 5-1). Na rysunku 5-12 wyraźnie widoczne jest pękanie powierzchni cząstek popiołu lotnego - początek rozpuszczania fazy amorficznej - pierwszy etap tworzenia się faz zeolitycznych z popiołu lotnego. Przedstawiona na zdjęciu próbka nr 145 podlegała procesowi obróbki hydrotermicznej w temperaturze 60°C przez 3 dni i przy koncentracji roztworu NaOH 1 mol dm⁻³ nie nastąpiła tu jeszcze krystalizacja faz zeolitycznych. Na rysunku 5-13 widoczna jest pęknięta sfera cząstki popiołu lotnego, na której widoczne są drobne kryształki zeolitów Na-P, Na-P1 i Linde-B1. Proces obróbki hydrotermicznej przebiegał w tym przypadku w temperaturze 80°C przez 6 dni, przy stężeniu popiołu lotnego 50 g dm⁻³ roztworu 1 mol dm⁻³ NaOH, z zastosowaniem frakcji 71 ÷ 100 µm popiołu lotnego. Również w przypadku próbek nr 65 i 144, które powstała w zbliżonych warunkach, możemy wyraźnie zaobserwować powstałe kryształy zeolitów Na-P, Na-P1 i Linde-B1 (rys. 5-42 i 5-43). Na rysunku 5-16 widoczne są wyraźnie uformowane fazy zeolityczne Hydroksy-Sodalit oraz nienazwanego zeolitu JCPDS 38-0021 (rys. 5-9).



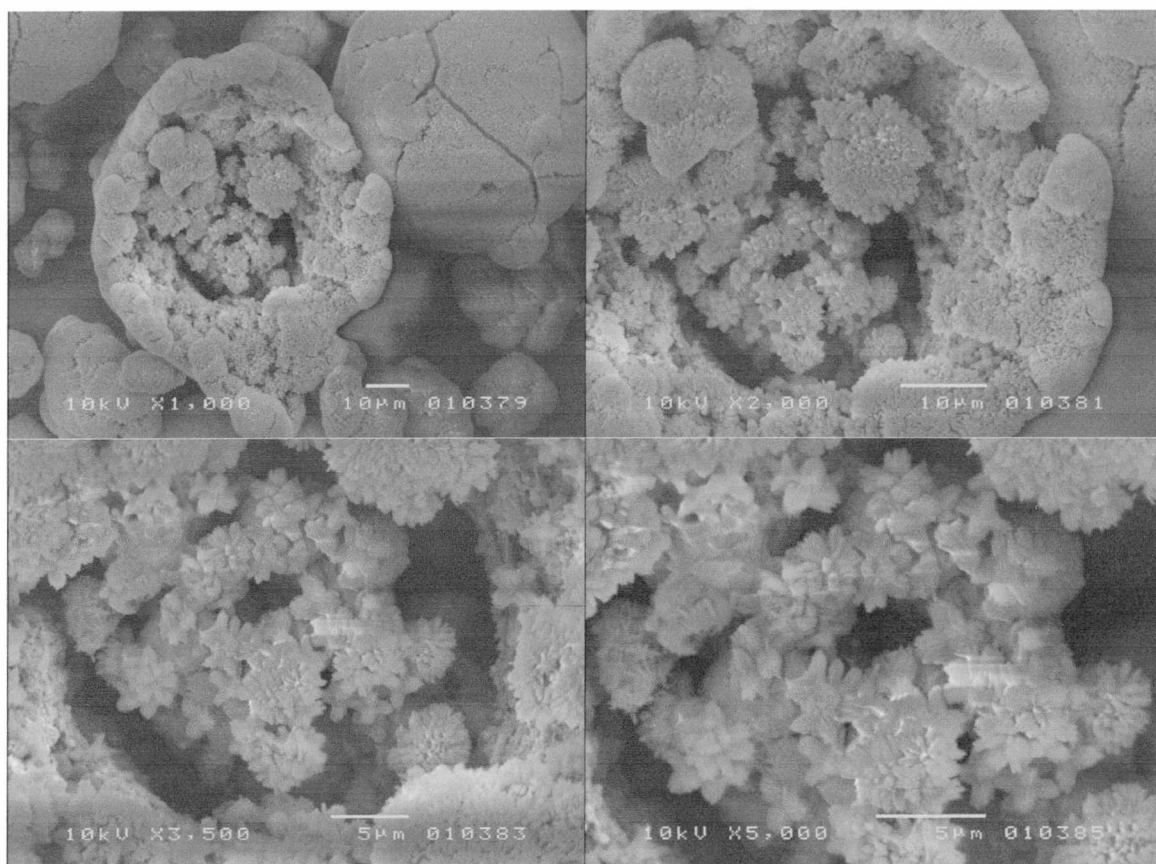
Rysunek 5-11. Zdjęcia SEM próbki nr 3.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.



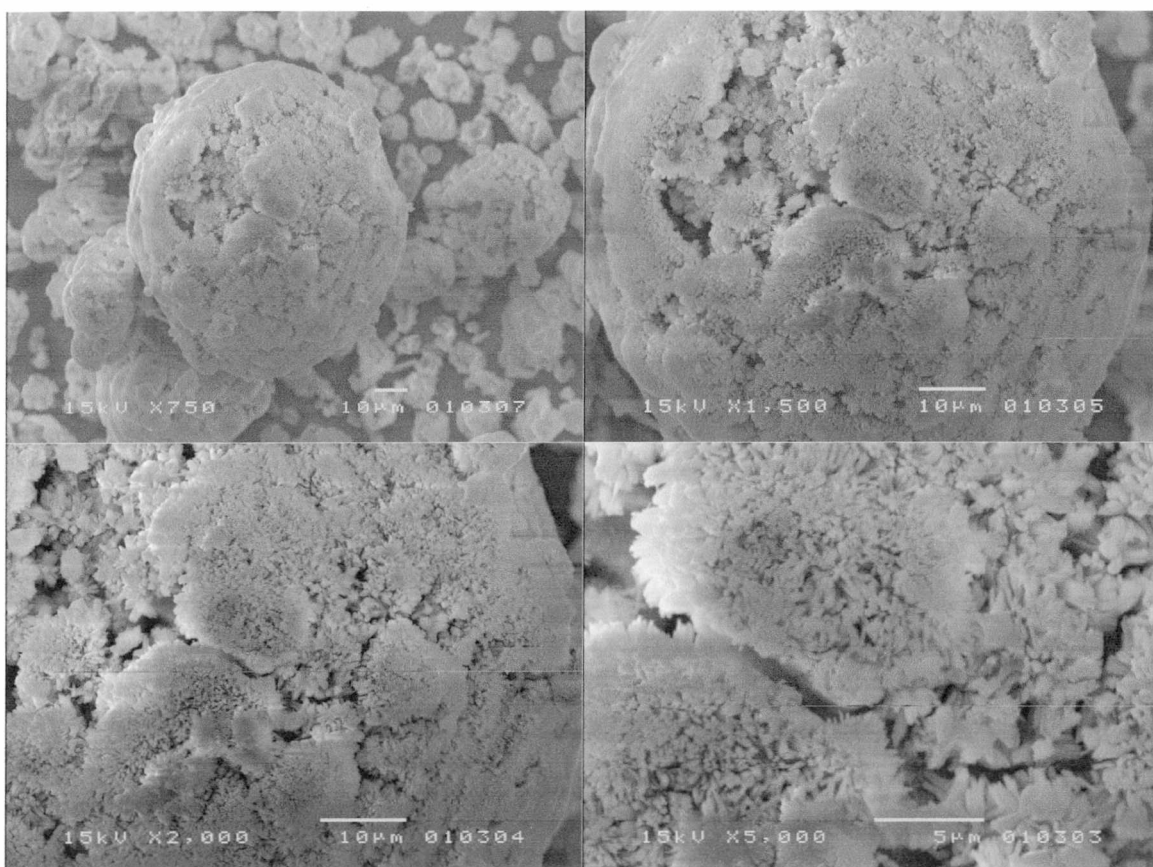
Rysunek 5-12. Zdjęcia SEM próbki nr 145.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.



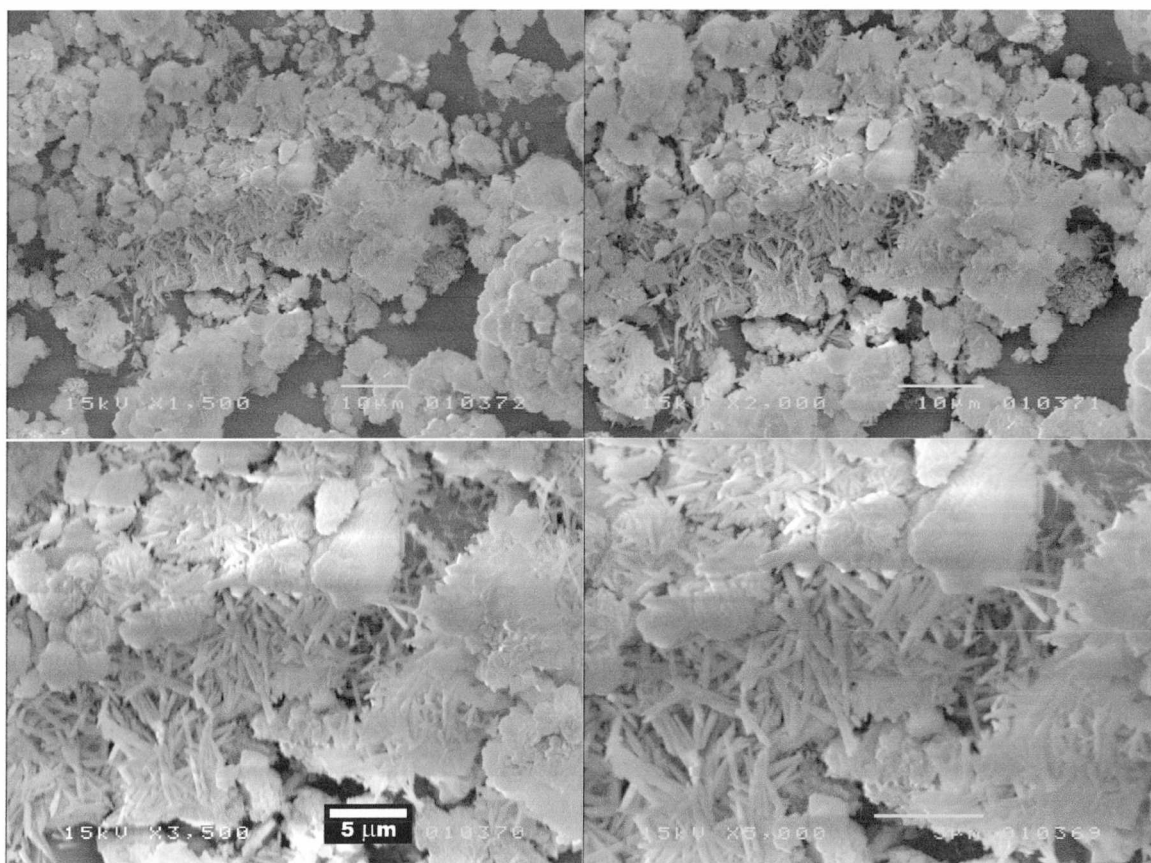
**Rysunek 5-13. Zdjęcia SEM próbki nr 71.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.**



**Rysunek 5-14. Zdjęcia SEM próbki nr 65.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.**



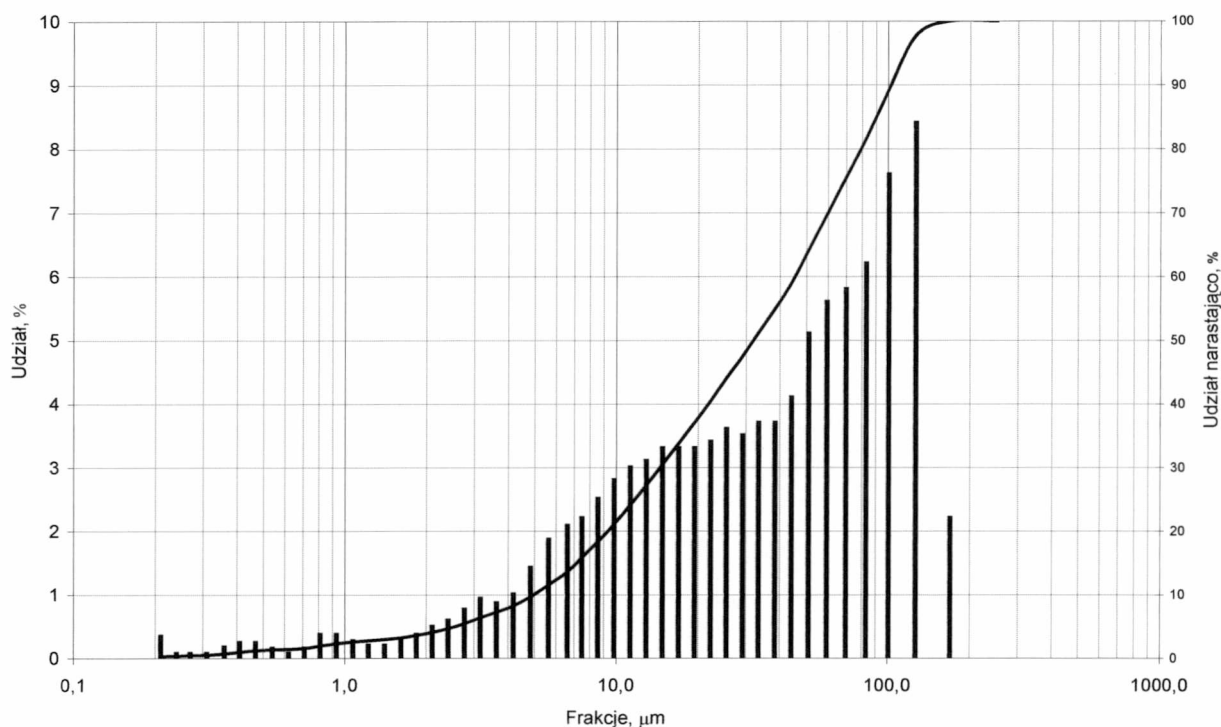
Rysunek 5-15. Zdjęcia SEM próbki nr 144.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.



Rysunek 5-16. Zdjęcia SEM próbki nr 127.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.

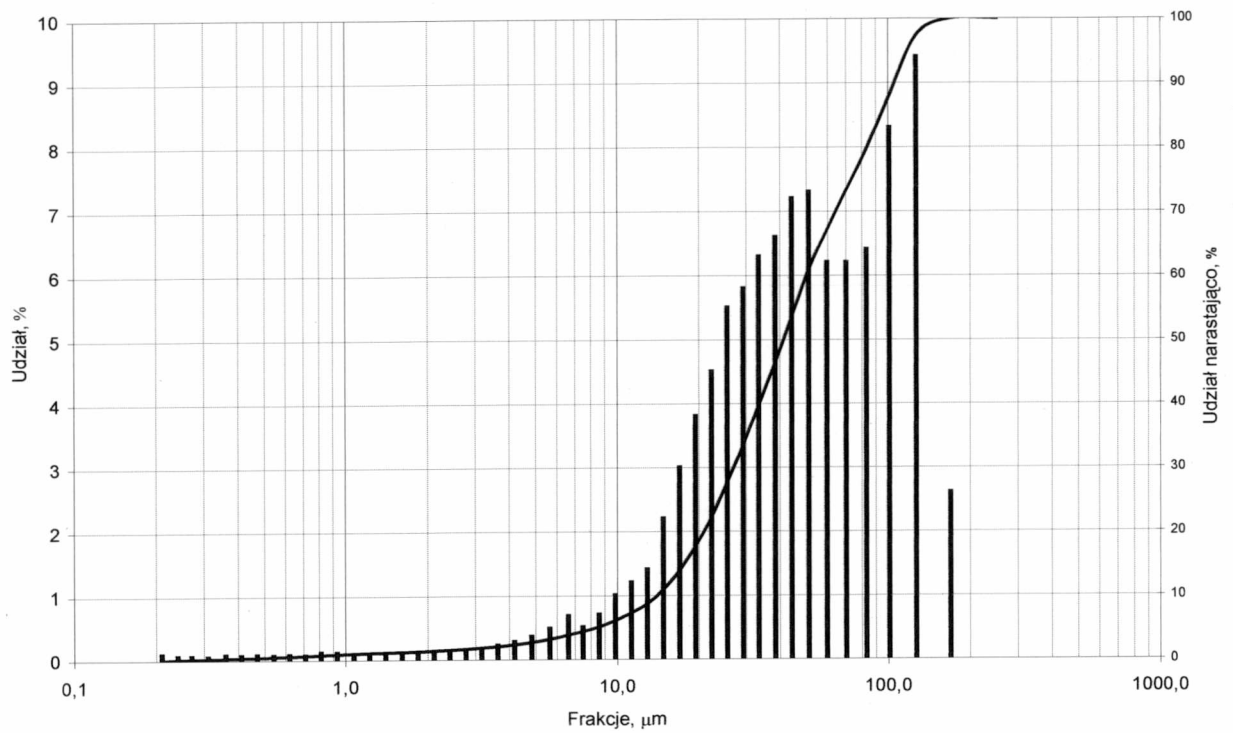
Ze względu na konieczność stosowania przy monitoringu ciągłym procesu krystalizacji wysoce wyspecjalizowanego sprzętu dedykowanego, w niniejszej pracy analiza ilościowa oparta została na danych literaturowych z metod pośrednich dotyczących poszczególnych typów zeolitów.

Na rysunkach 5-17 ÷ 5-20 przedstawione zostały wyniki analiz granulometrycznych popiołu lotnego oraz wybranych próbek otrzymanego materiału zeolitycznego.

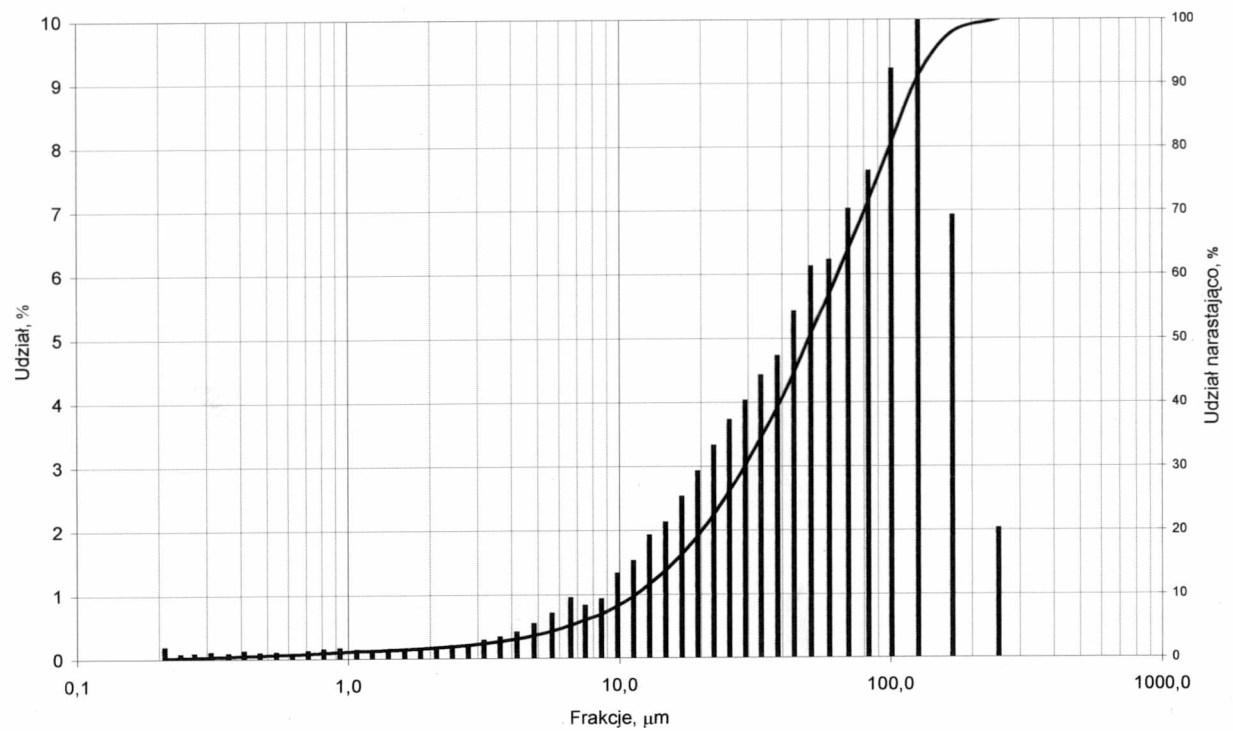


Rysunek 5-17. Rozkład ziarnowy popiołu lotnego ALK.
Symbol popiołu wg tab. 4-1.

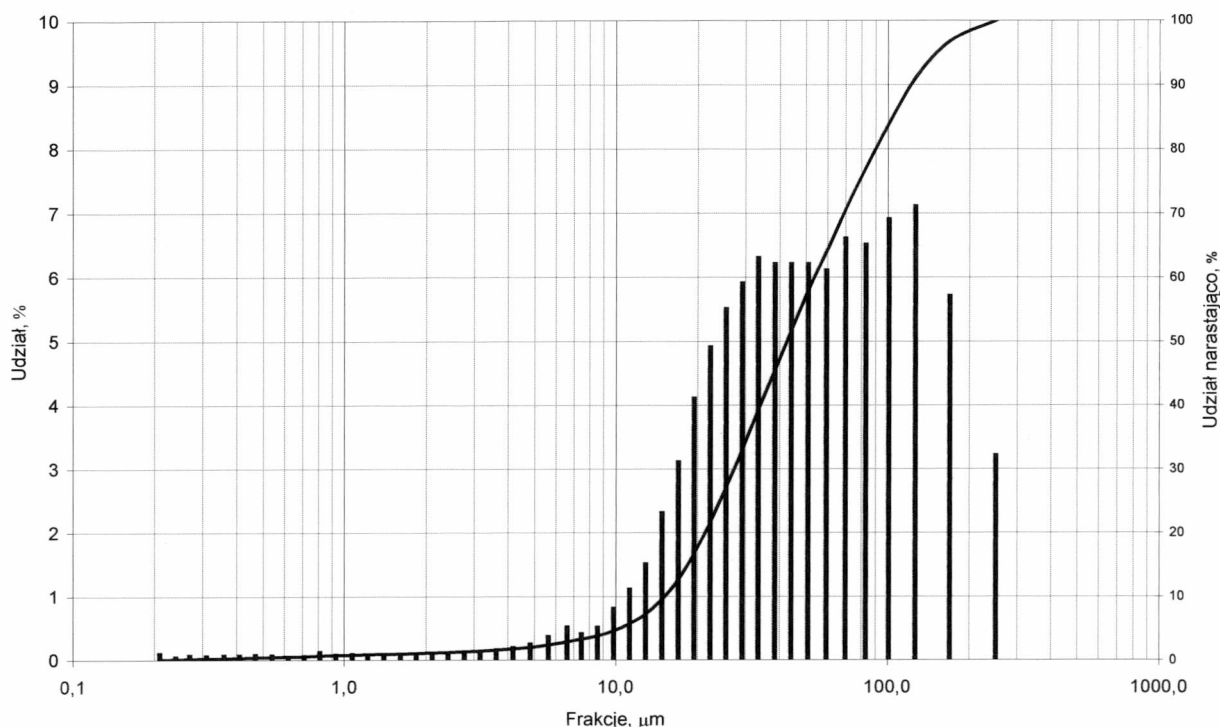
Przeprowadzone analizy granulometryczne pozwoliły na stwierdzenie, że w pierwszej fazie procesu syntezy udział frakcji w przedziale od 0 do 14 μm znacznie się zmniejsza - wtedy właśnie następuje rozpuszczanie fazy amorficznej popiołu lotnego. Porównanie wykresu dla popiołu lotnego i dla otrzymanego materiału zeolitycznego pozwala ponadto zauważyć, że krystalizacja faz zeolitycznych następowała w znacznym stopniu na powierzchni cząstek z przedziału od 20 do 50 μm . W tym właśnie zakresie średnic stwierdzono największy wzrost udziałów frakcji materiału zeolitycznego. Widoczne jest to na zamieszczonych rysunkach 5-17 i 5-18 oraz 5-19 i 5-20. Zależność ta miała miejsce we wszystkich otrzymanych próbkach materiału zeolitycznego.



Rysunek 5-18. Rozkład ziarnowy materiału zeolitycznego - próbka nr 127.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.



Rysunek 5-19. Rozkład ziarnowy popiołu lotnego ALK D.
Symbol popiołu wg tab. 4-1. Popiół dopalany w temperaturze 1100°C przez 6 h.



Rysunek 5-20. Rozkład ziarnowy materiału zeolitycznego - próbka nr 144.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.

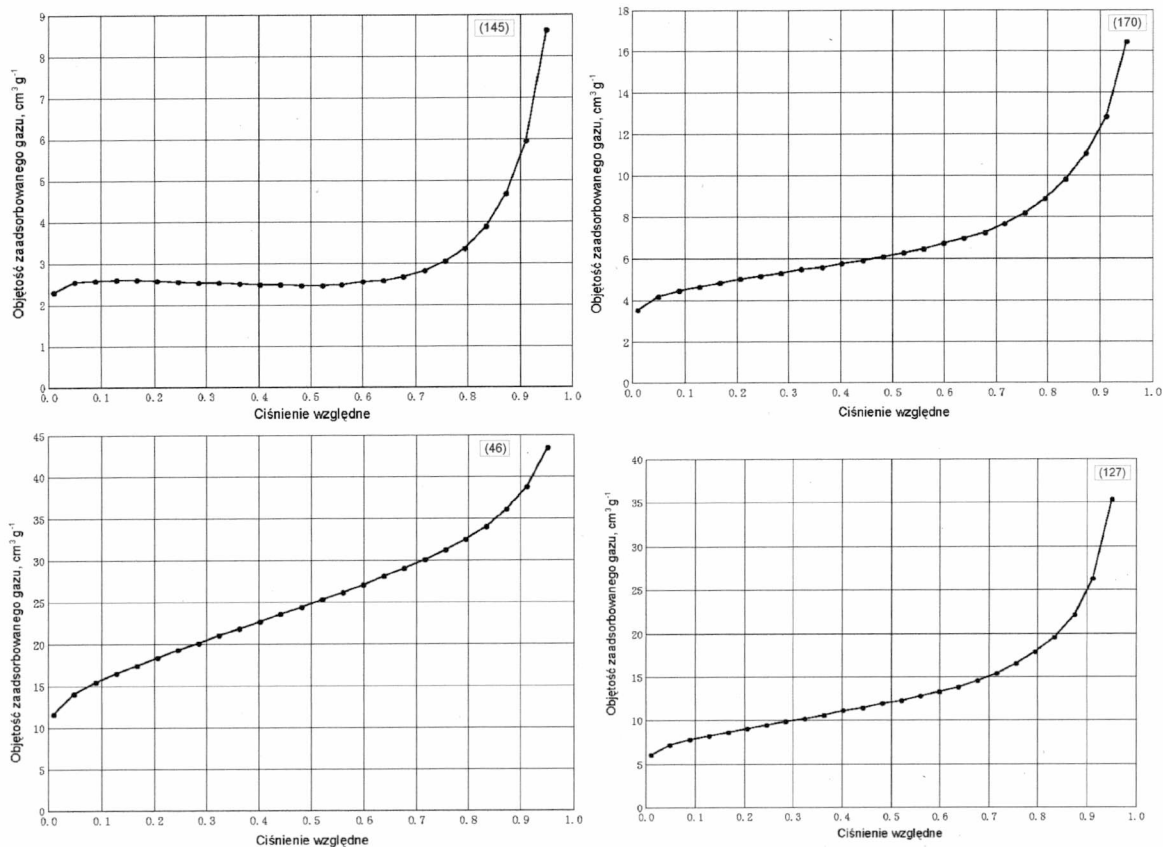
Analiza BET otrzymanych próbek przeprowadzona została przy zastosowaniu par azotu (-195°C). Wyznaczone zostały izotermy adsorpcji, powierzchnia właściwa próbek, objętość i powierzchnia właściwa mikroporów, rozkład średnic mikro i mezoporów oraz objętość adsorbowanego gazu. Przykładowe wyniki adsorpcji BET dla czterech próbek przedstawione są na rysunkach 5-21 ÷ 5-31.

Oznaczone wartości powierzchni właściwej próbek i maksymalnej objętości mikro i mezoporów (dla próbek z rysunków 5-21 ÷ 5-31) zostały zamieszczone w tabeli 5-3. Pozostałe dane dotyczące analiz BET poszczególnych próbek przedstawione zostały w tabeli zbiorczej 5-1.

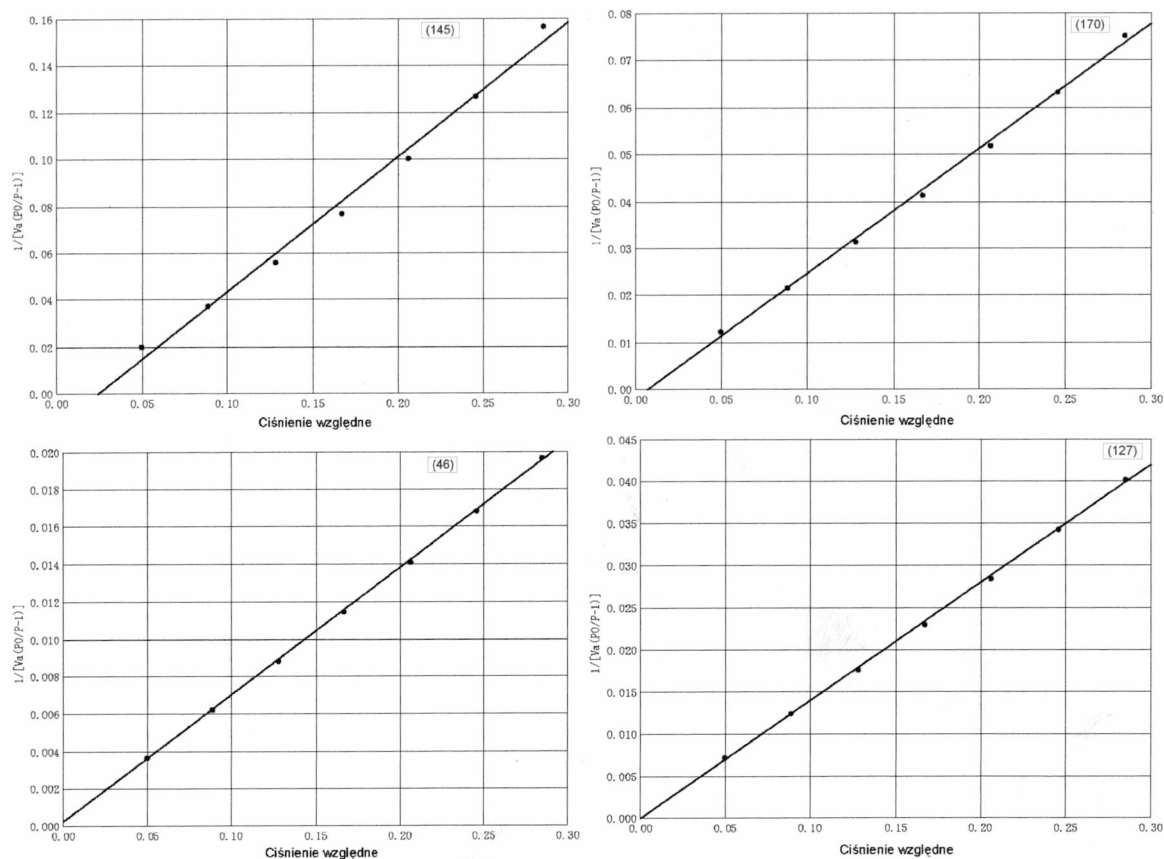
Tabela 5-3. Powierzchnia właściwa i maksymalna objętość mikro i mezoporów dla próbek nr 46, 127, 145 i 170

Numer próbki*	145	170	46	127
Powierzchnia właściwa, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	7,76	16,5	63,9	31,1
Max. objętość mikro i mezoporów, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	8,63	16,5	43,5	35,3

*) Numeracja próbek wg tab. 5-1.

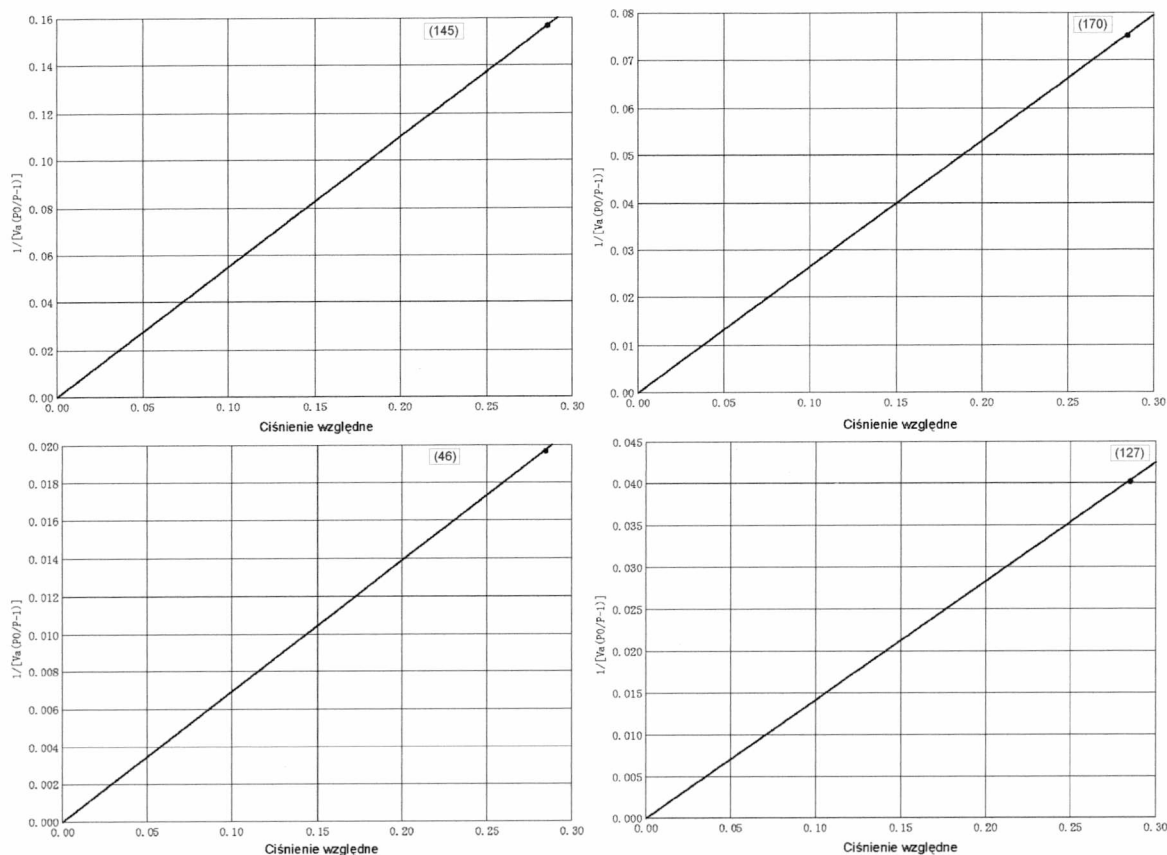


Rysunek 5-21. Izotermy adsorpcji BET dla próbek nr 46, 127, 145 i 170.

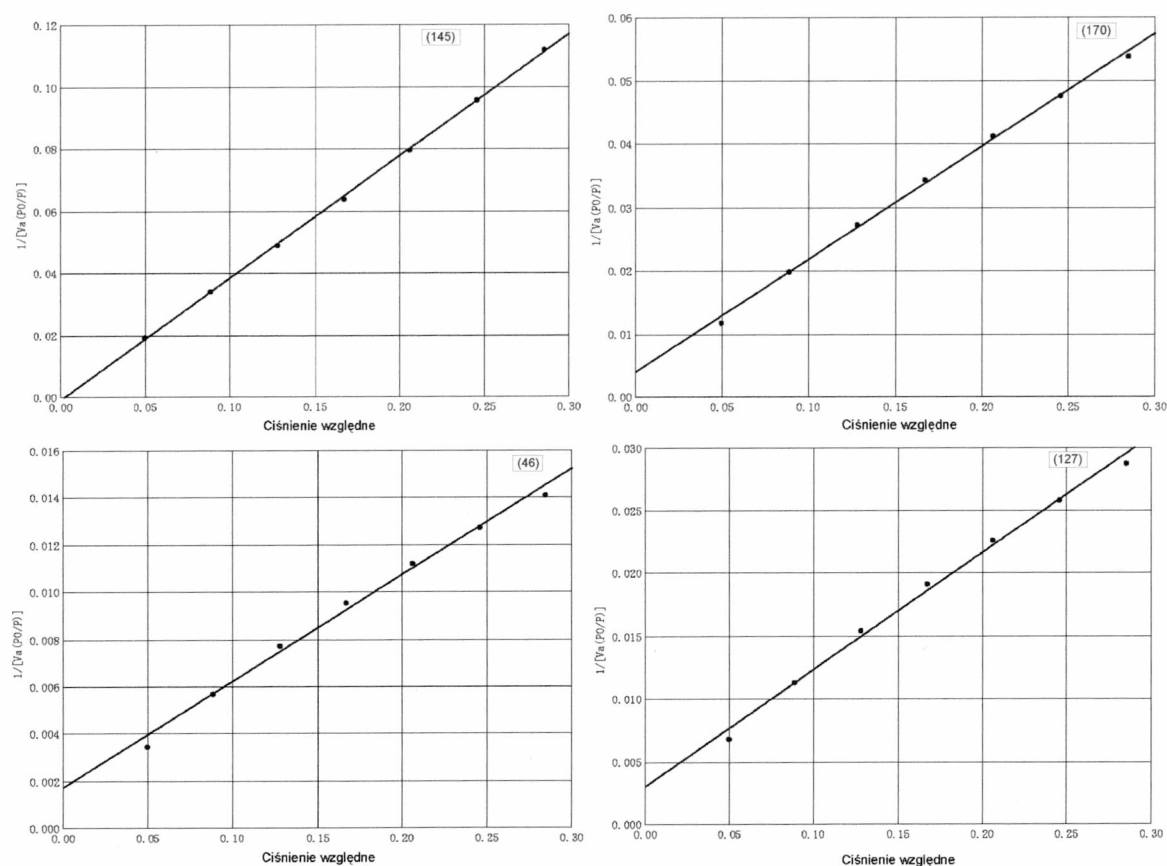


Rysunek 5-22. Wykresy BET dla próbek nr 46, 127, 145 i 170.

Próbka nr 145 - brak zeolitów, 170 - Na-P, Na-P1, 46 - Na-P, Na-P1, Linde-B1, 127 - H-S, JCPDS 38-0021.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.

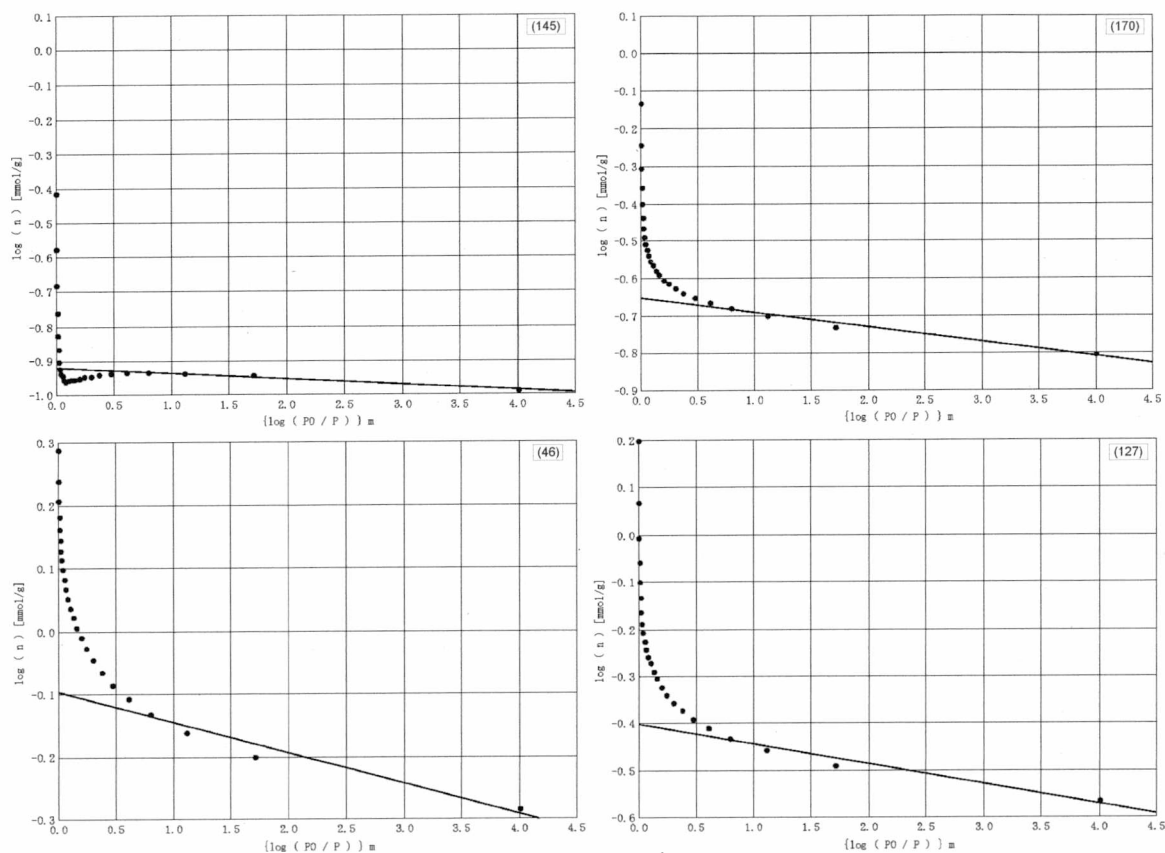


Rysunek 5-23. Wykresy BET (metoda jednego punktu) dla próbek nr 46, 127, 145 i 170.

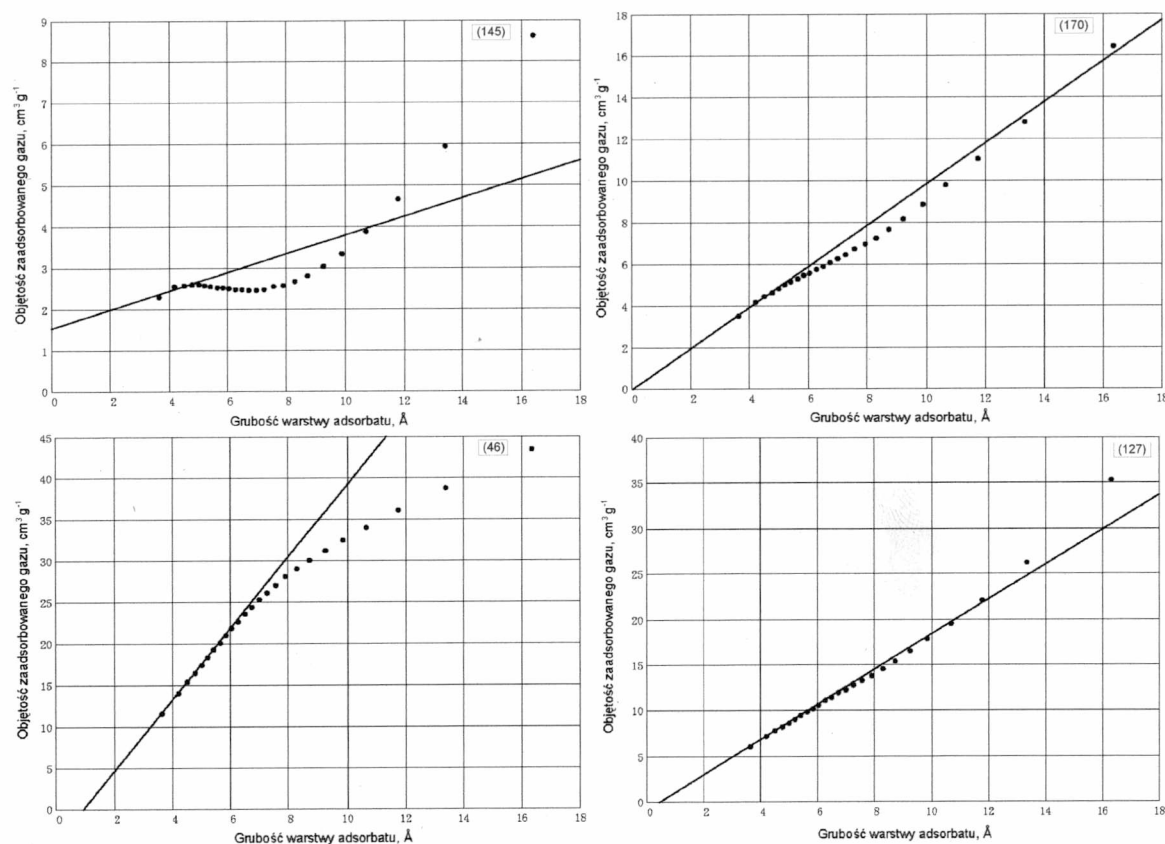


Rysunek 5-24. Wykresy Langmuira dla próbek nr 46, 127, 145 i 170.

Próbka nr 145 - brak zeolitów, 170 - Na-P, Na-P1, 46 - Na-P, Na-P1, Linde-B1, 127 - H-S, JCPDS 38-0021. Numeracja próbek wg tab. 5-1.

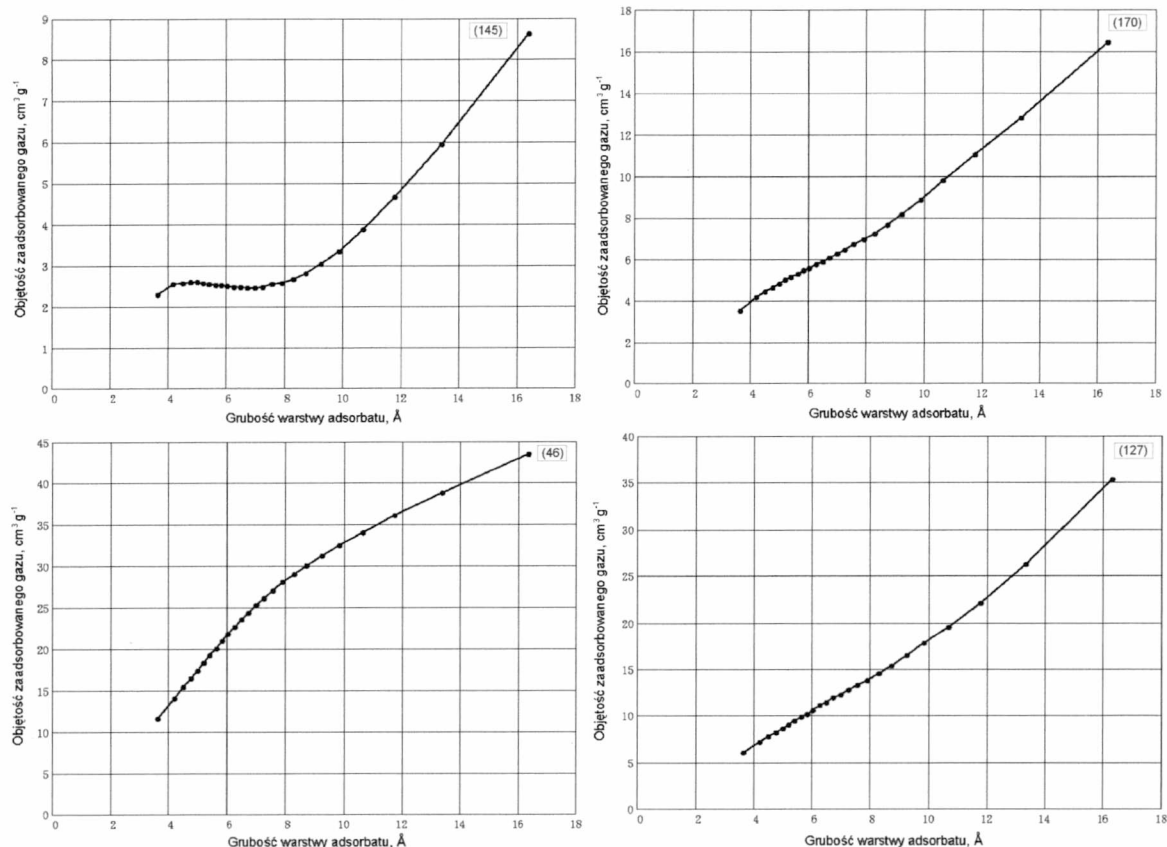


Rysunek 5-25. Wykresy Dubinina dla próbek nr 46, 127, 145 i 170.

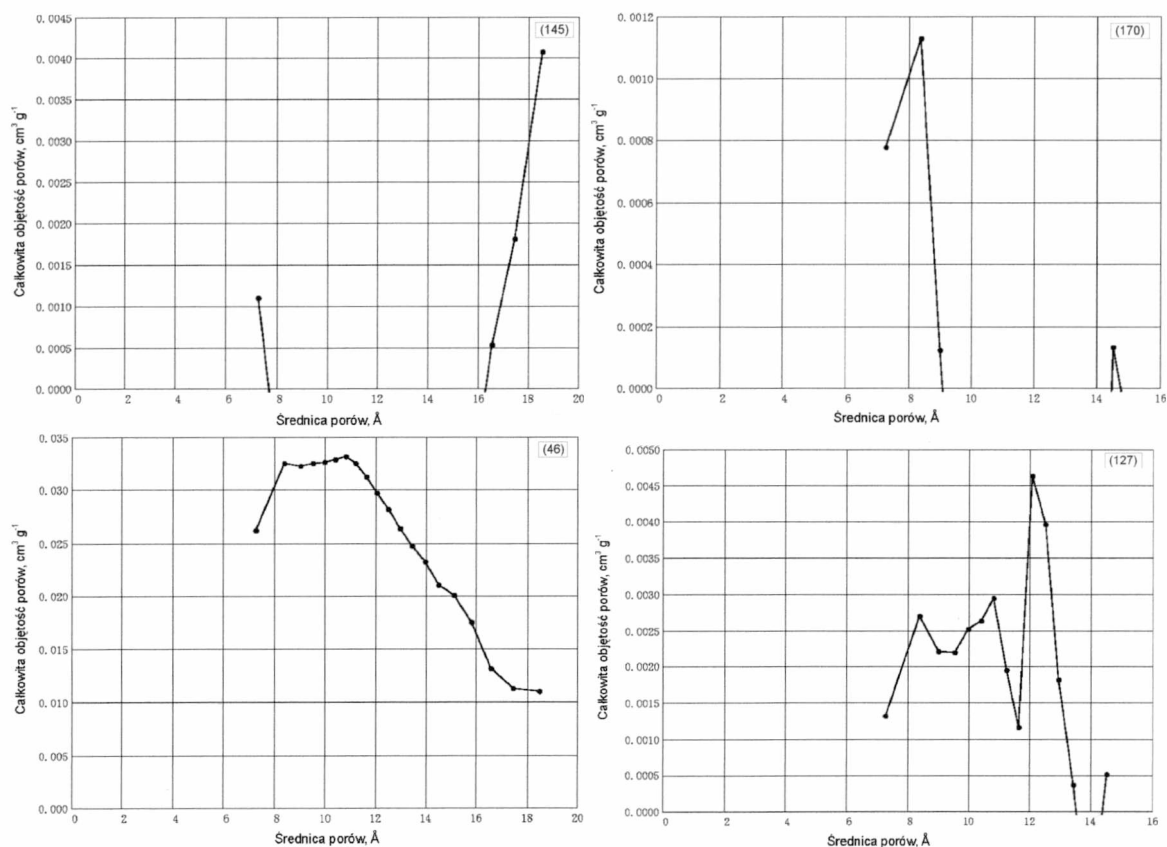


Rysunek 5-26. Wykresy t dla próbek nr 46, 127, 145 i 170.

Próbka nr 145 - brak zeolitów, 170 - Na-P, Na-P1, 46 - Na-P, Na-P1, Linde-B1, 127 - H-S, JCPDS 38-0021.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.

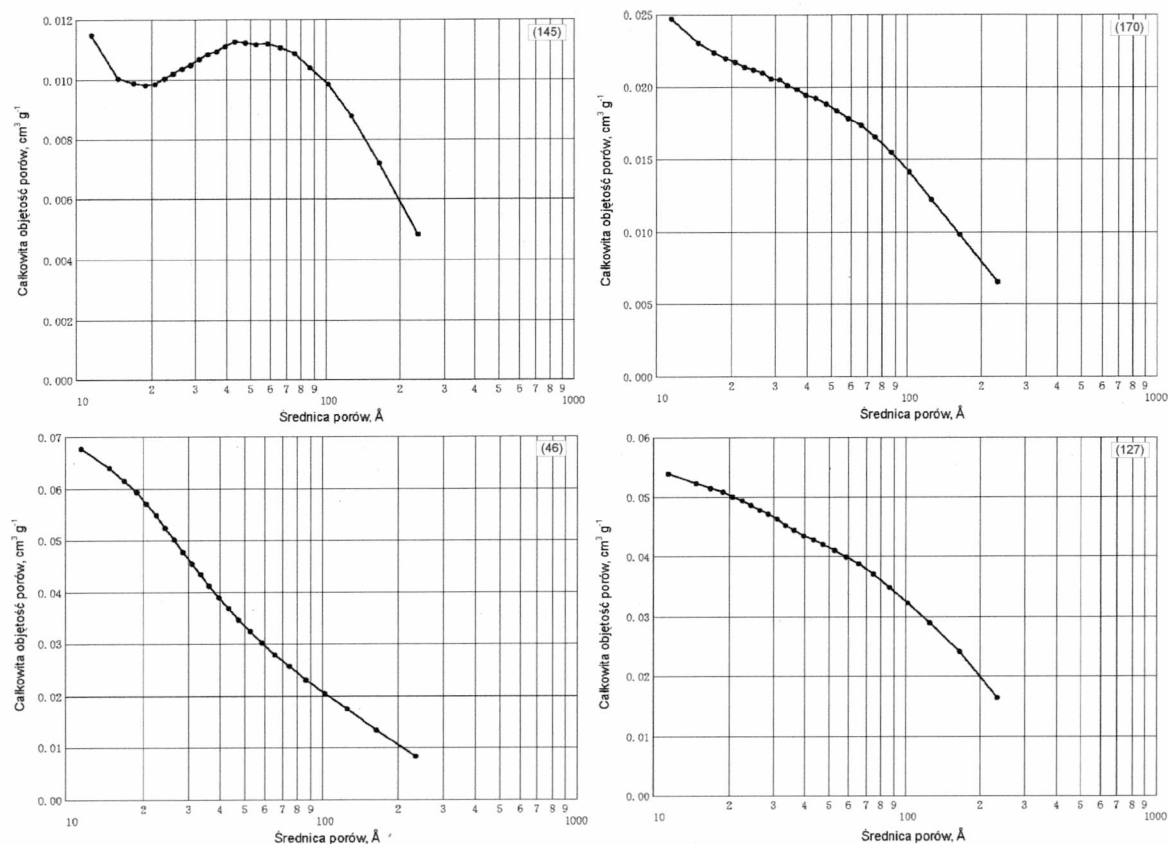


Rysunek 5-27. Wykresy Va-t dla próbek nr 46, 127, 145 i 170.

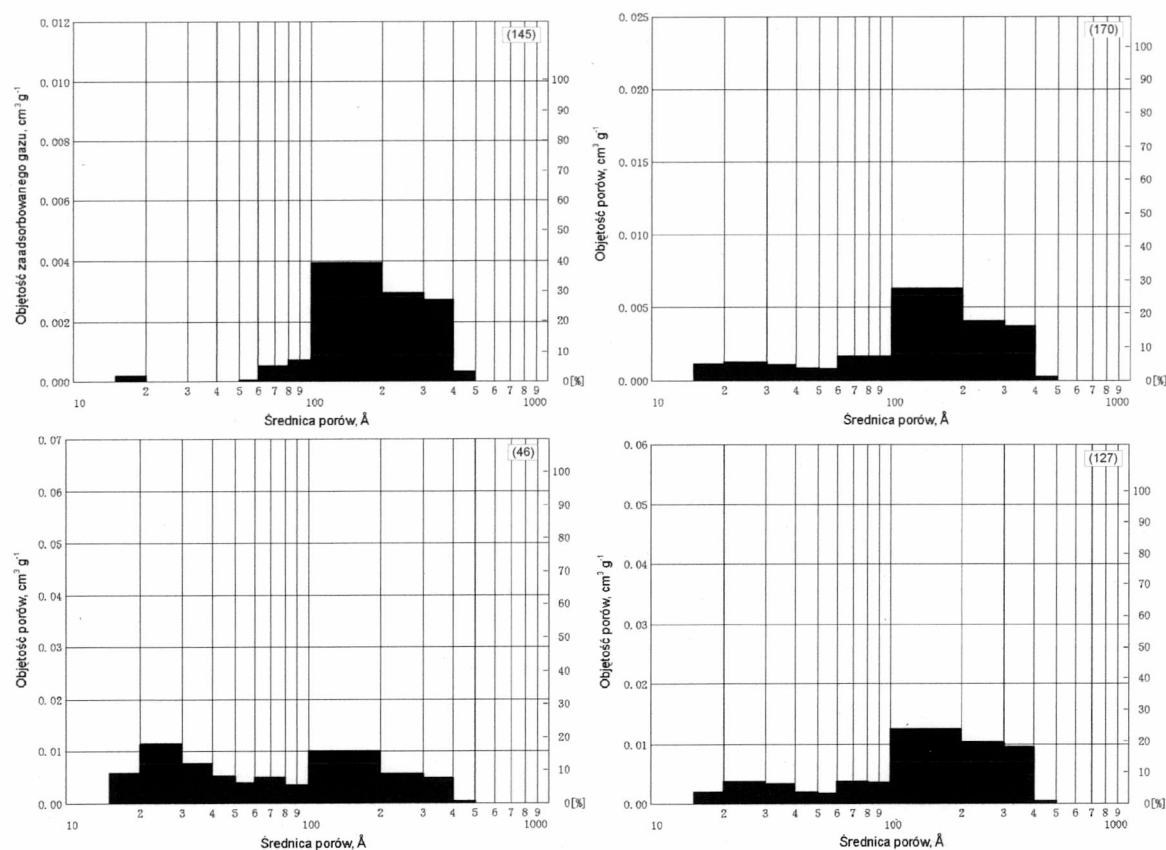


Rysunek 5-28. Rozkład średnic mikroporów dla próbek nr 46, 127, 145 i 170.

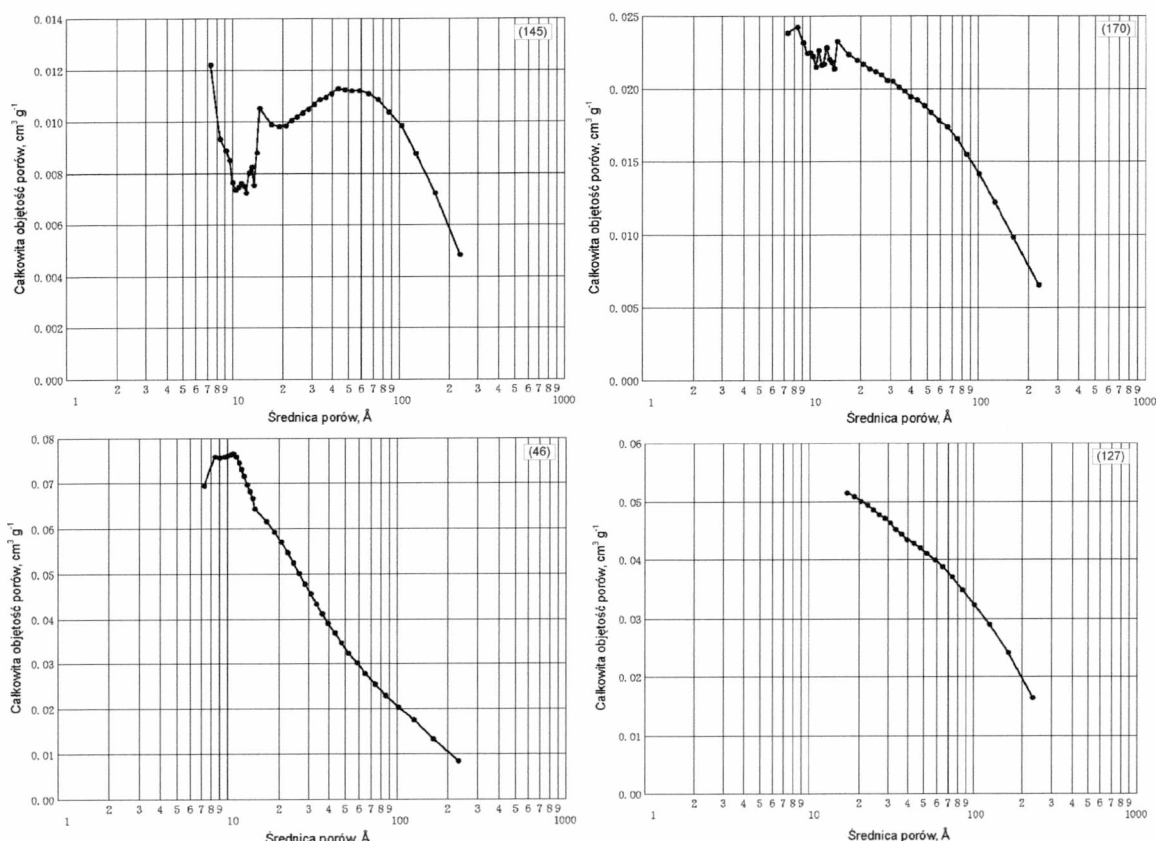
Próbka nr 145 - brak zeolitów, 170 - Na-P, Na-P1, 46 - Na-P, Na-P1, Linde-B1, 127 - H-S, JCPDS 38-0021. Numeracja próbek wg tab. 5-1.



Rysunek 5-29. Rozkład średnic mezoporów - sumarycznie - dla próbek nr 46, 127, 145 i 170.



Rysunek 5-30. Rozkład średnic mezoporów dla próbek nr 46, 127, 145 i 170.
Próbka nr 145 - brak zeolitów, 170 - Na-P, Na-P1, 46 - Na-P, Na-P1, Linde-B1, 127 - H-S, JCPDS 38-0021.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.



Rysunek 5-31. Rozkład średnic mikro i mezoporów dla próbek nr 46, 127, 145 i 170.
Próbka nr 145 - brak zeolitów, 170 - Na-P, Na-P1, 46 - Na-P, Na-P1, Linde-B1, 127 - H-S, JCPDS 38-0021.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.

Próbka nr 145, w której nie nastąpiła krystalizacja zeolitów (temperatura reakcji 60°C i czas trwania reakcji 3 dni) wykazuje pomimo to podwyższoną wielkość powierzchni właściwej w porównaniu do surowego popiołu lotnego (0,396 m² g⁻¹ dla popiołu ALK). Zostało to spowodowane tym, że w trakcie obróbki hydrotermicznej zaszła już tu częściowo pierwsza faza procesu syntezy - pękanie powierzchni cząstek popiołu i rozpuszczanie fazy amorficznej.

Kilkukrotnie powtórzono reakcje syntezy zeolitów celem otrzymania większych ilości danej próbki. Badania próbek pochodzących z powtórzonych reakcji w pełni potwierdziły powtarzalność reakcji przy zastosowaniu identycznych warunków obróbki hydrotermicznej popiołu lotnego.

5.1.3 OPTIMALIZACJA SYNTEZY ZEOLITÓW

W otrzymanym materiale zeolitycznym zidentyfikowano zeolit dominujący - główna faza zeolityczna o najsilniejszych pikach XRD, oraz zeolity charakteryzujące się mniejszą intensywnością pików. Uzyskane w otrzymanych próbkach materiału zeolitycznego grupy zeolitów przedstawiono w tabeli 5-2.

Zestawienia zależności poszczególnych parametrów prowadzenia reakcji syntezy zeolitów i powstałych grup faz zeolitycznych (opis kodowy próbek na rysunku 4-2).

ALK []* NM ND 2M 50g 100C 24h 6W 100C 6h		
(24)** Na-P1 Na-P Linde-B1 IV***	(52) Na-P1 Linde-B1 V	(97) Na-P1 Na-P Linde-B1 IV
0 ÷ 56 μm	56 ÷ 315 μm	0 ÷ 315 μm

Rysunek 5-32. Wpływ frakcji popiołu lotnego na otrzymany materiał zeolityczny - frakcje 56 i 315 μm .

*) klamry w opisie kodowym próbek (rys. 4-2) oznaczają parametr zmienny

**) numer próbki materiału zeolitycznego - tabela zbiorcza 5-1

***) numer grupy faz zeolitycznych - tab. 5-2

ALK 0 ÷ 315 NM [] 3M 50g 100C 3d 4W 100C 6h	(127) Hydroksy-Sodalit JCPDS 38-0021 IX	(172) Hydroksy-Sodalit JCPDS 38-0021 IX
ALK 0 ÷ 315 NM [] 2M 50g 100C 24h 4W 100C 6h	(97) Na-P1 Na-P Linde-B1 IV	(160) B.D.* -
ALK 0 ÷ 56 NM [] 3M 33g 100C 6d 4W 60C 12h	(26) Hydroksy-Sodalit JCPDS 42-0216 VIII	(28) Hydroksy-Sodalit JCPDS 42-0216 VIII
	ND	D

Rysunek 5-33. Wpływ dopalenia popiołu lotnego na otrzymany materiał zeolityczny.

*) brak danych identyfikacji XRD dla danej próbki

ALK 0 ÷ 315 NM D [] 50g 60C 3d 4W 100C 6h	(132) Brak zeolitów -	(156) Na-P Na-P1 II	(170) Na-P Na-P1 II	60°C
ALK 0 ÷ 315 NM D [] 50g 80C 3d 4W 100C 6h	(135) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	(-)* -	(171) Na-P Na-P1 II	80°C
ALK 0 ÷ 315 NM D [] 50g 100C 3d 4W 100C 6h	(140) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	(162) Na-P1 Na-P Linde-B1 IV	(172) Hydroksy-Sodalit JCPDS 38-0021 IX	100°C
	1 mol dm ⁻³	2 mol dm ⁻³	3 mol dm ⁻³	

Rysunek 5-34. Wpływ koncentracji roztworu NaOH i temperatury reakcji na otrzymany materiał zeolityczny - reakcje ze stężeniem popiołu 50 g dm⁻¹.

*) synteza w danych warunkach nie została przeprowadzona

ALK 0 ÷ 315 NM D [] 50g 100C 3d 4W 100C 6h	(140) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	(162) Na-P1 Na-P Linde-B1 IV	(172) Hydroksy-Sodalit JCPDS 38-0021 IX	50 g dm ⁻³
ALK 0 ÷ 315 NM D [] 100g 100C 3d 4W 100C 6h	(148) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	(169) Na-P1 Na-P Linde-B1 IV	(175) Hydroksy-Sodalit JCPDS 38-0021 IX	100 g dm ⁻³
	1 mol dm ⁻³	2 mol dm ⁻³	3 mol dm ⁻³	

Rysunek 5-35. Wpływ koncentracji roztworu NaOH i stężenia popiołu lotnego w roztworze na otrzymany materiał zeolityczny.

ALK 0 ÷ 315 NM ND [] 100g 100C 9h 6W 100C 6h	(86) Linde-B1 Na-P1 VI	(126) Na-P1 Na-P Linde-B1 IV	9 h
ALK 0 ÷ 315 NM ND [] 100g 100C 20h 4W 100C 6h	(82) Linde-B1 Na-P1 VI	(117) Na-P1 Na-P Linde-B1 IV	20 h
ALK 0 ÷ 315 NM ND [] 100g 100C 24h 4W 100C 6h	(83) Linde-B1 Na-P1 VI	(120) Na-P1 Na-P Linde-B1 IV	24 h
	1 mol dm ⁻³	2 mol dm ⁻³	

Rysunek 5-36. Wpływ koncentracji roztworu NaOH i czasu reakcji na otrzymany materiał zeolityczny.

ALK 0 ÷ 315 NM D [] 100g 60C 3d 4W 100C 6h	(145) Brak zeolitów -	(167) Na-P Na-P1 II	(174) Na-P Na-P1 II	60°C
ALK 0 ÷ 315 NM D [] 100g 80C 3d 4W 100C 6h	(147) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	(168) Na-P Na-P1 II	(-) - -	80°C
ALK 0 ÷ 315 NM D [] 100g 100C 3d 4W 100C 6h	(148) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	(169) Na-P1 Na-P Linde-B1 IV	(175) Hydroksy-Sodalit JCPDS 38-0021 IX	100°C
	1 mol dm ⁻³	2 mol dm ⁻³	3 mol dm ⁻³	

Rysunek 5-37. Wpływ koncentracji roztworu NaOH i temperatury reakcji na otrzymany materiał zeolityczny - reakcje ze stężeniem popiołu 100 g dm⁻¹.

ALK 0 ÷ 44 NM ND [] 33g 100C 4d 4W 60C 12h	(23) Hydroksy-Sodalit Na-P Na-P1 VII	(-) -	ND
ALK 0 ÷ 44 NM D [] 33g 100C 4d 4W 60C 12h	(-) -	(27) Hydroksy-Sodalit JCPDS 42-0216 VIII	D
	1,5 mol dm ⁻³	3 mol dm ⁻³	

Rysunek 5-38. Wpływ koncentracji roztworu NaOH i dopalenia popiołu lotnego na otrzymany materiał zeolityczny.

ALK 0 ÷ 315 NM D 2M [] 60C (4d/3d) 4W 100C 6h	(157) Na-P Na-P1 II	(167) Na-P Na-P1 II	(-) -	(-) -
ALK 0 ÷ 315 NM D 1M [] 80C 3d 4W 100C 6h	(135) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	(147) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	(151) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	(-) -
ALK 0 ÷ 56 NM ND 1M [] 80C 6d 4W (20C 7d/100C 6h)	(29) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	(-) -	(-) -	(41) Na-P Na-P1 Linde-B1 III
ALK 0 ÷ 315 NM D 1M [] 100C 3d 4W 100C 6h	(140) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	(148) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	(-) -	(-) -
ALK 0 ÷ 315 NM ND 2M [] 100C 24h 4W 100C 6h	(97) Na-P1 Na-P Linde-B1 IV	(120) Na-P1 Na-P Linde-B1 IV	(-) -	(-) -
ALK 0 ÷ 315 NM ND 2M [] 100C 1h 4W 100C 6h	(88) Brak zeolitów -	(116) Brak zeolitów -	(-) -	(-) -
ALK 0 ÷ 315 NM ND 2M [] 100C 20h 4W 100C 6h	(89) Na-P1 Linde-B1 V	(117) Na-P1 Na-P Linde-B1 IV	(-) -	(-) -
	50 g	100 g	200 g	300 g

Rysunek 5-39. Wpływ stężenia popiołu lotnego w roztworze NaOH na otrzymany materiał zeolityczny.

ALK 0 ÷ 315 NM D 1M 50g [] 3d 4W 100C 6h	(132) Brak zeolitów -	(135) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	(140) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	50 g dm ⁻³
ALK 0 ÷ 315 NM D 1M 100g [] 3d 4W 100C 6h	(145) Brak zeolitów -	(147) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	(148) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	100 g m ⁻³
	60°C	80°C	100°C	

Rysunek 5-40. Wpływ temperatury reakcji i stężenia popiołu lotnego w roztworze NaOH na otrzymany materiał zeolityczny.

ALK 71 ÷ 100 NM ND 1M [] 80C [] 4W 100C 6h			
(71) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	(-)	(68) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	50g
(73) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	(78) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	(-)	100 g
6 d	9 d	10 d	

Rysunek 5-41. Wpływ czasu trwania reakcji i stężenia popiołu lotnego w roztworze NaOH na otrzymany materiał zeolityczny.

ALK [] NM ND 1M 100g 80C 6d 4W 100C 6h	
(73) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	(66) Na-P Na-P1 Linde-B1 III
0 ÷ 56 μm	56 ÷ 71 μm

Rysunek 5-42. Wpływ frakcji popiołu lotnego w roztworze NaOH na otrzymany materiał zeolityczny - frakcje 56 i 71 μm.

ALK 0 ÷ 56 NM D 3M 50g 20C [] 4W 100C 6h	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(48) Brak zeolitów -	20°C
ALK 0 ÷ 56 NM ND 1M 300g 20C [] 4W 100C 6h	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(33) Brak zeolitów -	(34) Na-X I -	20°C
ALK 0 ÷ 315 NM ND 2M 100g 20C [] 4W 100C 6h	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(104) Brak zeolitów -	(105) Brak zeolitów -	(109) Brak zeolitów -	(112) Brak zeolitów -	(113) Brak zeolitów -	(-) -	(-) -	(-) -	20°C
ALK 0 ÷ 315 NM D 2M 50g 60C [] 4W 100C 6h	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(156) Na-P Na-P1 II -	(157) Na-P Na-P1 II -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	60°C
ALK 0 ÷ 56 NM ND 1M 300g 80C [] 4W 100C 6h	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(37) Na-P Na-P1 Linde-B1 III -	(-) -	(-) -	(41) Na-P Na-P1 Linde-B1 III -	(-) -	(46) Na-P Na-P1 Linde-B1 III -	(-) -	(-) -	80°C
ALL 0 ÷ 315 NM ND 2M 100g 100C [] 4W 100C 6h	(116) Brak zeolitów -	(124) Brak zeolitów -	(125) Na-P1 Na-P Linde-B1 IV -	(126) Na-P1 Na-P Linde-B1 IV -	(117) Na-P1 Na-P Linde-B1 IV -	(120) Na-P1 Na-P Linde-B1 IV -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	(-) -	100°C
	1 h	3 h	6 h	9 h	20 h	24 h	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d	9 d	1 m	3 m	

Rysunek 5-43. Wpływ czasu trwania reakcji i temperatury reakcji na otrzymany materiał zeolityczny.

ALK 56 ÷ 71 NM ND 1M 100g 80C [] 4W [] []			
(-)	(65) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	(59) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	20°C, 7 d
(63) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	(66) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	(58) B.D. -	100°C, 6 h
3 d	6 d	10 d	

Rysunek 5-44. Wpływ czasu trwania reakcji i warunków suszenia produktu na otrzymany materiał zeolityczny - frakcje 56 ÷ 71 μm .

ALK 71 ÷ 100 NM ND 1M 100g 80C [] 8W [] []		
(-)	(77) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	20°C, 7 d
(73) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	(78) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	100°C, 6 h
6 d	9 d	

Rysunek 5-45. Wpływ czasu trwania reakcji i warunków suszenia produktu na otrzymany materiał zeolityczny - frakcje 71 ÷ 100 μm .

ALK 0 ÷ 56 NM ND 1M 300g 80C [] 8W [] []			
(36) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	(38) B.D. -	(45) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	20°C, 7 d
(37) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	(41) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	(46) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	100°C, 6 h
3 d	6 d	9 d	

Rysunek 5-46. Wpływ czasu trwania reakcji i warunków suszenia produktu na otrzymany materiał zeolityczny - frakcje 0 ÷ 56 μm .

ALK 0 ÷ 315 NM D 1M 200g 80C 2d 4W [] []		
(151) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	(153) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	100°C
(154) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	(155) Na-P Na-P1 Linde-B1 III	170°C
6 h	12 h	

Rysunek 5-47. Wpływ czasu i temperatury suszenia produktu na otrzymany materiał zeolityczny.

Warunki tworzenia się poszczególnych grup faz zeolitycznych według oznaczeń z tab. 5-2 przedyskutowane zostały poniżej.

Grupa I. W grupie tej występuje tylko zeolit Na-X. Zidentyfikowany został tylko w jednym przypadku - w próbce nr 34, przy niskotemperaturowej obróbce hydrotermicznej z użyciem frakcji 0 ÷ 56 µm niedopalonego popiołu lotnego o stężeniu 300 g dm⁻³ roztworu 1 mol dm⁻³ NaOH w 20°C w reakcji trwającej 3 miesiące. Przy krótszym czasie reakcji (1 mies. - próbka nr 33) nie stwierdzono obecności zeolitów (rys. 5-43). Jednak w powstałej przy takiej samej temperaturze i w takim samym czasie reakcji próbce nr 48 (frakcje 0 ÷ 56 µm dopalonego popiołu lotnego o stężeniu 50 g dm⁻³ roztworu 3 mol dm⁻³ NaOH w 20°C w reakcji trwającej 3 miesiące) nie stwierdzono obecności faz zeolitycznych (rys. 5-43). Próbkę tę różni od próbki nr 34 dopaleniem materiału wyjściowego oraz proporcją popiołu/roztwór NaOH przy jakiej zachodziła reakcja. Z porównania wynika, że przy niskich temperaturach reakcji korzystniejsze jest utrzymanie wysokiej proporcji popiołu/roztwór NaOH. Przy wyższych temperaturach reakcji proporcja ta nie jest czynnikiem decydującym, krytycznym (rys. 5-35, 5-39).

Opisane w literaturze syntetyczne zeolity Na-X powstałe z popiołu lotnego zostały przedstawione w rozdziale 2.3. Nie znaleziono w literaturze opisu odpowiadającemu warunkom syntez opisanych w niniejszej grupie. Metoda syntezy zastosowana przez zespół Murayamy et al. (Murayama et al., 2002) jest w pewnym stopniu zbliżona do warunków uzyskania próbki nr 34, zbliżony jest skład chemiczny użytego popiołu, jednak znacząco różni się temperaturą reakcji (120°C) i skróconym przy tym czasie reakcji - 3 h. W warunkach tych powstał zeolit P. W pewnym zakresie również praca zespołu Srinivasan i Grutzeck (Srinivasan, Grutzeck, 1999) jest zbliżona do syntez opisywanych w niniejszej grupie, a zastosowane do syntez popioły lotne mają zbliżony skład chemiczny. Przy wysokim stężeniu popiołu lotnego w roztworze NaOH (450°C g dm⁻³) Srinivasan i Grutzeck zwiększyli koncentrację roztworu NaOH do 3 mol dm⁻³, oraz przy wyższej temperaturze reakcji (60°C), po siedmiu dniach stwierdzili krystalizację zeolitu Na-X w śladowej ilości.

Opierając się na danych literaturowych przyjęto, że średni stopień krystalizacji zeolitu Na-X wynosi 56% (Shigemoto et al., 1993; Srinivasan, Grutzeck, 1999).

Grupa II. Drugą grupę otrzymanych zeolitów stanowi mieszanina zeolitów Na-P i Na-P1 (kolejność faz zależna od ich intensywności). Mieszanina ta została zidentyfikowana została w siedmiu próbkach: nr 156, 157, 167, 168, 170, 171 i 174. Parametry procesów, w których

uzyskano opisywaną mieszaninę zeolitów: frakcja $0 \div 315 \mu\text{m}$ dopalonego popiołu lotnego, stężenie popiołu lotnego 50 lub 100 g dm^{-3} roztworu 2 lub 3 mol dm^{-3} NaOH, temperatura reakcji 60 lub 80°C , czas trwania reakcji $2, 3$ lub 4 dni. Zwiększanie temperatury reakcji do 100°C przy zachowaniu niezmiennych pozostałych parametrów powodowało powstanie dodatkowo fazy Linde-B1 (rys. 5-34, 5-37). Próbkę nr 156 i 170 powstały w trakcie reakcji w roztworze 2 i 3 mol dm^{-3} NaOH w temperaturze 60°C - w tej samej temperaturze przy zastosowaniu roztworu 1 mol dm^{-3} (próbka nr 132) nie stwierdzono obecności zeolitów (rys. 5-34). Natomiast przy wyższych temperaturach krystalizacja zachodziła w całym zakresie koncentracji roztworu NaOH. W przypadku zwiększenia stężenia popiołu w roztworze z $50 \div 100 \text{ g dm}^{-3}$ przy temperaturach reakcji 60 lub 80°C (próbki nr 156 i 167; 170 i 174) nie obserwujemy krystalizacji dodatkowych faz.

Opisane w literaturze syntetyczne zeolity Na-P1, Na-P powstałe z popiołu lotnego oddzielnie jak i jednocześnie, w trakcie tej samej reakcji, zostały opisane w rozdziale 2.3. Jednoczesne wystąpienie zeolitów Na-P1 i Na-P (bez obecności innych faz zeolitycznych) miało miejsce w niniejszej pracy w warunkach jakie nie były przeprowadzane w opisanych w literaturze badaniach (roztwór $2 \div 3 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH, $50 \div 100 \text{ g}$ popiołu dm^{-3} roztworu NaOH, temperatura $60 \div 80^\circ\text{C}$, czas trwania reakcji $2 \div 4$ dni). W opisanych doświadczeniach zespołu Querol i współpracownicy (Querol et al., 1997), otrzymano zeolity Na-P1 i Na-P, lecz proces przebiegał w temperaturze 175 ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH, 55 g popiołu dm^{-3} roztworu, 48 h) lub w temperaturze 200°C ($0,5$ lub 1 mol dm^{-3} , 55 g popiołu dm^{-3} roztworu, 15 lub 24 h).

Warunki syntezy zastosowane przez Srinivasana i Grutzecka (Srinivasan, Grutzeck, 1999) są w pewnym stopniu zbliżone do warunków uzyskania próbki nr 170, zbliżony jest również skład chemiczny użytego popiołu. Jedyną różnicą to dużo większe stężenie popiołu lotnego w roztworze NaOH (450 g dm^{-3}). W produkcie reakcji przeprowadzonej w tych warunkach nie zidentyfikowano faz zeolitycznych. Amrhein wraz z zespołem (Amrhein et al., 1996) przeprowadził reakcję w warunkach zbliżonych do warunków powstania próbki nr 174. Różny jest skład chemiczny użytego popiołu - zarówno udział SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 jest tu około połowę niższy niż w materiale zastosowanym w niniejszej grupie. Reakcja ta przebiegała przy nieco większym stężeniu popiołu (140 g dm^{-3}) w roztworze NaOH oraz dłuższym czasem reakcji (3 dni). W warunkach tych stwierdzona została obecność faz Na-P1 i Hydroksy-Sodalit. Lin wraz ze współpracownikami (Lin et al., 1995) przeprowadził reakcję w warunkach zbliżonych do warunków powstania próbki nr 168. Reakcja ta zaszła przy niewiele wyższej temperaturze (90°C) i w krótszym czasie (24 h). W produkcie reakcji zidentyfikowany został zeolit P.

Opierając się na danych literaturowych przyjęto, że średni stopień krystalizacji zeolitu Na-P1 z popiołu lotnego wynosi 53% (Querol et al., 1995; Steenbruggen, Hollman, 1998; Srinivasan, Grutzeck, 1999; Querol et al., 2001).

Grupa III. Zeolity występujące w tej grupie to mieszanina zeolitów Na-P, Na-P1 i Linde-B1 (kolejność faz zależna od ich intensywności). Jest to grupa, do której przypisana jest największa ilość próbek. Mieszanina ta wystąpiła w 27 próbkach: nr 29, 36, 37, 41, 45, 46, 56, 59, 63, 65, 66, 68, 71, 73, 77, 78, 135, 140, 142, 143, 144, 147, 148, 151, 153, 154 i 155. We wszystkich przypadkach koncentracja zastosowanego roztworu NaOH wynosiła 1 mol dm^{-3} . Pozostałe parametry procesów, w których uzyskano opisywaną grupę zeolitów były następujące:

- frakcja $0 \div 56 \mu\text{m}$ niedopalonego popiołu lotnego, stężenie popiołu lotnego 50 lub 300 g dm^{-3} roztworu NaOH, temperatura reakcji 80°C , czas trwania reakcji $3, 6$ lub 9 dni
- frakcja $56 \div 71 \mu\text{m}$ niedopalonego popiołu lotnego, stężenie popiołu lotnego 100 g dm^{-3} roztworu NaOH, temperatura reakcji 80°C , czas trwania reakcji $3, 6$ lub 10 dni

- frakcja $71 \div 100 \mu\text{m}$ niedopalonego popiołu lotnego, stężenie popiołu lotnego 50 lub 100 g dm^{-3} roztworu NaOH, temperatura reakcji 80°C , czas trwania reakcji 6, 9 lub 10 dni
- frakcja $100 \div 160 \mu\text{m}$ niedopalonego popiołu lotnego, stężenie popiołu lotnego 50 g dm^{-3} roztworu NaOH, temperatura reakcji 80°C , czas trwania reakcji 13 dni
- frakcja $0 \div 315 \mu\text{m}$ dopalonego popiołu lotnego, stężenie popiołu lotnego 50, 100 lub 200 g dm^{-3} roztworu NaOH, temperatura reakcji 80 lub 100°C , czas trwania reakcji 2 lub 3 dni

Zwiększenie koncentracji roztworu NaOH w przypadku procesów zachodzących w temperaturze 80°C powodowało zanik fazy Linde-B1 (próbki nr 135 i 171 - rys. 5-34, oraz próbki nr 147 i 168 - rys. 5-37). W przypadku procesów prowadzonych w temperaturze 100°C zwiększenie koncentracji roztworu NaOH prowadziło do intensyfikacji fazy Na-P1, oraz przy dalszym wzroście koncentracji do krystalizacji faz Hydroksy-Sodalit (opisana w grupie VII) oraz JCPDS 38-0021 (próbki nr 140, 162 i 172; 148, 169 i 175 - rys. 5-35). Zmiana stężenia popiołu w roztworze NaOH nie powodowała zmian w powstałej mieszaninie zeolitów (próbki nr 135 i 147; 29 i 41 - rys. 5-39, próbki nr 71 i 73 - rys. 5-41). W przypadku wzrostu temperatury reakcji również nie stwierdzono zmian wykraczających poza zakres opisywanej grupy (rys. 5-34, 5-35, 5-37). W przypadku reakcji trwających 3 dni, dalsze kontynuowanie procesu nie powodowało zmian w otrzymanej mieszaninie zeolitów (próbki nr 63, 65, 59 - rys. 5-44, próbki nr 73 i 77 - rys. 5-45, próbki nr 37, 41 i 46 - rys. 5-46), natomiast analizując reakcje trwające 9, 20 i 24 h możemy stwierdzić, że wydłużenie czasu trwania reakcji do 3 dni spowodowało krystalizację dodatkowej fazy Na-P, która nie była obecna w przypadku próbek powstałych przy krótszych czasach reakcji (próbki nr 86, 82, 83 oraz 148 - rys. 5-46).

Opisane w literaturze syntetyczne zeolity Na-P i Na-P1 przedstawione zostały w rozdziale 2.3, nie znaleziono natomiast danych na temat zeolitu Linde-B1 otrzymanego z popiołu lotnego w procesie hydrotermicznej obróbki. Brak również danych na temat stopnia krystalizacji zeolitu Linde-B1 z popiołu lotnego.

Nie znaleziono w literaturze opisu odpowiadającemu dokładnie warunkom syntezy opisanych w niniejszej grupie. Metoda syntezy zastosowana przez zespół Querola et al. (Querol et al., 1997) jest w pewnym stopniu zbliżona do warunków uzyskania próbki nr 140, zbliżony jest również skład chemiczny użytego popiołu - z wyjątkiem udziału Fe_2O_3 , który jest tu wyższy niż w materiale zastosowanym w niniejszej grupie. Różnicą jest tu niewiele wyższe stężenie popiołu lotnego w roztworze NaOH (55 g dm^{-3}), wyższa temperatura reakcji (150°C), oraz krótszy czas reakcji (2 dni). W warunkach tych zidentyfikowano fazę zeolitu P1. Nie został opisany w literaturze przypadek jednoczesnego wystąpienia zeolitów Na-P, Na-P1 i Linde-B1 podczas syntezy.

Grupa IV. Grupę tą stanowi mieszanina Na-P1, Na-P i Linde-B1 (kolejność faz zależna od ich intensywności). Wystąpiła ona w 13 próbkach: nr 24, 97, 101, 117, 119, 120, 121, 122, 123, 125, 126, 162, 169. Grupa ta różni się od grupy III kolejnością dwóch pierwszych faz - faza Na-P1 przeważa tu nad fazą Na-P. We wszystkich przypadkach koncentracja zastosowanego roztworu NaOH wynosiła 2 mol dm^{-3} , a temperatura prowadzenia procesu 100°C . Pozostałe parametry procesów, w których uzyskano opisywaną mieszaninę zeolitów:

- frakcja $0 \div 44 \mu\text{m}$ niedopalonego popiołu lotnego, stężenie popiołu lotnego 50 g dm^{-3} roztworu NaOH, czas trwania reakcji 24 h
- frakcja $0 \div 315 \mu\text{m}$ niedopalonego popiołu lotnego, stężenie popiołu lotnego 50 lub 100 g dm^{-3} roztworu NaOH, czas trwania reakcji 6, 9, 20, 24 h lub 3 dni

W przypadku zastosowania frakcji $0 \div 315 \mu\text{m}$ popiołu lotnego, lub wydzielenia frakcji $0 \div 44 \mu\text{m}$ w produkcji stwierdzono obecność wszystkich trzech faz zeolitycznych z opisywanej grupy. Natomiast w przypadku zastosowania frakcji $44 \div 315 \mu\text{m}$ nie nastąpiła krystalizacja

zeolitu Na-P (próbki nr 24, 97 i 52, rys. 5-32). We wszystkich próbkach z opisywanej grupy koncentracja zastosowanego roztworu NaOH wynosiła 2 mol dm^{-3} i zmniejszenie koncentracji do 1 mol dm^{-3} powodowało spadek intensywności fazy Na-P1. W przypadku krótszych czasów reakcji (9, 20, 24 h) zmniejszenie koncentracji roztworu NaOH do 1 mol dm^{-3} prowadziło do zaniku fazy Na-P (próbki 83 i 120, 82 i 117, 86 i 126, rys. 5-36). Z kolei zwiększenie koncentracji do 3 mol dm^{-3} prowadziło do powstania mieszaniny zeolitów z grupy IX. Widoczne jest to na przykładzie próbek nr 140, 162 i 172 oraz 148, 169 i 175 (rys. 5-35). W przypadku procesów prowadzonych przez 24 h i dłużej (próbki nr 97 i 120 oraz 162 i 169) zmiana stężenia popiołu w roztworze NaOH nie powodowała zmian w powstałej mieszaninie zeolitów (rys. 5-35, 5-39). W przypadku procesów prowadzonych krócej niż 24 h (próbki nr 89 i 117) przy zmniejszonym stężeniu popiołu w roztworze NaOH nie następowała krystalizacja fazy Na-P (rys. 5-39).

Opisane w literaturze syntetyczne zeolity Na-P i Na-P1 przedstawione zostały w rozdziale 2.3, nie znaleziono natomiast danych na temat zeolitu Linde-B1 otrzymanego z popiołu lotnego w procesie hydrotermicznej obróbki. Brak również danych na temat stopnia krystalizacji zeolitu Linde-B1 z popiołu lotnego.

Nie znaleziono w literaturze opisu odpowiadającemu dokładnie warunkom syntez opisanych w niniejszej grupie. Metoda syntezy zastosowana przez zespół Murayama et al. (Murayama et al., 2002) jest w pewnym stopniu zbliżona do warunków uzyskania próbki nr 125, różni się również skład chemiczny użytego popiołu - udział SiO_2 jest niewiele wyższy, Al_2O_3 niewiele niższy, natomiast udział Fe_2O_3 w obu popiołach był zbliżony. Znacznie różniło się stężenie popiołu lotnego w roztworze NaOH (250 g dm^{-3}), niewiele wyższa była temperatura reakcji (120°C), oraz krótszy dwukrotnie czas reakcji (3 dni). W warunkach tych zidentyfikowano fazę zeolitu P. Metoda syntezy zastosowana przez zespół Lin et al. (Lin et al., 1990) jest w dużym stopniu zbliżona do warunków uzyskania próbki nr 120, różni się również niewiele skład chemiczny użytego popiołu - udział SiO_2 jest niewiele wyższy, Al_2O_3 prawie jednakowy niższy, natomiast udział Fe_2O_3 w obu popiołach był równy. Nieznacznie różniła się temperatura reakcji (90°C). W warunkach tych powstał zeolit P. Nie został opisany przypadek jednoczesnego wystąpienia zeolitów Na-P, Na-P1 i Linde-B1 podczas syntez.

Grupa V. W tej grupie zidentyfikowano mieszaninę zeolitów Na-P1 oraz Linde-B1 (kolejność faz zależna od ich intensywności). Mieszanina ta wystąpiła w dwóch próbkach: nr 52 i 89. Parametry procesów, w których uzyskano opisywaną mieszaninę zeolitów:

- frakcja $0 \div 315 \text{ }\mu\text{m}$ niedopalonego popiołu lotnego, stężenie popiołu lotnego 50 g dm^{-3} roztworu NaOH (2 mol dm^{-3}), temperatura reakcji 100°C , czas trwania reakcji 20 h
- frakcja $44 \div 315 \text{ }\mu\text{m}$ dopalonego popiołu lotnego, stężenie popiołu lotnego 50 g dm^{-3} roztworu NaOH (2 mol dm^{-3}), temperatura reakcji 100°C , czas trwania reakcji 24 h

W przypadku zastosowania frakcji $44 \div 315 \text{ }\mu\text{m}$ popiołu lotnego nie nastąpiła krystalizacja zeolitu Na-P (próbki nr 52, 97 i 24, rys. 5-32). W procesach, gdzie jednocześnie stężenie popiołu w roztworze NaOH było niskie oraz czas trwania reakcji nie przekraczał 20 h (a w przypadku użycia frakcji $44 \div 315 \text{ }\mu\text{m}$ popiołu lotnego 24 h), nie następowała krystalizacja fazy Na-P. Zatem zwiększenie stężenia popiołu (próbki nr 89 i 117) powodowało krystalizację fazy Na-P (rys. 5-39). Także zwiększenie czasu reakcji (próbki nr 89 i 97) spowodowało powstanie fazy Na-P (rys. 5-39).

Opisane w literaturze syntetyczne zeolity Na-P1 przedstawione zostały w rozdziale 2.3, nie znaleziono natomiast danych na temat zeolitu Linde-B1 otrzymanego z popiołu lotnego w procesie hydrotermicznej obróbki. Brak również danych na temat stopnia krystalizacji zeolitu Linde-B1 z popiołu lotnego.

Nie znaleziono w literaturze opisu odpowiadającemu dokładnie warunkom syntez opisanych w niniejszej grupie. Metoda syntezy zastosowana przez zespół Murayama et al.

(Murayama et al., 2002) jest w pewnym stopniu zbliżona do warunków uzyskania próbki nr 52, różni się skład chemiczny użytego popiołu - udział SiO_2 jest niewiele wyższy, Al_2O_3 niewiele niższy, natomiast udział Fe_2O_3 w obu popiołach był zbliżony. Jediną znaczną różnicą było zastosowane stężenie popiołu lotnego w roztworze NaOH (250 g dm^{-3}), oraz niewiele wyższa była temperatura reakcji (120°C). W warunkach tych nastąpiła krystalizacja zeolitu P. Nie został opisany w literaturze przypadek jednoczesnego wystąpienia zeolitów Na-P1 i Linde-B1 podczas syntez.

Grupa VI. Grupę tą stanowi mieszanina zeolitów Linde-B1 oraz Na-P1 (kolejność faz zależna od ich intensywności). Mieszanina ta wystąpiła w trzech próbkach: nr 82, 83 i 86. Procesy w których uzyskano opisywaną mieszaninę zeolitów przebiegały z użyciem frakcji $0 \div 315 \mu\text{m}$ niedopalonego popiołu lotnego, stężenie popiołu lotnego 100 g dm^{-3} roztworu NaOH (1 mol dm^{-3}), temperatura reakcji 100°C , czas trwania reakcji 9, 20 lub 24 h. Mieszanina ta różni się od opisanej w grupie V kolejnością występujących faz ze względu na ich intensywność. Porównując warunki powstania próbek z grupy V i VI można stwierdzić, że nasilenie intensywności fazy Na-P1 miało miejsce w przypadku reakcji z użyciem mniejszego stężenia popiołu lotnego w roztworze NaOH i jednocześnie przy użyciu wyższego stężenia roztworu NaOH, natomiast faza Linde-B1 przeważała w przypadku reakcji z użyciem większego stężenia popiołu lotnego w roztworze NaOH i jednocześnie przy użyciu mniejszego stężenia roztworu NaOH. Przy wzroście stężenia roztworu NaOH na przykładzie próbek nr 86 i 126; 82 i 117; 83 i 120 widoczne jest zwiększenie intensywności fazy Na-P1 oraz krystalizacja dodatkowej fazy Na-P (rys. 5-36). Przy wartościach koncentracji 1 mol dm^{-3} roztworu NaOH, w próbkach powstałych przy czasie trwania reakcji do 24 h krystalizowały się zeolity Linde-B1 i Na-P1 - zwiększenie stężenia popiołu lotnego w roztworze NaOH, koncentracji roztworu NaOH lub czasu trwania reakcji prowadziło do powstawania mieszanin zeolitów z grup III i IV.

Opisane w literaturze syntetyczne zeolity Na-P1 przedstawione zostały w rozdziale 2.3, nie znaleziono natomiast danych na temat zeolitu Linde-B1 otrzymanego z popiołu lotnego w procesie hydrotermicznej obróbki. Brak również danych na temat stopnia krystalizacji zeolitu Linde-B1 z popiołu lotnego.

Metoda syntezy zastosowana przez zespół Lin et al. (Lin et al., 1990) jest w pewnym stopniu zbliżona do warunków uzyskania próbki nr 83, różni się również niewiele skład chemiczny użytego popiołu - udział SiO_2 jest niewiele wyższy, Al_2O_3 prawie jednakowy, natomiast udział Fe_2O_3 w obu popiołach był równy. Nieznacznie różniła się temperatura reakcji (90°C), przy większej różnicy w koncentracji zastosowanego roztworu NaOH (2 mol dm^{-3}). W warunkach tych powstał zeolit P. Metoda syntezy zastosowana przez zespół Singera et al. (Singer et al., 1995) jest w pewnym stopniu zbliżona do warunków uzyskania próbki nr 83, różnią się również składy chemiczne użytych popiołów - w przypadku popiołu kolumbijskiego udział SiO_2 jest dużo wyższy, natomiast udział Al_2O_3 i Fe_2O_3 niewiele niższy, natomiast w przypadku popiołu południowoafrykańskiego udział SiO_2 jest niewiele niższy, udział Al_2O_3 wyraźnie wyższy, natomiast udział Fe_2O_3 dużo niższy. Nieznacznie różniło się stężenie popiołu lotnego w roztworze (125 g dm^{-3}), przy znacznej różnicy w koncentracji roztworu NaOH (3.5 mol dm^{-3}). W warunkach tych powstał zeolit P i Sodalit przy użyciu popiołu kolumbijskiego, oraz tylko zeolit Sodalit w przypadku zastosowania popiołu południowoamerykańskiego. Nie został opisany w literaturze przypadek jednoczesnego wystąpienia zeolitów Linde-B1 i Na-P1 podczas syntez.

Grupa VII. Grupę VII otrzymanych zeolitów stanowi mieszanina zeolitów Hydroksy-Sodalit, Na-P i Na-P1 (kolejność faz zależna od ich intensywności). Mieszanina ta wystąpiła tylko w próbce nr 23, przy zastosowaniu w procesie frakcji $0 \div 44 \mu\text{m}$ niedopalonego popiołu

lotnego, przy stężeniu popiołu lotnego 33 g dm^{-3} roztworu NaOH ($1,5 \text{ mol dm}^{-3}$), przy temperaturze reakcji 100°C i czasie trwania reakcji 4 dni. Porównując warunki powstania zeolitów w grupie VII z pozostałymi grupami widoczne jest, że faza zeolitu Hydroksy-Sodalit powstała w przypadku reakcji przebiegających w temperaturze 100°C z użyciem roztworu NaOH o koncentracji co najmniej $1,5 \text{ mol dm}^{-3}$ i przy stężeniu popiołu lotnego w roztworze 33 g dm^{-3} roztworu NaOH. Przy zwiększeniu koncentracji roztworu NaOH następowała krystalizacja dodatkowej fazy z grupy VIII JCPDS 42-0216 i zanik fazy Na-P i Na-P1 (próbki nr 23 i 27 - rys. 5-38). Natomiast przy tych warunkach zwiększenie stężenia popiołu w roztworze prowadziło do krystalizacji fazy z grupy IX JCPDS 38-0021 i również do zaniku fazy Na-P i Na-P1.

Opisane w literaturze syntetyczne zeolity Hydroksy-Sodalit powstałe z popiołu lotnego zostały przedstawione w rozdziale 2.3. Nie znaleziono w danych dostępnych w literaturze opisu reakcji przeprowadzonych w warunkach zbliżonych do warunków w jakich powstały zeolity opisane w tej grupie. Nie został również opisany przypadek jednoczesnego wystąpienia zeolitów Hydroksy-Sodalit, Na-P i Na-P1 podczas syntez.

Opierając się na danych literaturowych przyjęto, że średni stopień krystalizacji zeolitu Hydroksy-Sodalit z popiołu lotnego wynosi 54% (Mondragon et al., 1990; Querol et al., 2001).

Grupa VIII. Występuje tu mieszanina zeolitów Hydroksy-Sodalit i JCPDS 42-0216 (kolejność faz zależna od ich intensywności). Mieszanina ta wystąpiła w trzech próbkach nr: 26, 27 i 28 przy zastosowaniu w procesie frakcji $0 \div 44 \text{ }\mu\text{m}$ niedopalonego lub dopalonego popiołu lotnego o stężeniu 33 g dm^{-3} roztworu NaOH (3 mol dm^{-3}), przy temperaturze reakcji 100°C i czasie trwania reakcji 4, 5 lub 6 dni. Mieszanina występująca w opisywanej grupie różni się od grupy VII obecnością dodatkowej fazy JCPDS 42-0216. Krystalizacja fazy JCPDS 42-0216 wystąpiła na skutek zwiększenia koncentracji zastosowanego roztworu NaOH (próbki nr 23 i 26 - rys. 5-38). Dopalenie popiołu lotnego w procesie obróbki wstępnej nie powodowało zmiany grupy otrzymanego materiału zeolitycznego (próbki nr 26 i 28 - rys. 5-33). Zwiększenie stężenia popiołu lotnego w roztworze NaOH prowadziło do krystalizacji fazy JCPDS-38-0021 zamiast fazy JCPDS 42-0216 (próbki nr 27, 172 i 175 - rys. 5-33 i 5-35). Zwiększanie natomiast czasu trwania reakcji nie powodowało zmian w składzie mieszaniny (próbki nr 26, 27 i 28).

Opisane w literaturze syntetyczne zeolity Hydroksy-Sodalit przedstawione zostały w rozdziale 2.3, nie znaleziono natomiast danych na temat zeolitu JCPDS 42-0216 otrzymanego z popiołu lotnego w procesie hydrotermicznej obróbki. Brak również danych na temat stopnia krystalizacji zeolitu JCPDS 42-0216 z popiołu lotnego.

Nie znaleziono w danych dostępnych w literaturze opisu reakcji przeprowadzonych w warunkach zbliżonych do warunków w jakich powstały zeolity opisane w tej grupie. Nie został również opisany przypadek jednoczesnego wystąpienia zeolitów Hydroksy-Sodalit i JCPDS 42-0216 podczas syntez.

Grupa IX. Grupę tą stanowi mieszanina zeolitów Hydroksy-Sodalit i JCPDS 38-0021 (kolejność faz zależna od ich intensywności). Mieszanina ta wystąpiła w trzech próbkach nr: 127, 172 i 175 przy zastosowaniu w procesie frakcji $0 \div 315 \text{ }\mu\text{m}$ niedopalonego lub dopalonego popiołu lotnego o stężeniu 50 lub 100 g dm^{-3} roztworu NaOH (3 mol dm^{-3}), przy temperaturze reakcji 100°C i czasie trwania reakcji 3 dni. Mieszanina występująca w opisywanej grupie różni się od grupy VII i VIII obecnością fazy JCPDS 38-0021. Krystalizacja fazy JCPDS 42-0216 miała miejsce na skutek zwiększenia stężenia popiołu lotnego (do 50 lub 100 g dm^{-3}) w roztworze 3 mol dm^{-3} NaOH przy temperaturze reakcji 100°C . Na przykładzie próbek nr 127 i 172 widoczne jest, że obróbka wstępna przez

dopalać nie powodowała zmian wykraczających poza zakres grupy (rys. 5-33). Porównując próbki powstałe przy jednakowej temperaturze, lecz przy różnej wartości stężenia popiołu lotnego w roztworze NaOH (próbki nr 127, 172 i 27 - rys. 5-33 i 5-35) widoczne jest, że przy większych wartościach stężenia popiołu fazę JCPDS-42-0216 zastąpiła faza JCPDS-38-0021. Natomiast przy reakcjach, gdzie stężenie popiołu pozostawało niezmiennie w stosunku do próbek z opisywanej grupy, lecz temperatura reakcji była niższa (próbki nr 170, 171 i 172 - rys. 5-34 oraz 174 i 175), następowała krystalizacja faz z grupy II - Na-P i Na-P1.

Opisane w literaturze syntetyczne zeolity Hydroksy-Sodalit przedstawione zostały w rozdziale 2.3, nie znaleziono natomiast danych na temat zeolitu JCPDS 38-0021 otrzymanego z popiołu lotnego w procesie hydrotermicznej obróbki. Brak również danych na temat stopnia krystalizacji zeolitu JCPDS 38-0021 z popiołu lotnego.

Nie znaleziono w literaturze opisu odpowiadającemu dokładnie warunkom syntez opisanych w niniejszej grupie. Metoda syntezy zastosowana przez zespół Querola et al. (Querol et al., 1997) jest w pewnym stopniu zbliżona do warunków uzyskania próbki nr 127, zbliżony jest również skład chemiczny użytego popiołu - z wyjątkiem udziału Fe_2O_3 , który jest tu wyższy niż w materiale zastosowanym w niniejszej grupie. Różnicą jest tu niewiele wyższe stężenie popiołu lotnego w roztworze NaOH (55 g dm^{-3}), wyższa temperatura reakcji (150°C), oraz krótszy czas reakcji (1 dzień). W warunkach tych zidentyfikowano fazy zeolityczne Hydroksy-Sodalit, Na-P1 i Tobermonite. Metoda syntezy zastosowana przez zespół Yang i Yang (Yang, Yang., 1998) jest w pewnym stopniu zbliżona do warunków uzyskania próbki nr 175. Różny jest skład chemiczny użytego popiołu - zarówno udział SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 jest tu około połowę niższy niż w materiale zastosowanym w niniejszej grupie. Różnicą w parametrach procesu jest tu znaczne stężenie popiołu lotnego w roztworze NaOH (175 g dm^{-3}), niewiele wyższa temperatura reakcji (130°C), oraz koncentracja roztworu NaOH ($3,5 \text{ mol dm}^{-3}$). W warunkach tych zidentyfikowano fazy zeolityczne Cancrinite, Gismondite, Hydroksy-Sodalit, X. Nie został opisany w literaturze przypadek jednoczesnego wystąpienia zeolitów Hydroksy-Sodalit i JCPDS 38-0021 podczas syntez. Amrhein wraz z zespołem (Amrhein et al., 1996) przeprowadził reakcję w warunkach zbliżonych do warunków powstania próbki nr 175. Różny jest skład chemiczny użytego popiołu - zarówno udział SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 jest tu około połowę niższy niż w materiale zastosowanym w niniejszej grupie. Reakcja ta przebiegała przy nieco większym stężeniu popiołu (140 g dm^{-3}) w roztworze NaOH. W warunkach tych stwierdzona została obecność faz Na-P1 i Hydroksy-Sodalit.

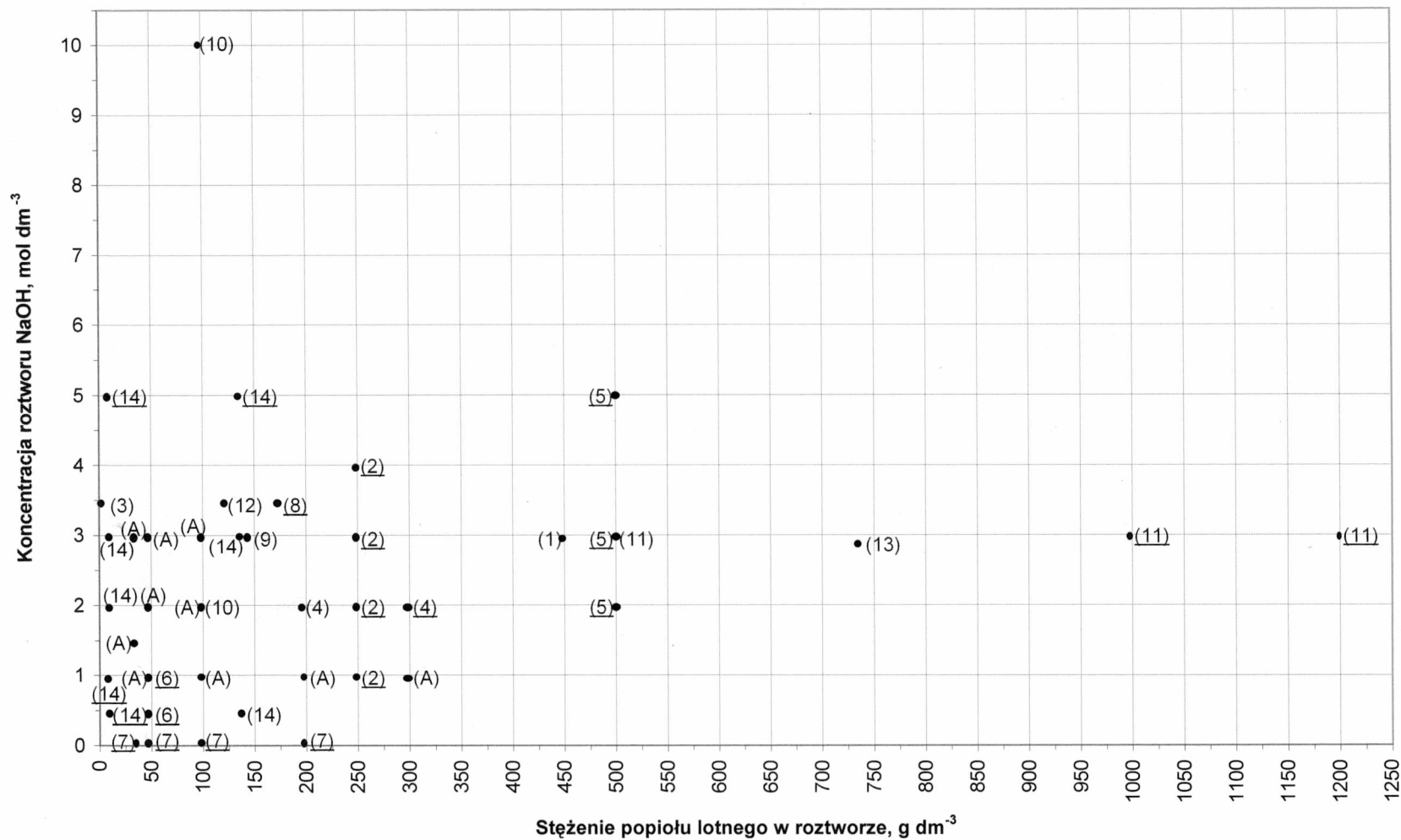
Jak zostało wykazane w literaturze (Srinivasan, Grutzeck, 1999), oraz co potwierdzają dane eksperymentalne (rys. 5-53), niespalona materia organiczna (niedopalony węgiel) nie wywiera negatywnego oddziaływania na proces krystalizacji zeolitów. Udział niedopalonego węgla w popiele ALK sięgał 2%. Zmiany tej zawartości w poszczególnych frakcjach przedstawione zostały w tabeli 4-5. Opisany przy omawianiu znaczenia zawartości części magnetycznych i palnych w popiele lotnym wpływ separacji magnetycznej na adsorpcję SO_2 dotyczył występujących w popiele lotnym cząstek aktywnych magnetycznie - głównie żelaza. Udział tych cząstek w popiele lotnym jest wyższy niż udział niespalonej materii organicznej - w popiele ALK wynosił 7,38%. Można wnioskować, że skoro obecność węgla i ferromagnetyków w popiele nie utrudnia przebiegu procesu zeolityzacji, to usunięcie zawartości tych elementów może być korzystne dla procesu jedynie w znaczeniu usunięcia w ten sposób inertej części materiału wyjściowego, a tym samym zwiększenie stężenia elementów biorących udział w reakcji w jednostce objętości. W przypadku obróbki wstępnej popiołu przez dopalanie, jedynie niedopalony węgiel zostaje usunięty z materiału wyjściowego - cząstki ferromagnetyków pozostają w popiele w postaci tlenków. W związku z tym, dopalanie nie wywiera znaczącego wpływu na przebieg reakcji ze względu na niewielką

ilość niespalonego węgla w popiele lotnym. Potwierdziła to również analiza XRD, która wykazała, że w próbkach otrzymanych na drodze obróbki hydrotermicznej zarówno niedopalonego jak i dopalonego popiołu lotnego występują takie same typy zeolitów (mieszanki typów zeolitów).

Zgodnie z wynikami przedstawionymi na rysunkach 5-41, 5-43 ÷ 5-47 można stwierdzić, że czas trwania reakcji ma przede wszystkim wpływ na ilość kryształów fazy zeolitycznej jaka w danych warunkach zostanie w danej próbce uzyskana. Nie nastąpiła przy reakcjach o dłuższym czasie krystalizacja dodatkowych faz zeolitycznych, a jedynie intensyfikacja istniejących. Po pewnym czasie trwania reakcji, kiedy faza amorficzna popiołu lotnego ulegnie odpowiedniemu rozpuszczeniu w środowisku alkalicznym i pojawiają się załączki krystalizacji, następuje wzrost kryształów zeolitów. Kinetyka tej reakcji zależna jest w dużej mierze od temperatury prowadzenia procesu, co zostało opisane przy omawianiu wpływu temperatury syntezy zeolitów na adsorpcję SO_2 . Czas reakcji pozostaje w pewnej funkcji w stosunku odwrotnie proporcjonalnym do temperatury reakcji. Wydłużenie czasu trwania reakcji umożliwia zastosowanie niższych temperatur w procesie celem osiągnięcia tego samego stopnia krystalizacji i odwrotnie.

Przeprowadzone analizy XRD pozwoliły na identyfikację powstałego z popiołu o różnym rozkładzie frakcyjnym materiału zeolitycznego. W próbce nr 24 i 97, gdzie stosunek $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ w materiale wyjściowym wynosił odpowiednio 2,07 i 2,18 (tab. 4-7) zidentyfikowano zeolit Na-P1, Na-P i Linde-B1. W próbce nr 52, gdzie stosunek $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ był równy 2,69 (średnia ważona) obecne były zeolity Na-P1 i Linde-B1. Krystalizacja Zeolitu Na-P nie nastąpiła w tym przypadku, ze względu na największą wartość stosunku $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ w materiale wyjściowym spośród opisywanych w tym zestawieniu próbek, która to wartość nie sprzyjała powstawaniu zeolitów niskokrzemowych typu Na-P. Krystalizacja pozostałych zeolitów - Na-P1 i Linde-B1 nie jest już w takiej zależności od różnic w stosunku $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ i mogą one formować się w całym zakresie występującym w wykorzystanym materiale (2,07 ÷ 2,69).

Istnieje taka zależność pomiędzy koncentracją roztworu NaOH a stężeniem popiołu lotnego w roztworze, że przy pewnej ilości popiołu w objętości roztworu koncentracja tego roztworu nie może być mniejsza niż określona wartość, ponieważ wówczas nastąpi reakcja nie wykorzystująca w pełni dostępnych składników materiału wyjściowego. Tak więc przy zachowaniu stałej koncentracji roztworu NaOH zwiększanie stężenia popiołu lotnego w roztworze powoduje zwiększenie wydajności procesu krystalizacji i stopnia transformacji popiołu w materiał zeolityczny (przy odpowiednio wysokiej temperaturze reakcji i czasie trwania reakcji). Nie znaleziono w literaturze prób opisanie zależności pomiędzy tymi dwoma parametrami reakcji (koncentracja roztworu NaOH i stężenie popiołu w roztworze) mających na celu ustalenie krzywych wyznaczających minimalną i maksymalną wartość koncentracji roztworu NaOH jaka jest konieczna do krystalizacji zeolitów dla danej wartości stężenia popiołu w roztworze, które to wykresy mogłyby być wyznaczone dla procesów przebiegających w różnych temperaturach i przy różnych czasach reakcji. Na podstawie zebranych danych literaturowych oraz danych z niniejszej pracy sporządzony został wykres ukazujący takie zestawienie (rys. 5-48). Zaznaczone zostały na nim wszystkie punkty oznaczające warunki w jakich nastąpiła krystalizacja (koncentracja roztworu NaOH i stężenie popiołu w roztworze) zbiorczo dla wszystkich temperatur przeprowadzanych reakcji i dla wszystkich czasów trwania reakcji. Punkty dla reakcji przebiegających w temperaturach wyższych niż 100°C przedstawione są na rysunku 5-48 przy użyciu wyróżnionego znacznika (podkreślenie numeru referencji).



Rysunek 5-48. Krystalizacja zeolitów przy różnych wartościach koncentracji roztworu NaOH i stężenia popiołu w roztworze.

(A) próbki z zakresu pracy, (1) Srinivasan, Grutzeck, 1999, (2) Murayama et al., 2002, (3) Kolay et al., 2001, (4) Steenbrungen, Hollman, 1998, (5) Querol et al., 2001, (6) Querol et al., 1997, (7) Querol et al., 1995, (8) Yang, Yang, 1998, (9) Amrhein et al., 1996, (10) Lin, Chsi, 1995, (11) Grutzeck, Siemer, 1997, (12) Singer et al., 1995, (13) La Rosa et al., 1992, (14) Querol et al., 2002.

Na rysunku 5-48 widoczne jest, że dla poszczególnych wartości stężenia popiołu lotnego w roztworze NaOH krystalizacja faz zeolitycznych następuje w pewnym zakresie wartości koncentracji roztworu. Część wyników prac przedstawionych na rysunku 5-48 dodatkowo wykazywała maksimum krystalizacji dla środkowych wartości zakresu koncentracji roztworu NaOH - zarówno zbyt niska jak i zbyt wysoka koncentracja powodowały osłabienie formowania się faz zeolitycznych. Jednak wystąpienie fazy zeolitycznej w punkcie (10) wydaje się wskazywać, że nie istnieje górna linia graniczna ustalającej maksymalną wartość koncentracji NaOH odpowiednią do formowania się kryształów zeolitów. Natomiast zauważyć można, że istnieje minimalna wartość koncentracji NaOH konieczna do wystąpienia krystalizacji. Biorąc pod uwagę reakcje które miały miejsce w temperaturze nie przekraczającej 100°C można zauważyć, że przy wartościach stężenia popiołu w roztworze NaOH mniejszych niż 150 g dm⁻³ minimalna wartość koncentracji roztworu NaOH wynosiła 0,5 mol dm⁻³. Przy wzroście stężenia popiołu w roztworze NaOH do 200 i 300 g dm⁻³ minimalna wartość koncentracji roztworu NaOH wynosiła 1 mol dm⁻³, a przy 750 g dm⁻³ - 3 mol dm⁻³.

5.1.4 PODSUMOWANIE SYNTEZY ZEOLITÓW

Opisane w rozdziale 5.1.3 zależności pozwalają stwierdzić, że zmieniając parametry materiału wyjściowego lub też modyfikując parametry prowadzonego procesu syntezy zeolitów z popiołów lotnych możemy wpływać na typ otrzymanego materiału zeolitycznego, co w szczególności ma znaczenie przy prowadzeniu procesów selektywnej adsorpcji (rozdz. 5.2.6). Przeprowadzone w niniejszej pracy badania procesu syntezy zeolitów z popiołów lotnych oraz identyfikacja faz zeolitycznych obecnych w otrzymanym materiale pozwoliły na obserwację zależności pomiędzy parametrami prowadzenia procesu syntezy a typem otrzymanych zeolitów. W przedstawionym w tabeli 5-2 zestawieniu widoczne jest jakie grupy zeolitów uzyskano w trakcie badań.

Grupa I, zeolit Na-X, powstał przy niskotemperaturowej obróbce (temperatura otoczenia) i przy wydłużonym czasie reakcji (3 miesiące). Zastosowano frakcji 0 ÷ 56 µm niedopalanego i niepoddawanego obróbce magnetycznej popiołu. Reakcja przeprowadzona została z zastosowaniem 1 mol dm⁻³ roztworu NaOH i przy stężeniu popiołu lotnego 300 g dm⁻³ roztworu.

Grupa II, mieszanina zeolitów Na-P i Na-P1, powstała z niedopalanym, niepoddawanych obróbce magnetycznej frakcji 0 ÷ 315 µm popiołu lotnego. Stosowany był 2 i 3 mol dm⁻³ roztwór NaOH przy stężeniu popiołu 50 i 100 g dm⁻³. Reakcje prowadzono w temperaturach 60 i 80°C przez 3 dni.

Grupa III, mieszanina zeolitów Na-P, Na-P1 i Linde-B1, powstała z niedopalanym bądź dopalanych, niepoddawanych obróbce magnetycznej frakcji 0 ÷ 56, 56 ÷ 71, 71 ÷ 100 i 0 ÷ 315 µm popiołu lotnego. Stosowany był w prawie wszystkich reakcjach 1 mol dm⁻³ roztwór NaOH (jedynie przy reakcji z użyciem stężenia popiołu 100 g dm⁻³ roztworu przebiegającej w 100°C stężenie to wynosiło 3 mol dm⁻³). Stężenie popiołu lotnego w roztworze NaOH wynosiło 50, 100, 200 lub 300 g dm⁻³ roztworu. Reakcje przebiegały w temperaturze 80 i 100°C przez 2, 3, 6, 9 lub 10 dni.

Ggrupa IV to mieszanina faz zeolitycznych Na-P1, Na-P i Linde-B1. Stosowano tu frakcje 0 ÷ 56 i 0 ÷ 315 µm popiołu lotnego dopalanego lub niedopalanego, niepoddawanego obróbce magnetycznej. Koncentracja roztworu NaOH użytego w reakcjach wynosiła

2 mol dm⁻³ roztworu. Stężenie popiołu lotnego wynosiło 50 lub 100 g dm⁻³ roztworu. Reakcje przeprowadzane były w temperaturze 100°C przez 9, 20 i 24 godziny oraz przez 3 dni.

Grupa V, mieszanina zeolitów Na-P1 i Linde-B1, powstała z niedopalanych, niepoddawanych obróbce magnetycznej frakcji 56 ÷ 315 i 0 ÷ 315 µm popiołu lotnego. Stosowany był 2 mol dm⁻³ roztwór NaOH przy stężeniu popiołu 50 g dm⁻³. Reakcje prowadzono w temperaturze 100°C przez 24 godziny.

Grupa VI, mieszanina zeolitów Linde-B1 i Na-P1, powstała z niedopalanych, niepoddawanych obróbce magnetycznej frakcji 0 ÷ 315 µm popiołu lotnego. Stosowany był 1 mol dm⁻³ roztwór NaOH przy stężeniu popiołu 100 g dm⁻³. Reakcje prowadzono w temperaturze 100°C przez 9, 20 i 24 godziny.

Grupa VII, mieszanina zeolitów Hydroksy-Sodalit, Na-P i Na-P1, powstała z niedopalanych, niepoddawanych obróbce magnetycznej frakcji 0 ÷ 44 µm popiołu lotnego. Stosowany był 1,5 mol dm⁻³ roztwór NaOH przy stężeniu popiołu 33 g dm⁻³. Reakcje prowadzono w temperaturze 100°C przez 4 dni.

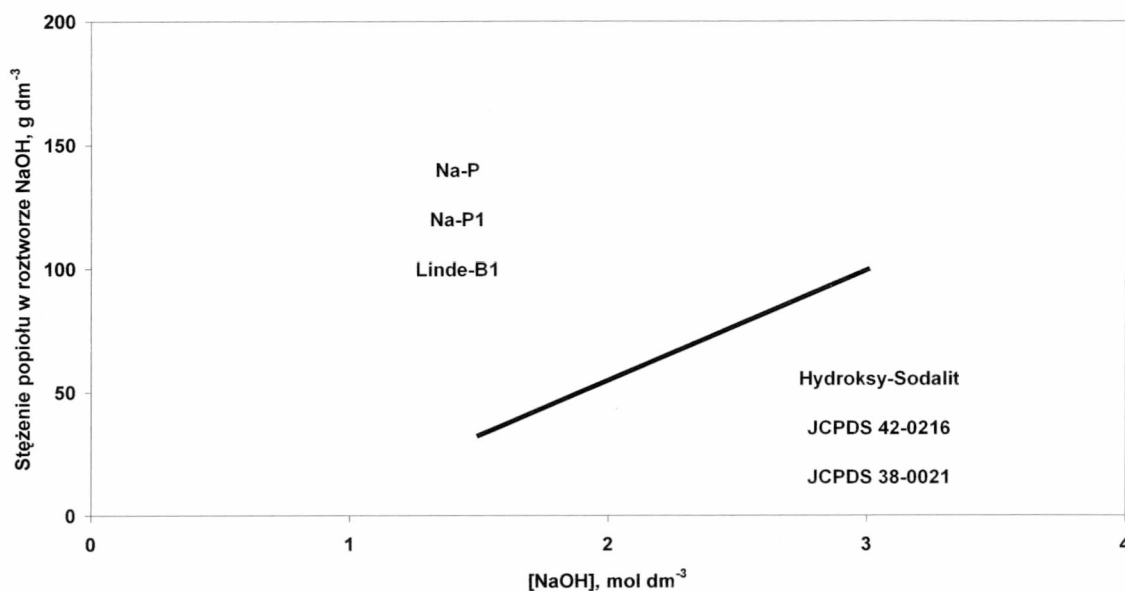
Grupa VIII, mieszanina zeolitów Hydroksy-Sodalit i JCPDS 42-0216, powstała z niedopalanych bądź dopalanych, niepoddawanych obróbce magnetycznej frakcji 0 ÷ 44 i 0 ÷ 56 µm popiołu lotnego. Stosowany był 3 mol dm⁻³ roztwór NaOH przy stężeniu popiołu 33 g dm⁻³ roztworu. Reakcje prowadzono w temperaturze 100°C przez 4 i 5 dni.

Grupa IX, mieszanina zeolitów Hydroksy-Sodalit i JCPDS 38-0021, powstała z niedopalanych, niepoddawanych obróbce magnetycznej frakcji 0 ÷ 315 µm popiołu lotnego. Stosowany był 1 mol dm⁻³ roztwór NaOH przy stężeniu popiołu 50 i 100 g dm⁻³. Reakcje prowadzono w temperaturze 100°C przez 3 dni.

Przyjęty w pracy szeroki zakres zmian wartości poszczególnych parametrów prowadzenia procesu syntezy pozwolił w niektórych przypadkach na uzyskanie zeolitów w warunkach nie opisanych w analizowanej literaturze, tak więc praca w tym zakresie stanowi poszerzenie wiedzy na temat otrzymywania zeolitów z popiołów lotnych. Równocześnie w przypadku gdy zakresów prowadzenia reakcji w niniejszej pracy pokrywał się z warunkami prezentowanymi w literaturze stwierdzono, że istnieje zbieżność otrzymanych typów faz zeolitycznych.

Znajomość danych pomiarowych z przeprowadzonych eksperymentów pozwala na odpowiednie przygotowanie materiału wyjściowego oraz dobór optymalnych parametrów prowadzenia procesu syntezy zeolitów z popiołów lotnych, w zależności od planowanego zastosowania.

Jako przykład może służyć dobór typu zeolitu w zależności od średnic kinetycznych cząstek występującego w procesie adsorbentu. Ze względu na prowadzenie procesu równoczesnej adsorpcji SO₂ i NO w obecności CO₂ i O₂ korzystne jest, aby w otrzymanym materiale zeolitycznym nie występowały fazy zeolityczne Hydroksy-Sodalitu, JCPDS 42-0216 czy też JCPDS (rozdz. 5.2.6). Na podstawie danych zawartych w rozdziale 5.1.3 można stwierdzić, że przy stosowaniu frakcji 0 ÷ 44, 0 ÷ 56 lub 0 ÷ 315 µm niedopalonego bądź dopalonego popiołu lotnego niepoddawanego obróbce magnetycznej, przy przeprowadzaniu procesu w 100°C przez 3, 4 lub 5 dni, typ faz zeolitycznych w otrzymanym materiale zeolitycznym będzie zależał od stężenia zastosowanego roztworu NaOH i od ustalonego stężenia popiołu lotnego w roztworze w sposób przedstawiony na rysunku 5-49.



Rysunek 5-49. Przykład ustalania warunków prowadzenia procesu syntezy zeolitów z popiołu lotnego celem uzyskania typu materiału zeolitycznego odpowiedniego dla planowanego procesu adsorpcji.

Możliwe jest zatem sterowanie procesem syntezy zeolitów z popiołów lotnych w sposób pozwalający na otrzymanie produktu odpowiedniego dla charakteru planowanego procesu, i może to oczywiście dotyczyć nie tylko procesów adsorpcji na zeolitach, ale między innymi również katalizy bądź wymiany jonowej czy też absorpcji metali ciężkich.

5.2 ADSORPCJA SO₂ / NO

5.2.1 ZAKRES WYKONANYCH POMIARÓW

W tabeli 5-4 zostało przedstawione zestawienie wykonanych serii pomiarowych adsorpcji. Następnie zaprezentowane są zestawienia warunków przeprowadzania procesów adsorpcji.

Tabela 5-4. Zestawienie wykonanych serii pomiarowych adsorpcji

	Obróbka wstępna		Koncentr. NaOH, mol dm ⁻³	Stężenie popiołu, g dm ⁻³	Temp. reakcji, °C	Czas reakcji	Ilość płukania	Temp. suszenia, °C	Czas suszenia	Temp. procesu adsorpcji, °C
Rozdział frakcji	0 ÷ 315	ND*	2	50	100	24h	4W	100	6h	20
	0 ÷ 56	ND	2	50	100	24h	4W	100	6h	20
	56 ÷ 315	ND	2	50	100	24h	4W	100	6h	20
Obróbka magnetyczna	0 ÷ 315	ND	2	50	100	24h	4W	100	6h	20
	M	ND	2	50	100	24h	4W	100	6h	20
Dopalenie popiołu	0 ÷ 315	D	2	50	100	24h	4W	100	6h	20
	0 ÷ 315	ND	2	50	100	24h	4W	100	6h	20
	0 ÷ 315	D	2	50	100	3d	4W	100	6h	20
	0 ÷ 315	ND	2	50	100	3d	4W	100	6h	20
Koncentracja roztworu NaOH	0 ÷ 315	D	1	50	100	3d	4W	100	6h	20
	0 ÷ 315	D	2	50	100	3d	4W	100	6h	20
	0 ÷ 315	D	3	50	100	3d	4W	100	6h	20
Stężenie popiołu	0 ÷ 315	D	1	50	100	3d	4W	100	6h	20
	0 ÷ 315	D	1	100	100	3d	4W	100	6h	20
	0 ÷ 315	D	2	50	100	3d	4W	100	6h	20
	0 ÷ 315	D	2	100	100	3d	4W	100	6h	20
	0 ÷ 315	D	3	50	100	3d	4W	100	6h	20
	0 ÷ 315	D	3	100	100	3d	4W	100	6h	20
Temperatura reakcji	0 ÷ 315	D	1	50	100	3d	4W	100	6h	20
	0 ÷ 315	D	1	50	80	3d	4W	100	6h	20
	0 ÷ 315	D	1	50	60	3d	4W	100	6h	20
	0 ÷ 315	D	1	50	20	3d	4W	100	6h	20
	0 ÷ 315	D	1	50	20	3mies	4W	100	6h	20
Czas reakcji w 20°C	0 ÷ 315	ND	2	100	20	3d	4W	100	6h	20
	0 ÷ 315	ND	2	100	20	4d	4W	100	6h	20
	0 ÷ 315	ND	2	100	20	5d	4W	100	6h	20
	0 ÷ 315	ND	2	100	20	7d	4W	100	6h	20
	0 ÷ 315	ND	2	100	20	3mies	4W	100	6h	20
Czas reakcji w 100°C	0 ÷ 315	D	2	50	100	24h	4W	100	6h	20
	0 ÷ 315	D	2	50	100	3d	4W	100	6h	20
Płukanie próbek	0 ÷ 315	ND	2	50	100	24h	6W	100	6h	20
	0 ÷ 315	ND	2	50	100	24h	4W	100	6h	20
	0 ÷ 315	ND	2	50	100	24h	1W	100	6h	20
	0 ÷ 315	ND	2	50	100	24h	0W	100	6h	20
Adsorpcja w różnych temp. + reakcja z NaOH	0 ÷ 315	ND	2	50	100	24h	0W	100	6h	20
	0 ÷ 315	ND	2	50	100	24h	0W	100	6h	70
	0 ÷ 315	ND	2	50	100	24h	0W	100	6h	120
	0 ÷ 315	ND	2	50	100	24h	0W	100	6h	170
Temperatura adsorpcji	0 ÷ 315	D	1	200	80	2d	4W	100	6h	20
	0 ÷ 315	D	1	200	80	2d	4W	100	6h	70
	0 ÷ 315	D	1	200	80	2d	4W	100	6h	120
	0 ÷ 315	D	1	200	80	2d	4W	100	6h	170
Suszenie próbek	0 ÷ 315	D	1	50	80	3d	4W	100	6h	20
	0 ÷ 315	D	1	50	80	3d	4W	100	12h	20
	0 ÷ 315	D	1	50	80	3d	4W	170	6h	20
	0 ÷ 315	D	1	50	80	3d	4W	170	12h	20
Różne typy	3A									
	4A									
	SM-27									
	Zakłady Kimura Plants									
	0 ÷ 315	D	1	50	100	3d	4W	100	6h	20

*) Oznaczenia wg rys. 4-2.

Zakres wykonanych pomiarów adsorpcji:

- SO₂ w N₂ (SO₂ - 1050 ppm) @ 20°C - 55 pomiarów
- SO₂ w N₂ (SO₂ - 1050 ppm) próbki po suszeniu 400°C, 10 h @ 20°C - 24 pomiary
- SO₂ w N₂ (SO₂ - 1050 ppm) @ 70°C - 5 pomiarów
- SO₂ w N₂ (SO₂ - 1050 ppm) @ 120°C - 4 pomiary
- SO₂ w N₂ (SO₂ - 1050 ppm) @ 170°C - 5 pomiarów
- SO₂-NO-CO₂ w N₂ (SO₂ - 2000 ppm, NO - 500 ppm, CO₂ - 10%) @ 20°C - 149 pomiarów
- NO w N₂ (NO - 500 ppm) @ 20°C - 35 pomiarów
- SO₂-NO-CO₂-O₂ w N₂ (SO₂ - 1800 ppm, NO - 450 ppm, CO₂ - 10%, O₂ - 10%) @ 20°C - 13 pomiarów
- SO₂-NO-CO₂-O₂ w N₂ (SO₂ - 1800 ppm, NO - 450 ppm, CO₂ - 10%, O₂ - 10%) @ 70°C - 8 pomiarów
- SO₂-NO-CO₂-O₂ w N₂ (SO₂ - 1800 ppm, NO - 450 ppm, CO₂ - 10%, O₂ - 10%) @ 170°C - 8 pomiarów
- SO₂-NO-CO₂-O₂ w N₂ (SO₂ - 1800 ppm, NO - 450 ppm, CO₂ - 10%, O₂ - 10%)
 - a) adsorpcja @ 20°C - 1 pomiar
 - b) desorpcja @ 20 ÷ 200°C - 1 pomiar

Zestawienie warunków prowadzenia procesów adsorpcji SO₂:

- temperatura adsorpcji 20°C, stężenie SO₂ 1050 ppm, temperatura otoczenia 20°C, ciśnienie atmosferyczne 1033 hPa (dla pomiarów dotyczących próbek poddawanych suszeniu w 400°C przez 10 h temperatura otoczenia 25°C i ciśnienie atmosferyczne 1017 hPa)
- temperatura adsorpcji 70°C, stężenie SO₂ 1050 ppm, temperatura otoczenia 20°C, ciśnienie atmosferyczne 1027 hPa
- temperatura adsorpcji 120°C, stężenie SO₂ 1050 ppm, temperatura otoczenia 20°C, ciśnienie atmosferyczne 1027 hPa
- temperatura adsorpcji 170°C, stężenie SO₂ 1050 ppm, temperatura otoczenia 20°C, ciśnienie atmosferyczne 1027 hPa

Zestawienie warunków prowadzenia procesów adsorpcji NO:

- temperatura adsorpcji 22°C, stężenie NO 500 ppm, temperatura otoczenia 22°C, ciśnienie atmosferyczne 1020 hPa

Zestawienie warunków prowadzenia procesów jednoczesnej adsorpcji SO₂ i NO:

- temperatura adsorpcji 25°C, stężenie SO₂ 2000 ppm, stężenie NO 500 ppm, udział CO₂ 10%, temperatura otoczenia 25°C, ciśnienie atmosferyczne 1013 hPa

Zestawienie warunków prowadzenia procesów jednoczesnej adsorpcji SO₂ i NO przy obecności O₂:

- temperatura adsorpcji 25°C, stężenie SO₂ 1800 ppm, stężenie NO 450 ppm, udział CO₂ 10%, udział O₂ 10%, temperatura otoczenia 25°C, ciśnienie atmosferyczne 1020 hPa
- temperatura adsorpcji 70°C, stężenie SO₂ 1800 ppm, stężenie NO 450 ppm, udział CO₂ 10%, udział O₂ 10%, temperatura otoczenia 23°C, ciśnienie atmosferyczne 1008 hPa
- temperatura adsorpcji 170°C, stężenie SO₂ 1800 ppm, stężenie NO 450 ppm, udział CO₂ 10%, udział O₂ 10%, temperatura otoczenia 25°C, ciśnienie atmosferyczne 1022 hPa

Wymienione w powyższych zestawieniach serie pomiarowe realizowane były przy przepływie gazu modelowego przez reaktor 60 dm³ h, masa próbki wynosiła 2 g, natomiast gazem inertnym był azot.

Dla porównania wyznaczonych czasów przebiccia, t_b , i nasycenia, t_f , złoża dla różnych próbek, oraz obliczonych wartości pojemności sorpcyjnej A_b złoża (od początku pomiaru do czasu przebiccia t_b) i pojemności A_f oznaczającej pojemność całkowitą (obliczona od rozpoczęcia pomiaru do osiągnięcia na wylocie 95% koncentracji wlotowej adsorbentu), opracowano wykresy słupkowe dla czasów przebiccia i nasycenia oraz wykresy liniowe dla pojemności sorpcyjnej. Pod słupkami oznaczającymi wielkość adsorpcji na wykresach podano nazwę zmienianego parametru reakcji oraz w nawiasie numer danej próbki zgodnie z numeracją z tabeli zbiorczej nr 5-1.

Zaprezentowane na wykresach dane serii pomiarowych zostały odpowiednio pogrupowane, tak, aby wykazać wpływ zmian poszczególnych parametrów procesu syntezy zeolitów i warunków prowadzenia procesów adsorpcji na kinetykę adsorpcji SO_2 i NO :

1. Frakcje popiołu lotnego użytego do syntez.
2. Zawartość części magnetycznych i palnych w popiele lotnym.
3. Warunki prowadzenia procesu syntezy:
 - a) koncentracja roztworu NaOH użytego podczas syntezy zeolitów
 - b) stężenie popiołu w roztworze NaOH
 - c) temperatura reakcji syntezy zeolitów
 - d) czas trwania reakcji syntezy zeolitów
 - e) płukanie materiału zeolitycznego
 - f) warunki suszenia materiału zeolitycznego
4. Temperatura prowadzenia procesu adsorpcji.
5. Różne typy zeolitów.

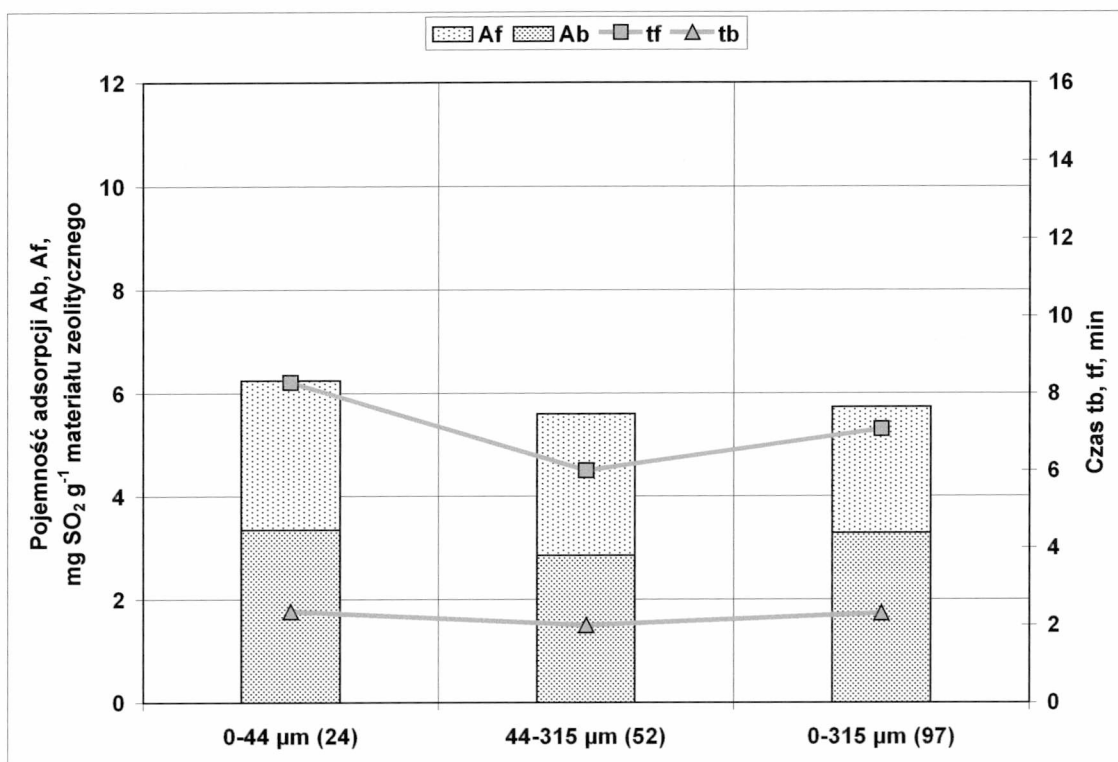
W przypadku serii z obecnością O_2 wykresy służyły określeniu różnic pomiędzy uzyskanymi wielkościami pojemności sorpcyjnej złoża w przypadku jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO bez obecności O_2 oraz z obecnością O_2 .

5.2.2 ADSORPCJA SO_2

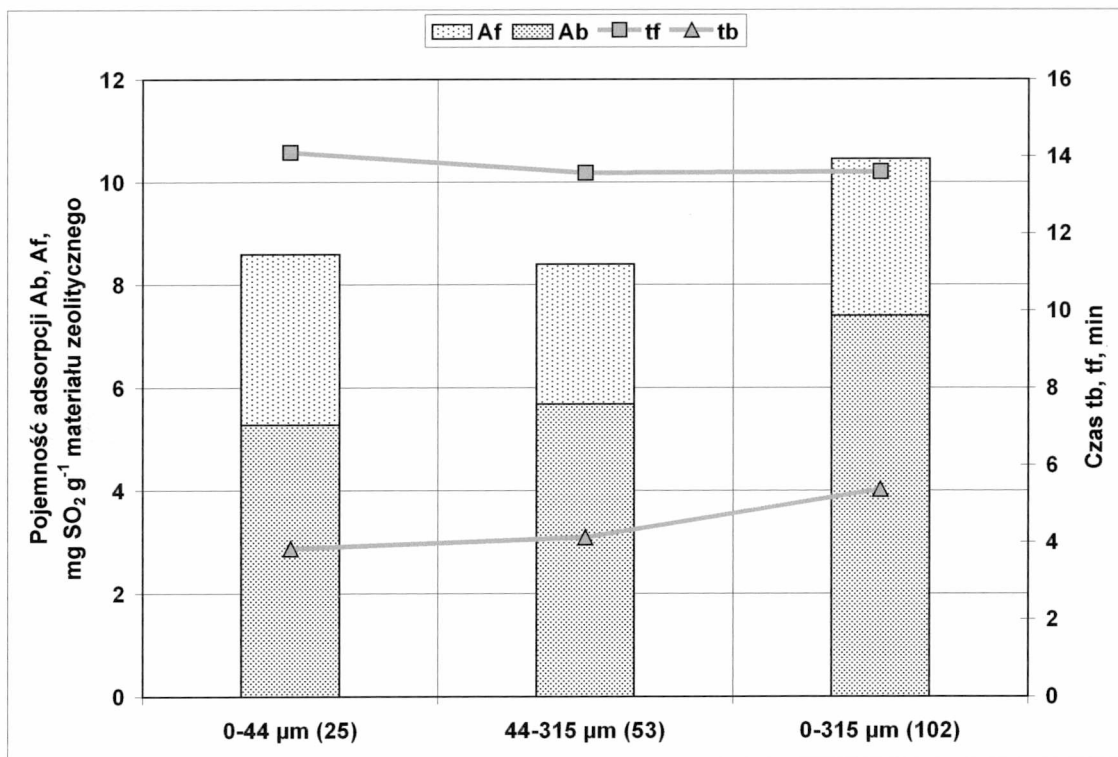
Warunki w jakich przeprowadzono pomiary adsorpcji SO_2 na stałym złożu próbek otrzymanego materiału zeolitycznego zostały przedstawione w rozdziale 5.2.1.

Wyniki badań pojemności sorpcyjnej dla SO_2 na otrzymanym materiale zeolitycznym, oraz na zeolitach komercyjnych zaprezentowano na rysunkach 5-50 ÷ 5-80. Otrzymane dla każdej z próbek wartości pozwoliły na wykazanie relacji pomiędzy odpowiednimi warunkami prowadzenia procesu zeolityzacji i warunkami prowadzenia procesu adsorpcji a uzyskanymi wielkościami pojemności sorpcyjnej złoża dla SO_2 .

Wpływ frakcji popiołu lotnego.



Rysunek 5-50. Wpływ frakcji popiołu lotnego na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 24, 52, 97. Numeracja próbek wg tab. 5-1.



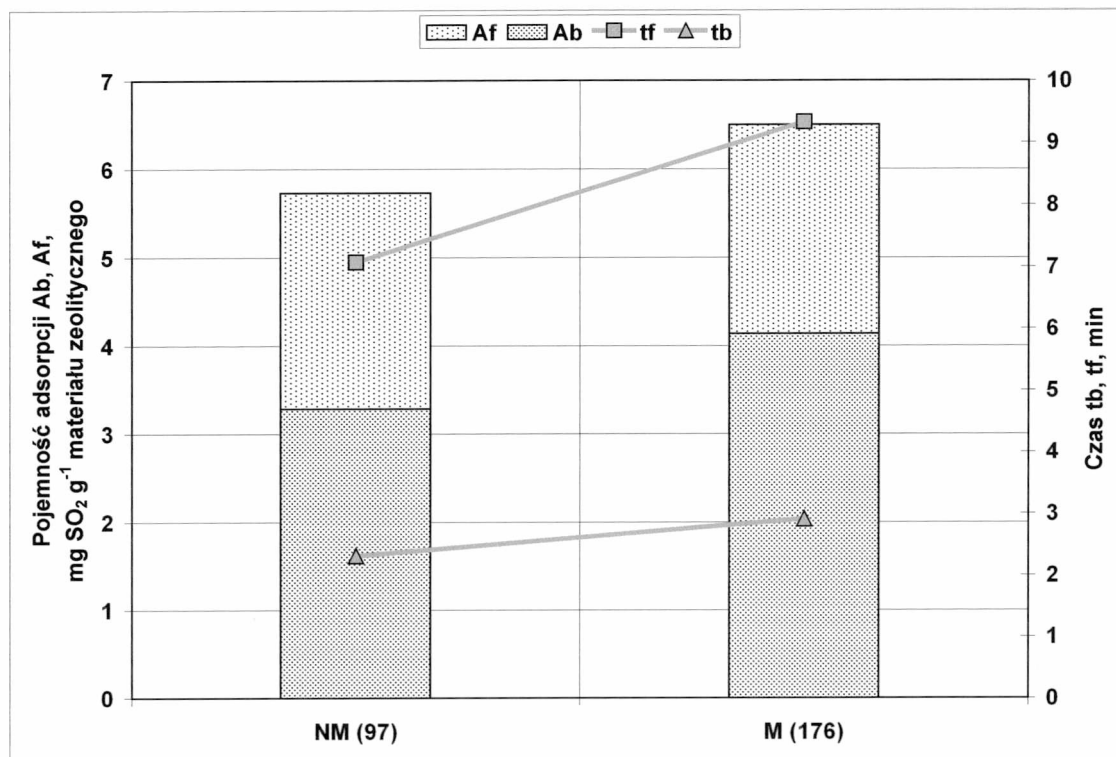
Rysunek 5-51. Wpływ frakcji popiołu lotnego na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 25, 53 i 102. Próbki po dehydratacji w temp. 400°C . Numeracja próbek wg tab. 5-1.

Porównując dane z rysunku 5-50 widoczne jest, że największą wartość adsorpcji zarejestrowano dla materiału zeolitycznego powstałego z frakcji $0 \div 44 \mu\text{m}$ popiołu lotnego (próbka nr 24). Udział tych frakcji w popiele stanowi 61,5% (tab. 4-5). Wyniki dla frakcji popiołu $0 \div 315 \mu\text{m}$ (próbka nr 97) są jednakowe jak w przypadku frakcji $0 \div 44 \mu\text{m}$ przy porównaniu adsorpcji A_b (która nastąpiła w czasie t_b) i niewiele od nich mniejsze w przypadku adsorpcji całkowitej A_r (przy czasie t_r). Natomiast wartości pojemności sorpcyjnej dla frakcji $44 \div 315 \mu\text{m}$ popiołu (próbka nr 52) są mniejsze niż w przypadku pozostałych próbek. Udział frakcji $44 \div 315 \mu\text{m}$ w popiele równy jest 38,5% (tab. 4-5). Jako że drobniejsze cząstki popiołu lotnego szybciej ulegają procesowi rozpuszczania fazy amorficznej, wyjaśnia to dlaczego użycie w procesie obróbki hydrotermicznej wyłącznie frakcji $0 \div 44 \mu\text{m}$ wpływa w pewnym stopniu korzystnie na proces zeolityzacji popiołu lotnego i w konsekwencji prowadzi do uzyskania większych wartości adsorpcji. W przypadku próbki nr 52, gdzie frakcje $0 \div 44 \mu\text{m}$ zostały usunięte, obecne w niej frakcje powyżej $44 \mu\text{m}$ wolniej ulegały rozpuszczaniu i pękaniu, w związku z czym w takich samych warunkach i przy tym samym czasie reakcji krystalizacja zeolitów nie nastąpiła w takim stopniu jak w próbkach 24 i 97, gdzie frakcje $0 \div 44 \mu\text{m}$ były obecne, co w efekcie spowodowało uzyskanie mniejszych wartości adsorpcji SO_2 .

Opisane powyżej zależności oparte na rysunku 5-50 dotyczą próbek w których dehydratacja przeprowadzona została w temperaturze 100°C . Próbki tego materiału zeolitycznego poddano w kolejnych badaniach również procesowi dalszej dehydratacji w temperaturze 400°C i przeprowadzono na nich badania adsorpcji SO_2 (rys. 5-51). Widoczny jest tu wzrost wartości pojemności sorpcyjnej we wszystkich przedziałach frakcji, w stosunku do wartości z rys. 5-50. Różnią się natomiast relacje pomiędzy wielkościami adsorpcji SO_2 jakie zarejestrowano dla poszczególnych przedziałów frakcji zastosowanego popiołu lotnego w odniesieniu do próbek podlegających dehydratacji w 100°C . Największą wartość adsorpcji obserwujemy dla próbki powstałej przy użyciu frakcji $0 \div 315 \mu\text{m}$ popiołu lotnego. Wartości dla frakcji $0 \div 44 \mu\text{m}$ i $44 \div 315 \mu\text{m}$ są do siebie zbliżone. Dehydratacja zeolitu Linde-B1 przebiega liniowo i jest on stabilny w wyższych temperaturach, a ponieważ stanowi on główną fazę zeolityczną we wszystkich trzech próbkach, wyjaśnia to ogólne zwiększenie wartości adsorpcji w próbkach w stosunku do próbek suszonych w 100°C . Natomiast można przypuszczać, że inny układ wielkości adsorpcji pomiędzy poszczególnymi frakcjami wynika z wartości temperatury przy jakiej rozpoczyna się proces zmian struktury zeolitycznej i różnego przebiegu tych zmian w zależności od wielkości frakcji. Breck podaje (Breck, 1974), że temperatura ta dla zeolitów Na-P i Na-P1 wynosi 250°C , oraz że dehydratacja z maksymalnym ubytkiem masy zachodzi skokowo w zakresie temperatur $115 \div 140^\circ\text{C}$. Możemy jednak wnioskować, że w temperaturze 400°C struktura zeolitów nie uległa jeszcze zniszczeniu, jednak w próbce nr 25 widoczne jest już zmniejszenie pojemności sorpcyjnej względem pozostałych dwóch próbek. Możliwe jest w związku z tym, że fazy zeolityczne skryształizowane na powierzchni cząsteczek frakcji $44 \div 315 \mu\text{m}$ są bardziej odporne na zmiany strukturalne pod wpływem podwyższonej temperatury.

Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że najbardziej przydatne frakcje popiołu lotnego w zastosowaniu jako materiał wyjściowy do syntezy materiału zeolitycznego wykorzystanego przy adsorpcji SO_2 , to frakcje poniżej $56 \mu\text{m}$. Jednak wzięwszy pod uwagę możliwość przeprowadzania procesu adsorpcji lub też dehydratacji w wyższych temperaturach (powyżej 250°C), korzystniejsze jest zastosowanie nierozdzielanych frakcji popiołu ($0 \div 315 \mu\text{m}$). Natomiast stosowanie tego typu obróbki może być zasadne w przypadku rozważania możliwości granulacji materiału zeolitycznego, ze względu na uzyskanie dzięki temu bardziej ujednoliconego produktu.

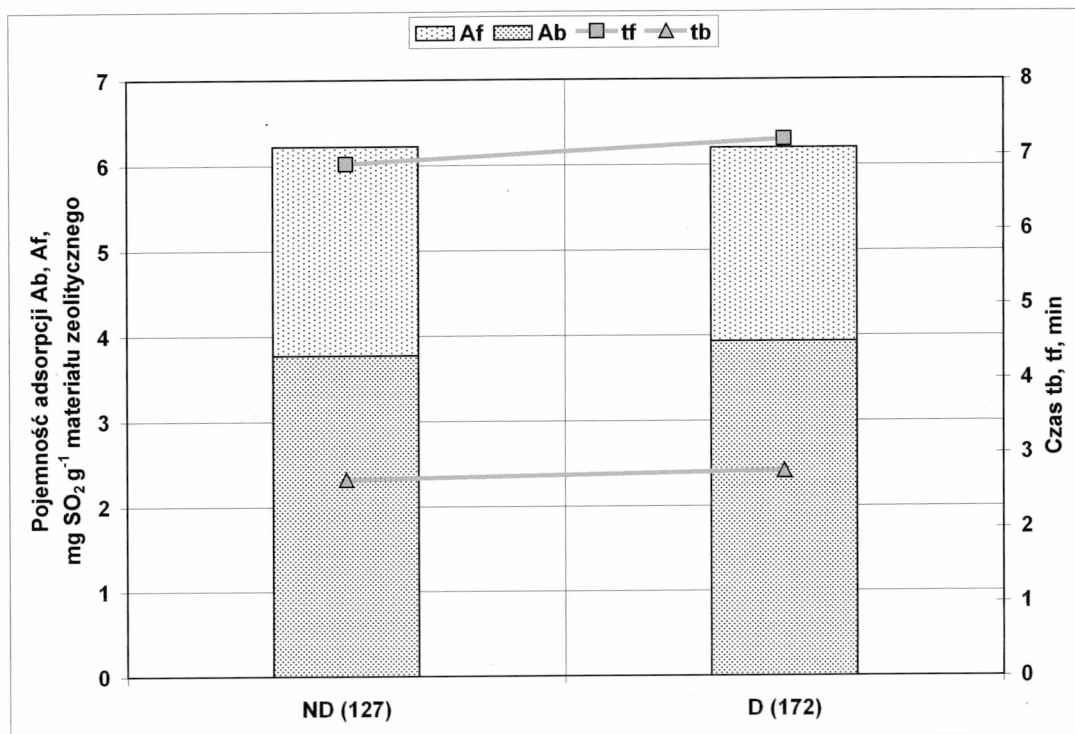
Wpływ zawartości części magnetycznych i palnych w popiele lotnym.



Rysunek 5-52. Wpływ obróbki magnetycznej popiołu lotnego na kinetykę adsorpcji SO₂ - próbki nr 97 i 176.

Numeracja próbek wg tab. 5-1.

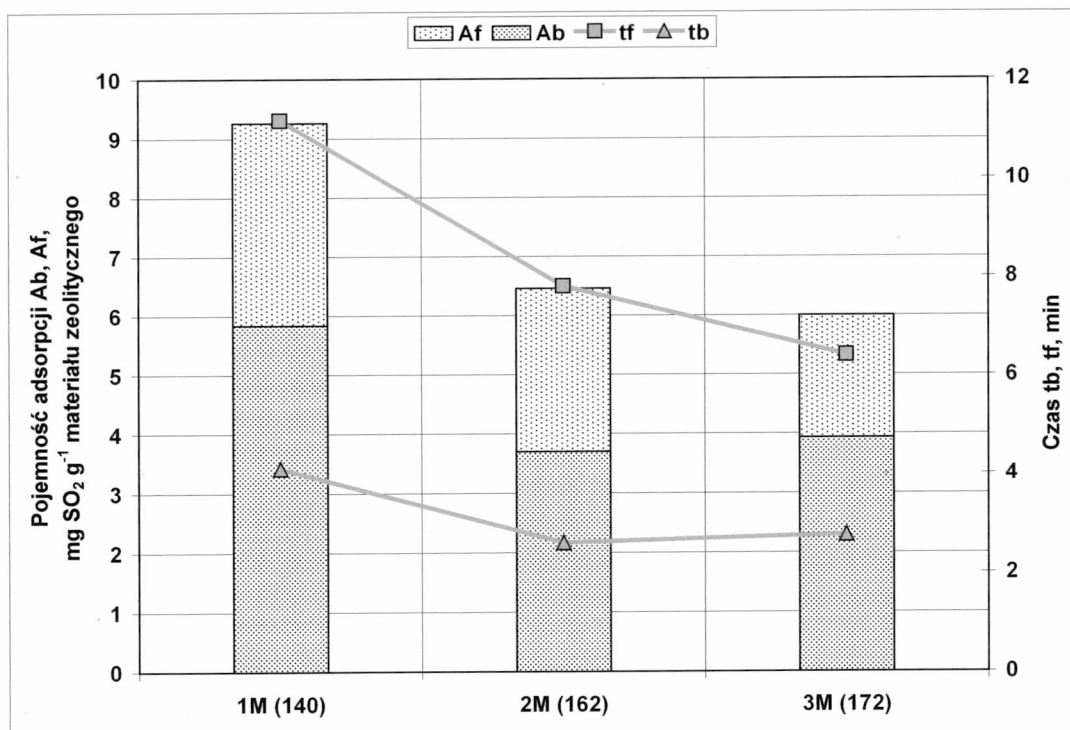
Rysunek 5-52 dotyczący obróbki magnetycznej wykazał zwiększenie zdolności adsorpcyjnych materiału zeolitycznego powstałego z materiału poddanemu obróbce, jednak ze względu na niewielką różnicę i duży stopień trudności separacji magnetycznej, nie należy spodziewać się zbyt wielkich korzyści z zastosowaniu tego procesu podczas obróbki wstępnej. Niemniej jednak opłacalność ta zależeć będzie od kosztów ewentualnie zastosowanej techniki separacji magnetycznej i możliwości recyklingu oddzielonych cząstek. Zaobserwowane różnice w wartościach pojemności sorpcyjnej wynikają z występującej w popiele ilości żelaza Fe, która może sięgać nawet 10% (tab. 4-3). Usunięcie tej zawartości powoduje, że w jednostce masy materiału wyjściowego poddanego obróbce zwiększa się ilość składników które mogą wziąć udział w reakcji zeolityzacji, w porównaniu do jednostki masy popiołu niepoddanego obróbce, co powoduje obserwowane na rys. 5-52 zmiany w wielkościach pojemności sorpcyjnej. Ponadto zeolityzacja jaka miała miejsce w przypadku próbki niepoddanej obróbce magnetycznej wskazuje, że obecność cząstek żelaza w procesie nie powoduje blokowania krystalizacji zeolitów, która to kwestia podnoszona była w literaturze (Mondragon et al., 1990).



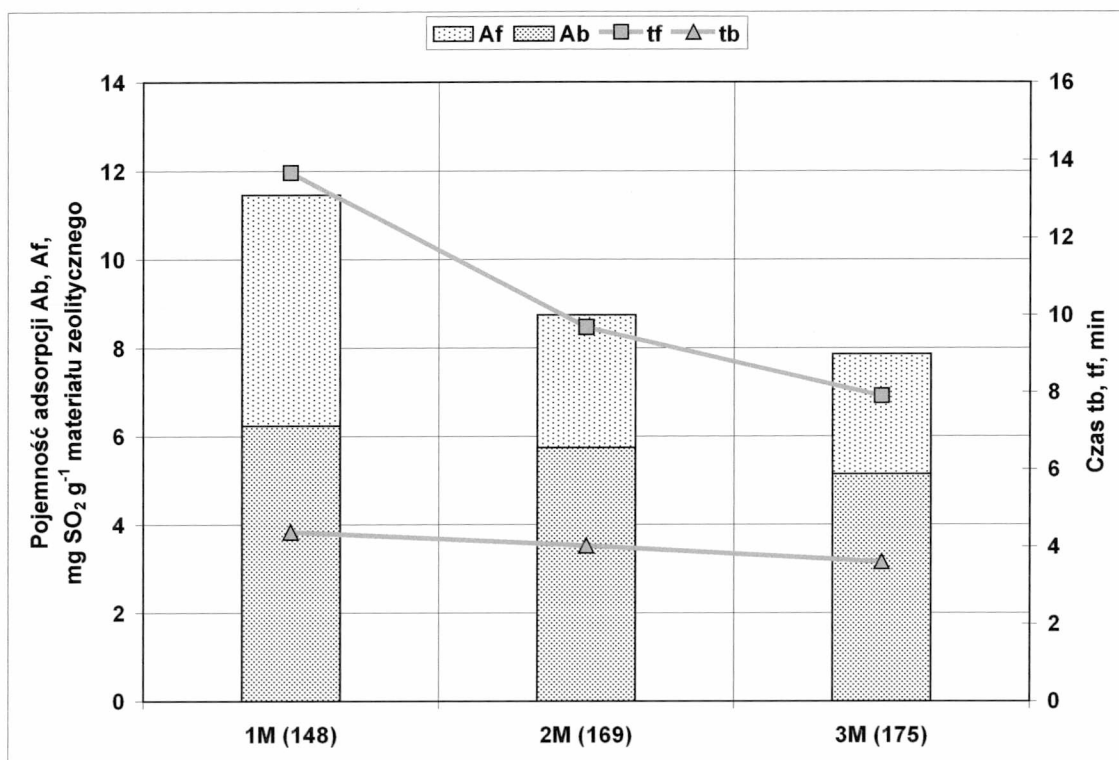
Rysunek 5-53. Wpływ dopalania popiołu lotnego na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 127 i 172. Numeracja próbek wg tab. 5-1.

Na rysunku 5-53 widoczne jest, że adsorpcja zarówno jaka nastąpiła w czasie przebiecia złoża t_b oraz jaka nastąpiła w czasie osiągnięcia na wylocie reaktora stężenia wlotowego SO_2 A_f jest nieznacznie większa dla próbki otrzymanej z dopalonego popiołu lotnego.

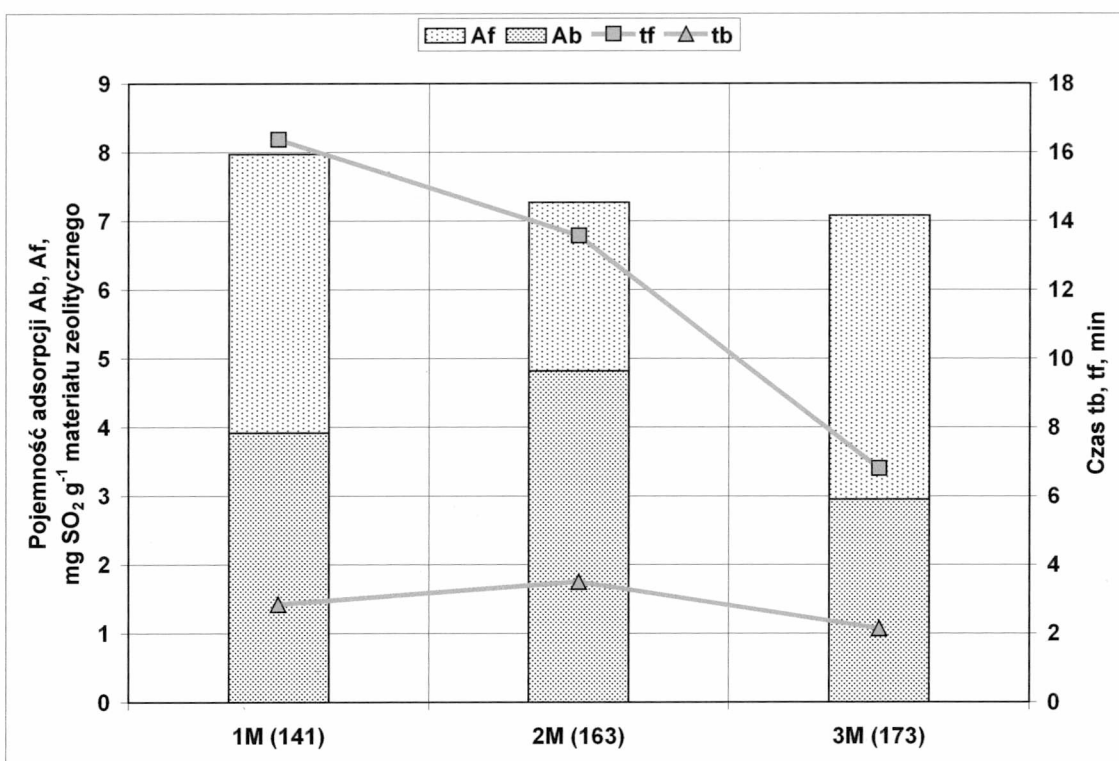
Wpływ koncentracji roztworu NaOH użytego podczas syntezy zeolitów.



Rysunek 5-54. Wpływ koncentracji roztworu NaOH na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 140, 162 i 172. Numeracja próbek wg tab. 5-1.



Rysunek 5-55. Wpływ koncentracji roztworu NaOH na kinetykę adsorpcji SO₂ - próbki nr 148, 169 i 175. Numeracja próbek wg tab. 5-1.

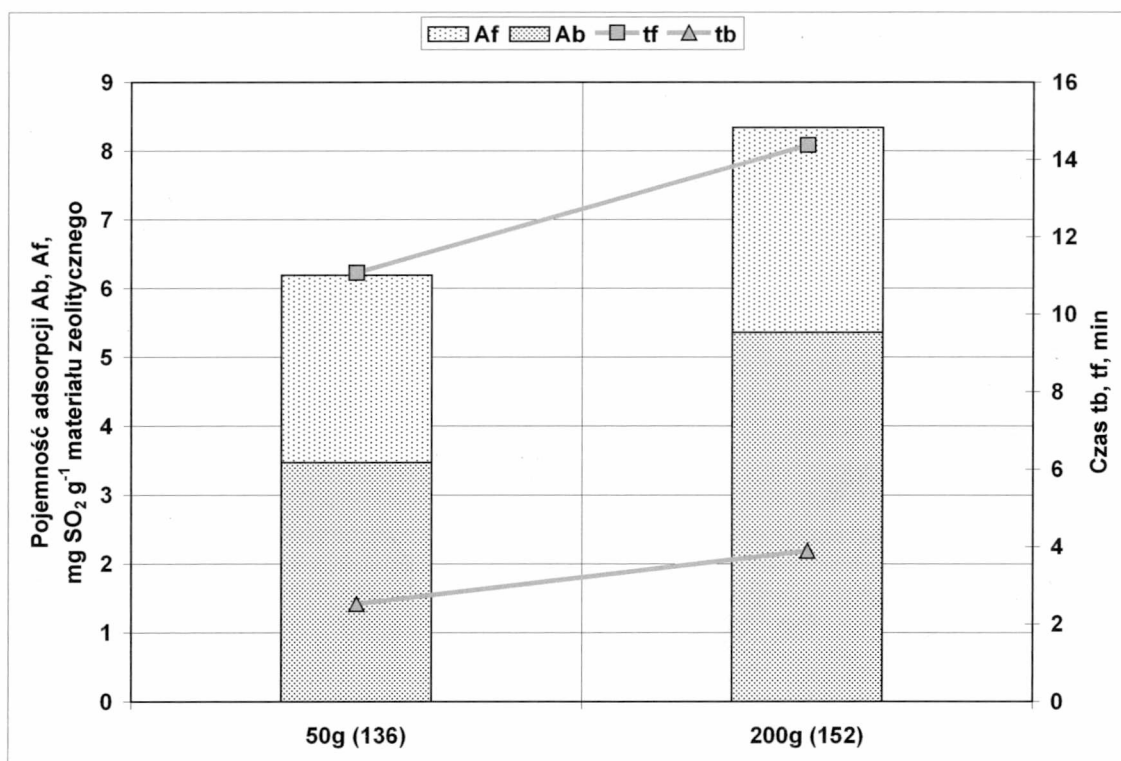


Rysunek 5-56. Wpływ koncentracji roztworu NaOH na kinetykę adsorpcji SO₂ - próbki nr 141, 163 i 173. Próbki po dehydratacji w temp. 400°C. Numeracja próbek wg tab. 5-1.

Analizując dane przedstawione na rysunkach 5-54 ÷ 5-56 można stwierdzić, że największe wartości adsorpcji SO_2 zostały zarejestrowane w przypadku próbek powstałych przy zastosowaniu roztworu 1 mol dm^{-3} NaOH. Widoczne jest, że zastosowanie roztworu o tej koncentracji sprzyja krystalizacji zeolitów Na-P, Na-P1 i Linde-B1 (próbki nr 140, 148, 141). W przypadku próbek powstałych przy użyciu roztworu 2 mol dm^{-3} NaOH, gdzie występowały zeolity Na-P1 i Na-P (bez zeolitu Linde-B1), zarejestrowane wartości adsorpcji są mniejsze niż w przypadku roztworu 1 mol dm^{-3} NaOH (próbki nr 162, 169, 163). Dalsze zwiększanie koncentracji roztworu NaOH prowadziło do krystalizacji faz Hydroksy-Sodalitu i zeolitu JCPDS 38-0021. Te same zależności zaobserwowano dla próbek, w których zastosowano drugie suszenie w temperaturze 400°C . Ze względu na adsorpcję SO_2 na otrzymanych próbkach, najkorzystniejsze jest utrzymanie wartości 1 mol dm^{-3} koncentracji roztworu NaOH. Przy zastosowaniu wartości koncentracji roztworu NaOH $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ proces krystalizacji zeolitów zachodzi tylko w temperaturach większych niż 150°C , a przy koncentracji $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ nie zachodzi nawet przy temperaturze reakcji sięgającej 200°C (Querol et al., 1997).

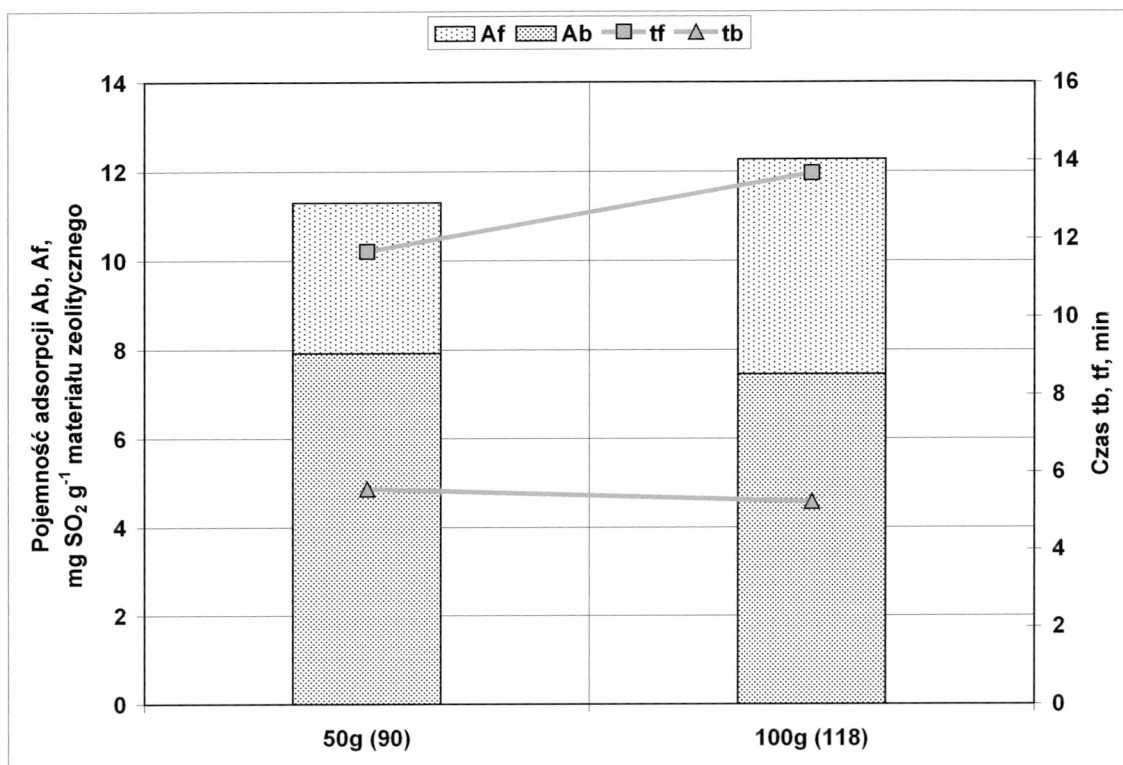
Opisana dla próbek powstałych przy użyciu roztworu 1 mol dm^{-3} NaOH maksymalna wartość adsorpcji SO_2 może wynikać z właściwości zeolitów Na-P, Na-P1 oraz Linde-B1. Zwiększenie wielkości adsorpcji dla próbki nr 163 i spadek dla próbki nr 141 (rys. 5-56) wynika z charakteru zmian położenia kationów Na^+ , co zostało opisane przy omawianiu wpływu warunków suszenia materiału zeolitycznego na adsorpcję SO_2 .

Wpływ stężenia popiołu w roztworze NaOH podczas syntezy zeolitów.

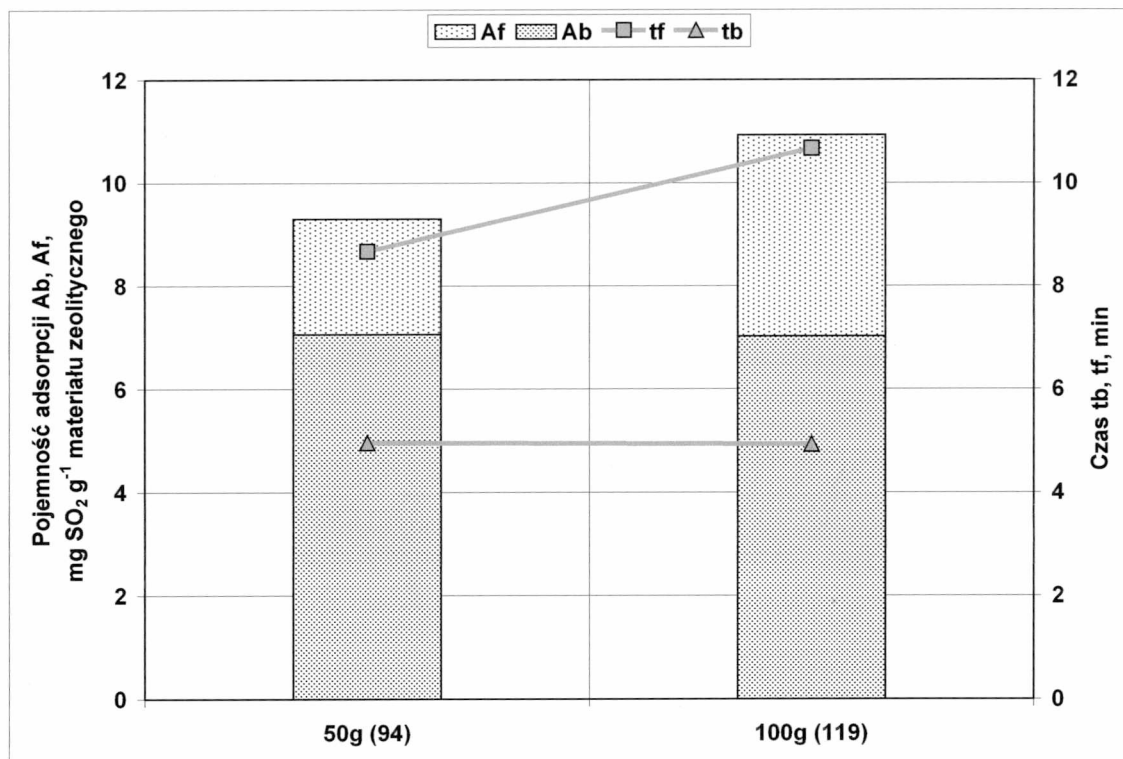


Rysunek 5-57. Wpływ stężenia popiołu w roztworze NaOH na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 136 i 152.

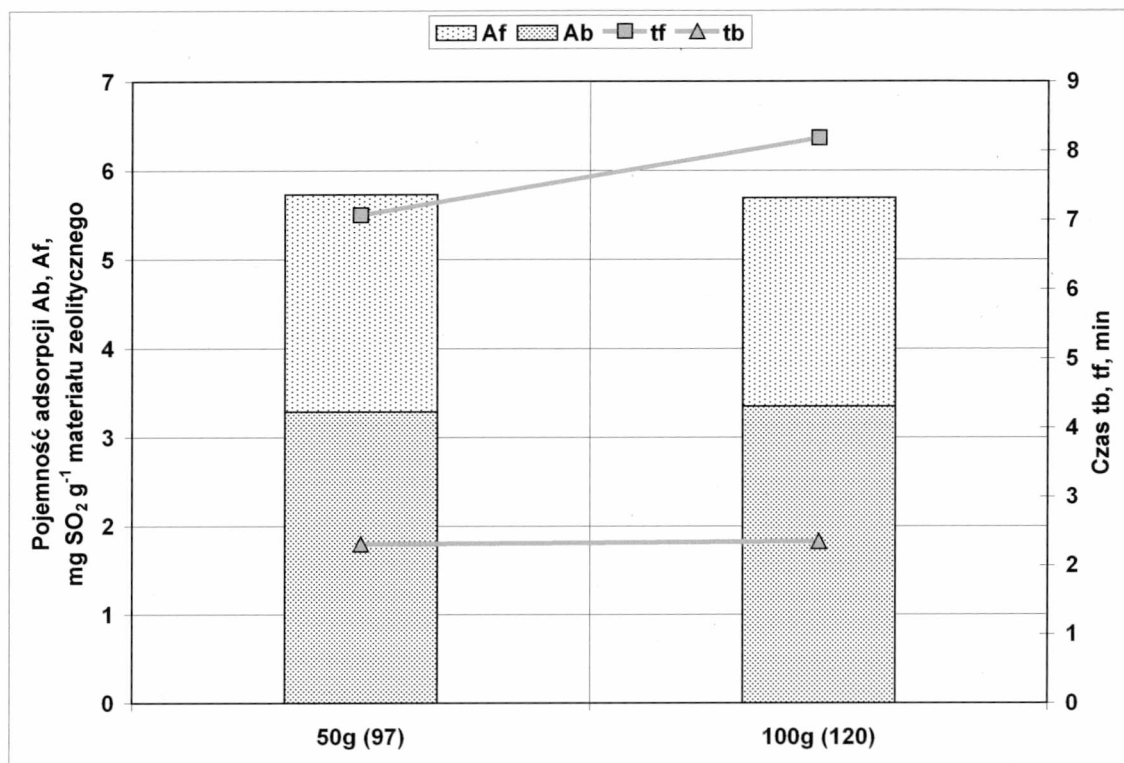
Próbki po dehydratacji w temp. 400°C . Numeracja próbek wg tab. 5-1.



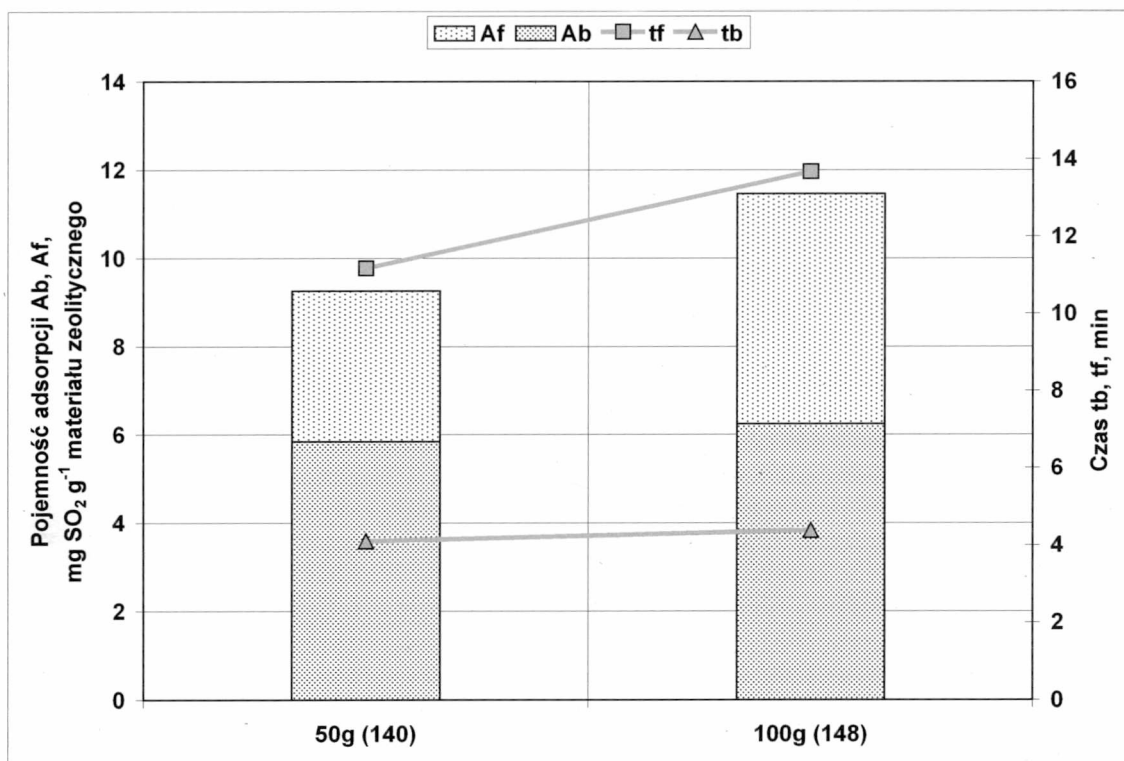
Rysunek 5-58. Wpływ stężenia popiołu w roztworze NaOH na kinetykę adsorpcji SO₂ - próbki nr 90 i 118. Numeracja próbek wg tab. 5-1.



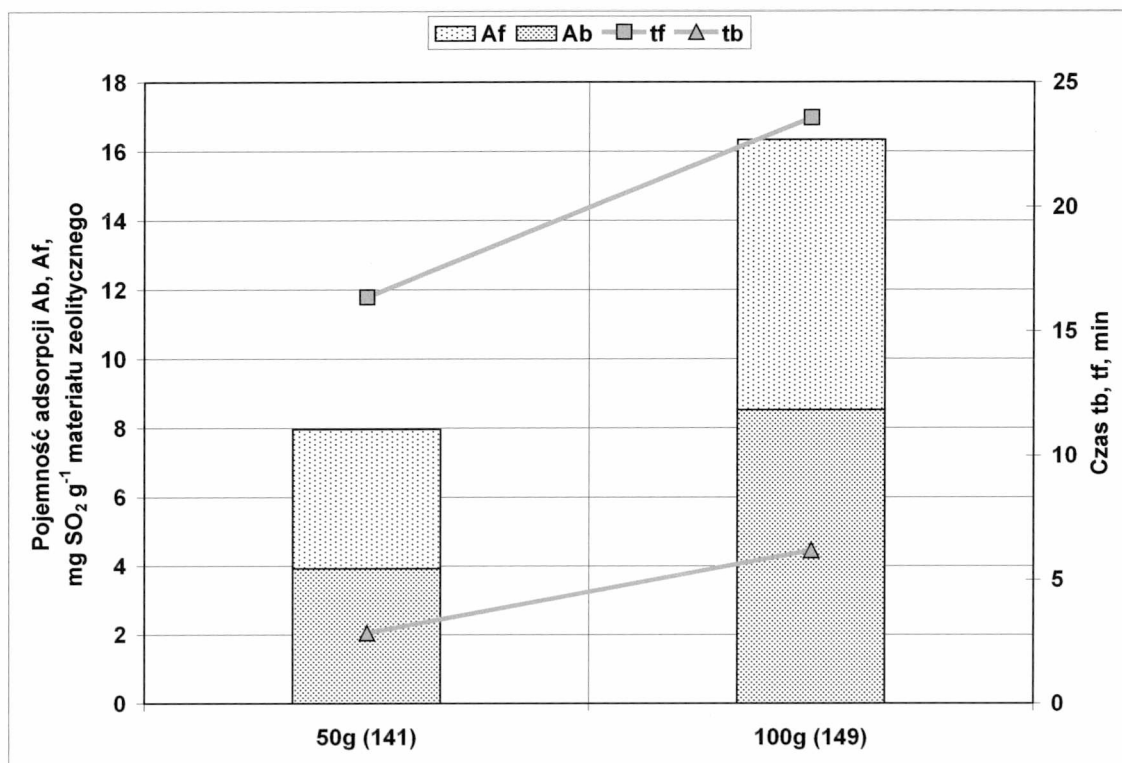
Rysunek 5-59. Wpływ stężenia popiołu w roztworze NaOH na kinetykę adsorpcji SO₂ - próbki nr 94 i 119. Numeracja próbek wg tab. 5-1.



Rysunek 5-60. Wpływ stężenia popiołu w roztworze NaOH na kinetykę adsorpcji SO₂ - próbki nr 97 i 120. Numeracja próbek wg tab. 5-1.



Rysunek 5-61. Wpływ stężenia popiołu w roztworze NaOH na kinetykę adsorpcji SO₂ - próbki nr 140 i 148. Numeracja próbek wg tab. 5-1.

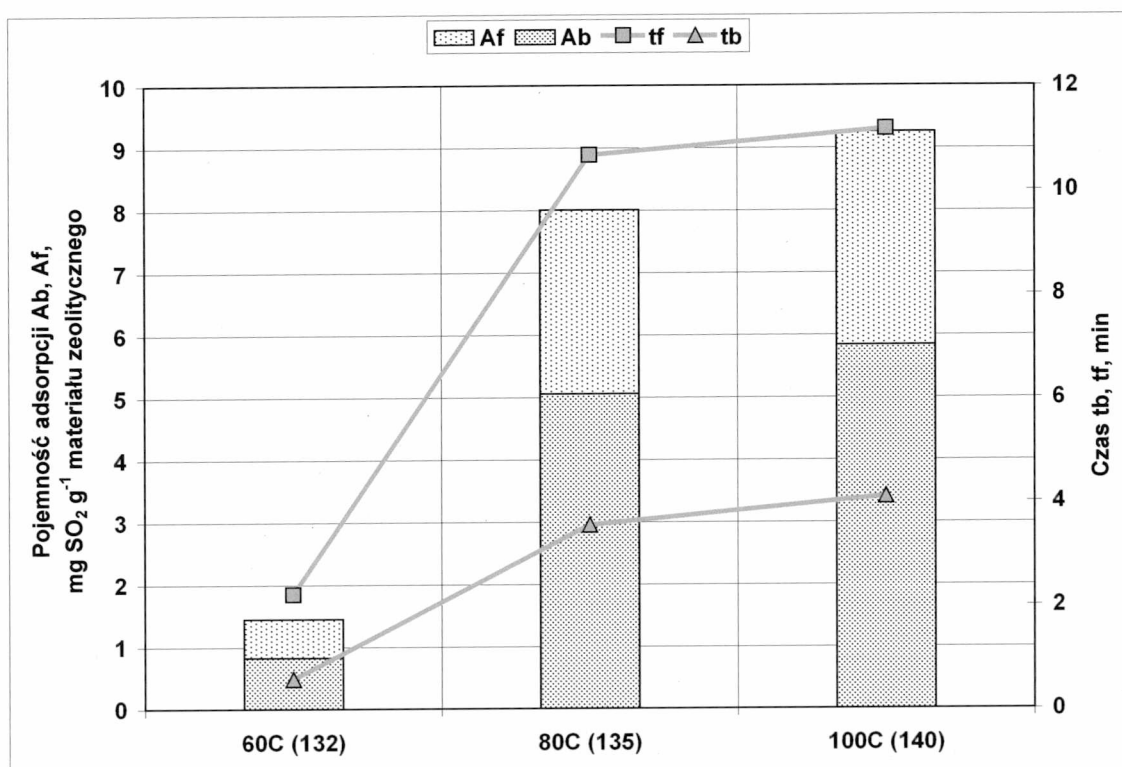


Rysunek 5-62. Wpływ stężenia popiołu w roztworze NaOH na kinetykę adsorpcji SO₂ - próbki nr 141 i 149.

Próbki po dehydratacji w temp. 400°C. Numeracja próbek wg tab. 5-1.

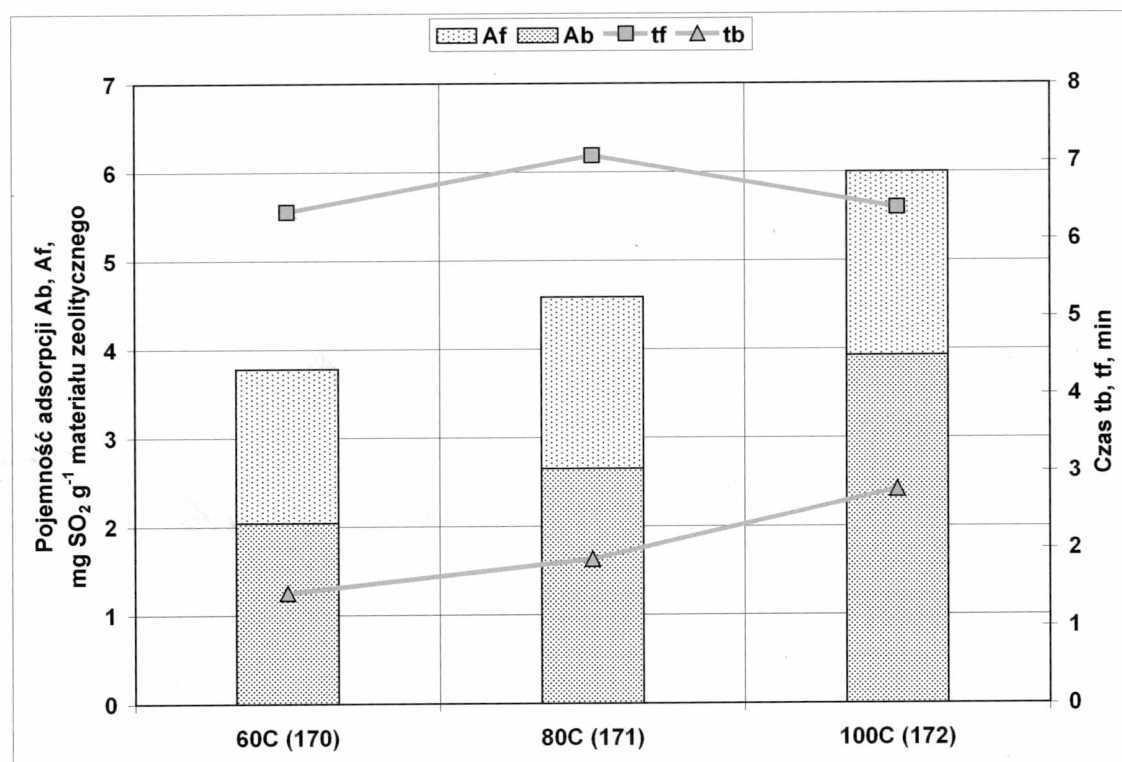
Analiza przedstawionych na rysunkach 5-57 ÷ 5-62 zależności wielkości adsorpcji SO₂ i zmian stężenia popiołu lotnego w stosowanym w reakcji roztworze NaOH pozwoliła stwierdzić, że większe stężenie popiołu lotnego powodowało, że następował większy stopień konwersji popiołu lotnego w materiał zeolityczny, a w konsekwencji zwiększenie wielkości adsorpcji SO₂. Nie następowała tu różnica w typie otrzymanego zeolitu - przy całym zakresie zmian stężenia popiołu, przy pozostałych parametrach procesu niezmiennych, zidentyfikowano jednakowe mieszaniny zeolitów. Zależności te występowały przy różnych zakresach koncentracji roztworu NaOH, temperatury i czasu reakcji.

Wpływ temperatury i czasu trwania syntezy zeolitów.



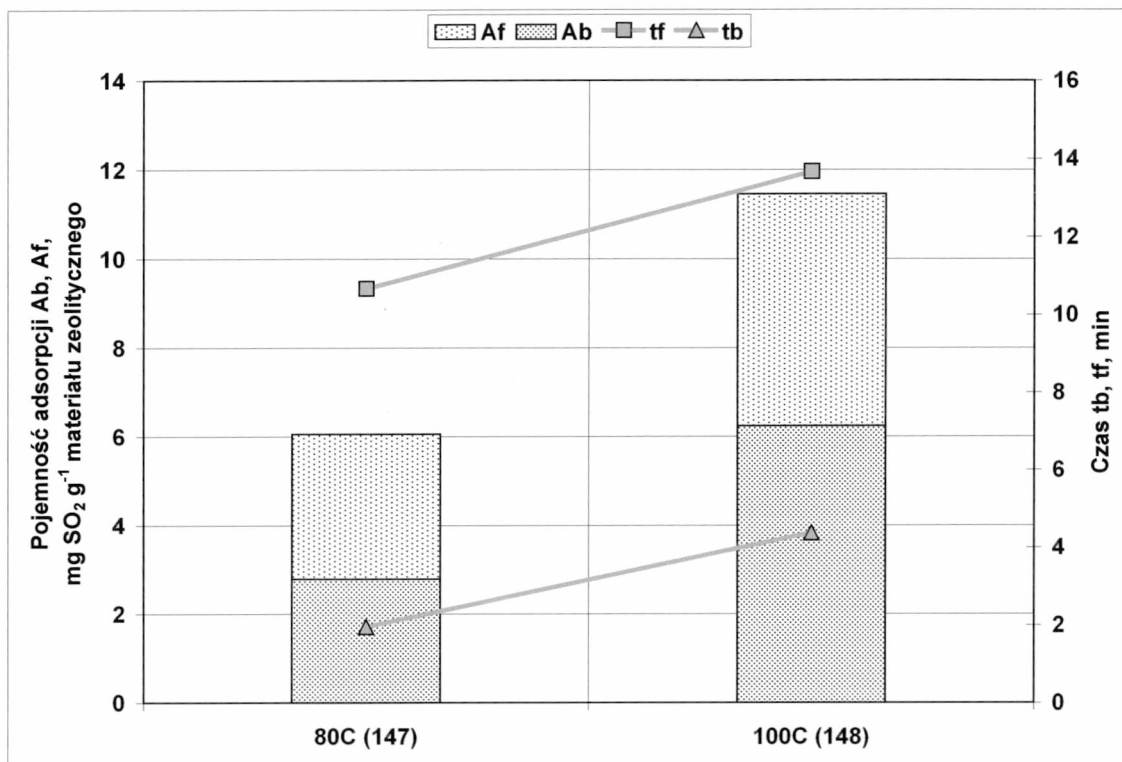
Rysunek 5-63. Wpływ temperatury reakcji syntezy zeolitów na kinetykę adsorpcji SO₂ - próbki nr 132, 135 i 140.

Numeracja próbek wg tab. 5-1.



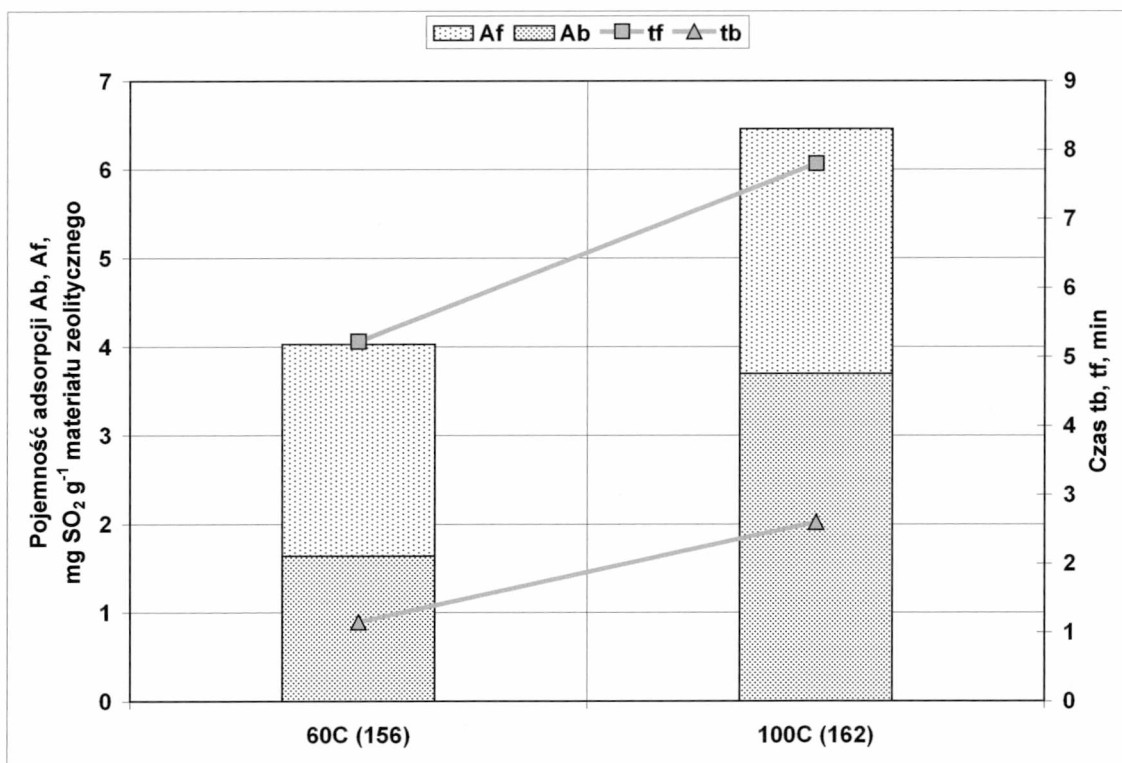
Rysunek 5-64. Wpływ temperatury reakcji syntezy zeolitów na kinetykę adsorpcji SO₂ - próbki nr 170, 171 i 172.

Numeracja próbek wg tab. 5-1.



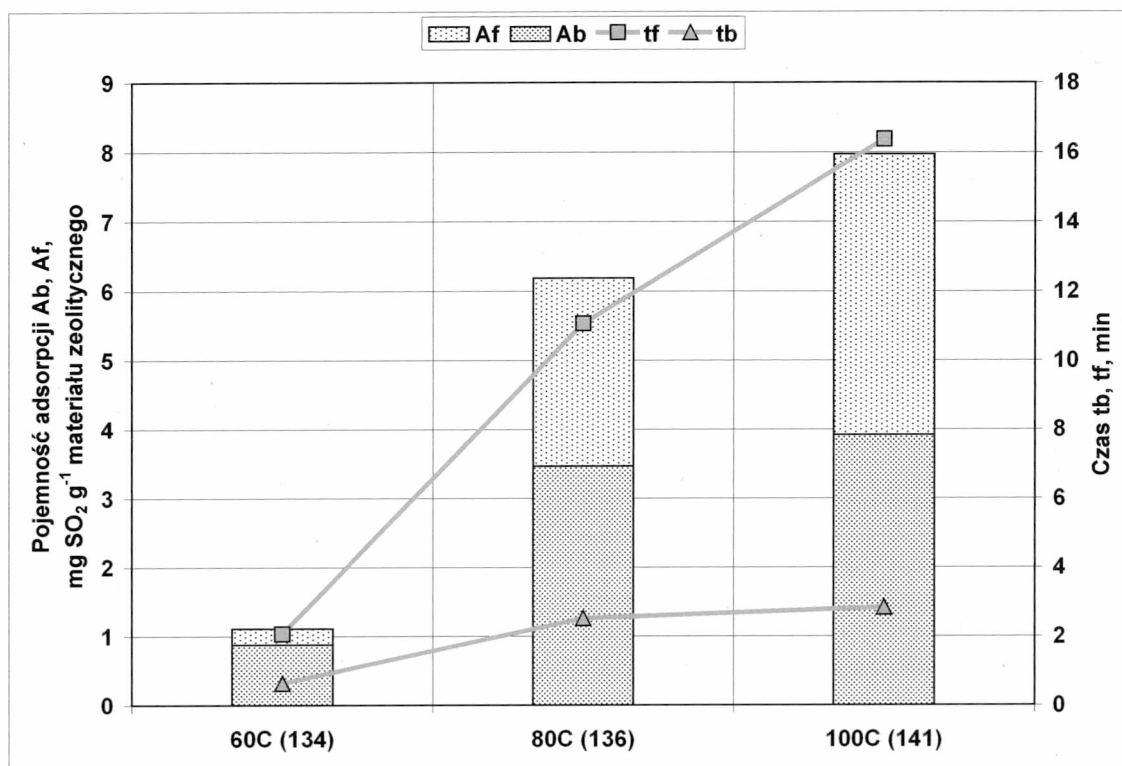
Rysunek 5-65. Wpływ temperatury reakcji syntezy zeolitów na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 147 i 148.

Numeracja próbek wg tab. 5-1.



Rysunek 5-66. Wpływ temperatury reakcji syntezy zeolitów na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 156 i 162.

Numeracja próbek wg tab. 5-1.

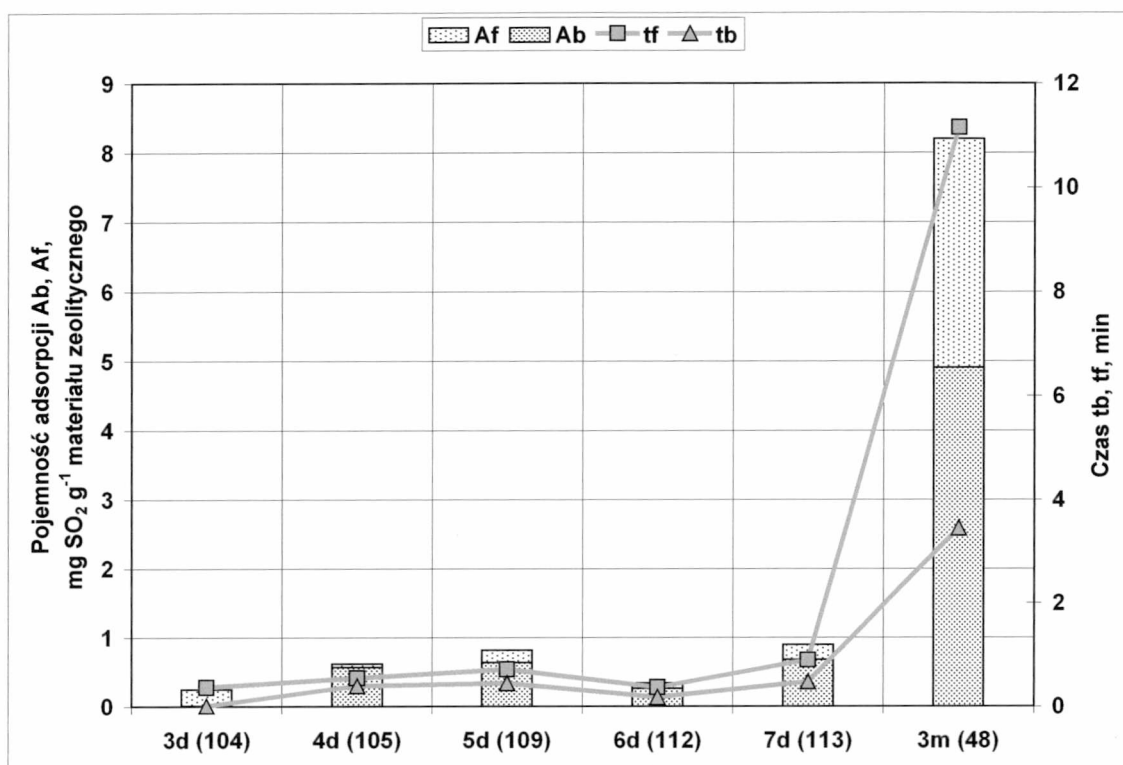


Rysunek 5-67. Wpływ temperatury reakcji syntezy zeolitów na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 134, 136 i 141.

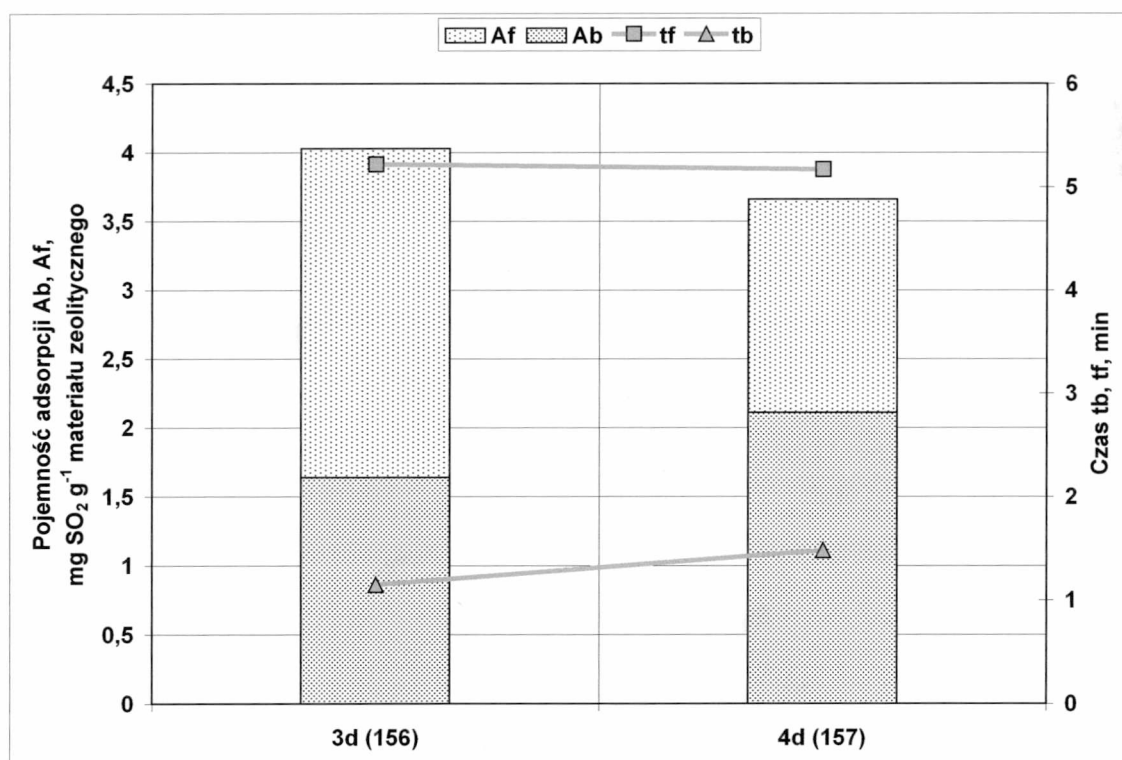
Próbki po dehydratacji w temp. 400°C . Numeracja próbek wg tab. 5-1.

Jest oczywiste, że podniesienie temperatury i wydłużenie czasu reakcji podczas syntezy zwiększa wydajność tego procesu. Odpowiada temu zwiększenie ilości zaadsorbowanego SO_2 (rys. 5-34, 5-40, 5-63 ÷ 5-66).

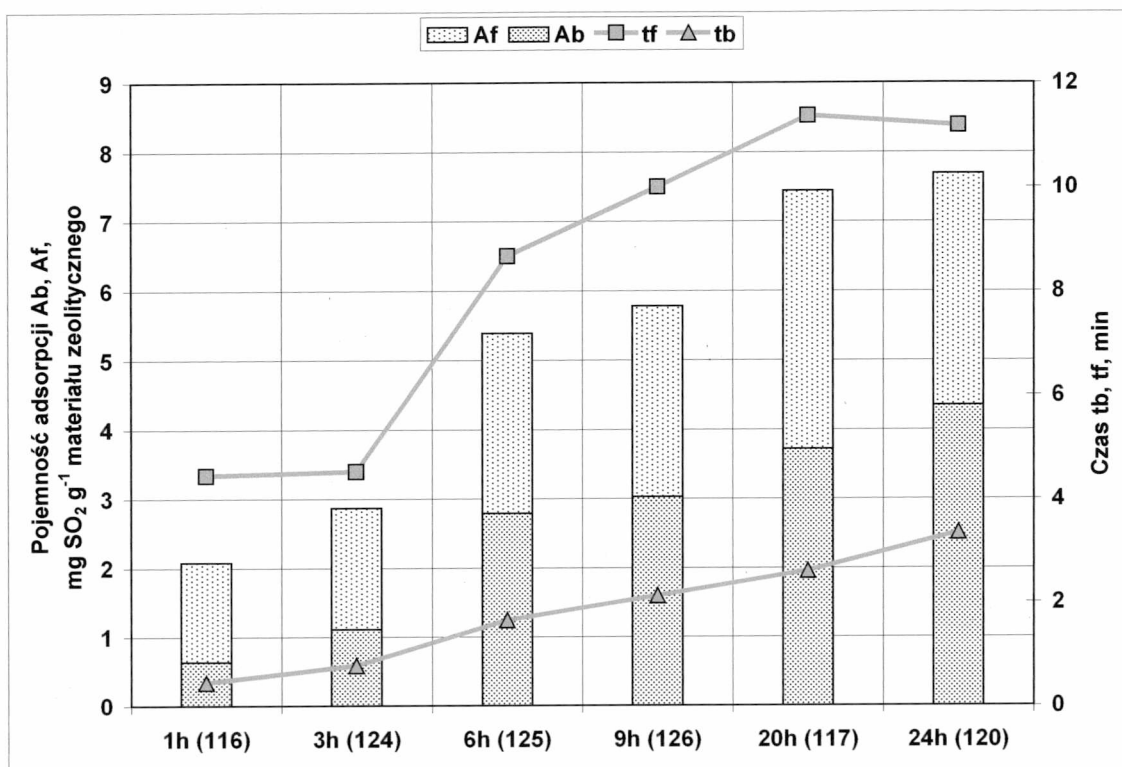
W większości przypadków różnice w szybkości przebiegu reakcji zeolityzacji, określone na podstawie wielkości adsorpcji SO_2 na otrzymanym materiale zeolitycznym, były dużo większe w przypadku temperatur 60 i 80°C aniżeli 80 i 100°C . Biorąc pod uwagę koszty reakcji syntez przeprowadzanych w temperaturach $\leq 100^\circ\text{C}$, oraz dużo większe koszty jakie występują w przypadku wyższych temperatur, można stwierdzić, że zwiększanie temperatury reakcji powyżej 100°C nie jest opłacalne ze względu na to, że przedłużenie czasu reakcji przy $\leq 100^\circ\text{C}$ temperaturach jest dużo łatwiejsze technologicznie do przeprowadzenia, w porównaniu z zastosowaniem układu ciśnieniowego. Warto tu również wskazać na wielkości adsorpcji SO_2 zarejestrowane dla próbki nr 34 (adsorpcja SO_2 A_b - w czasie t_b - $4,91 \text{ mg SO}_2 \text{ g}^{-1}$ materiału zeolitycznego; adsorpcja A_f - adsorpcja całkowita - $8,19 \text{ mg SO}_2 \text{ g}^{-1}$ materiału zeolitycznego), gdzie przy procesie syntezy prowadzonym w temperaturze 20°C i czasie trwania reakcji wynoszącym 3 miesiące, otrzymano zeolit Na-X i osiągnięto wielkość adsorpcji SO_2 zbliżoną do wielkości uzyskanych dla próbek powstałych w podwyższonych temperaturach (60, 80, 100°C).



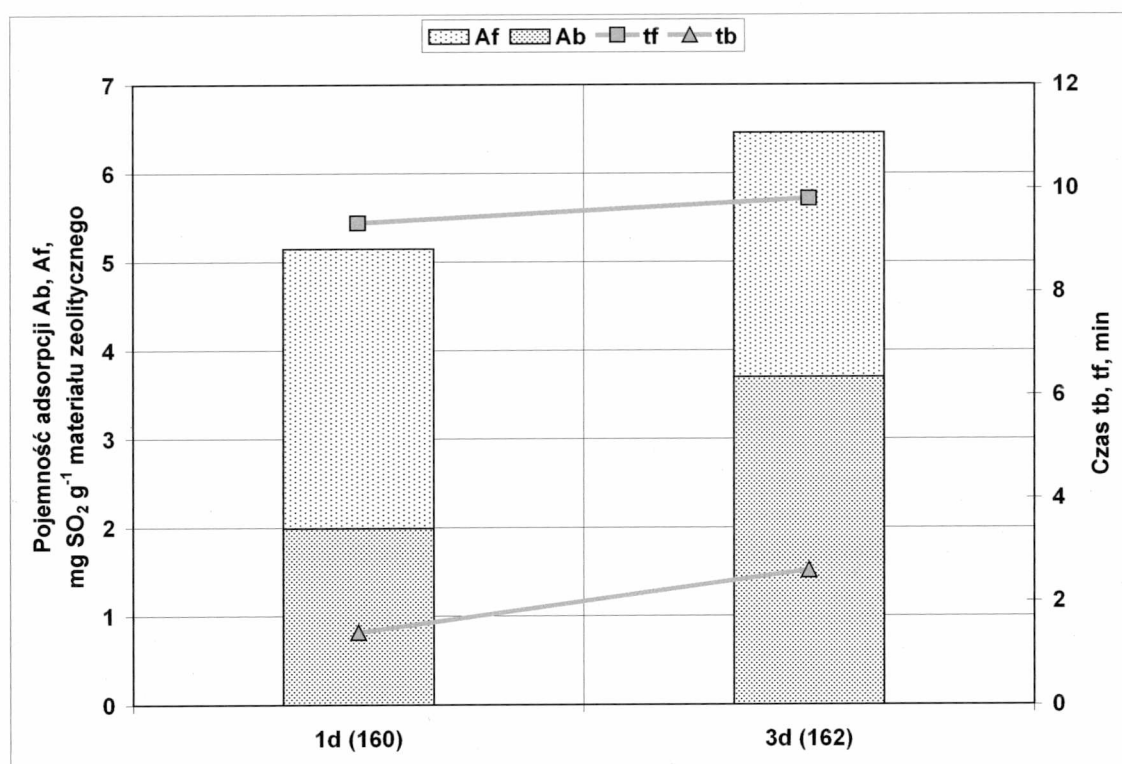
Rysunek 5-68. Wpływ czasu trwania syntezy zeolitów w temperaturze 20°C na kinetykę adsorpcji SO₂ - próbki nr 48, 104, 105, 109, 112 i 113. Numeracja próbek wg tab. 5-1.



Rysunek 5-69. Wpływ czasu trwania syntezy zeolitów w temperaturze 60°C na kinetykę adsorpcji SO₂ - próbki nr 156 i 157. Numeracja próbek wg tab. 5-1.



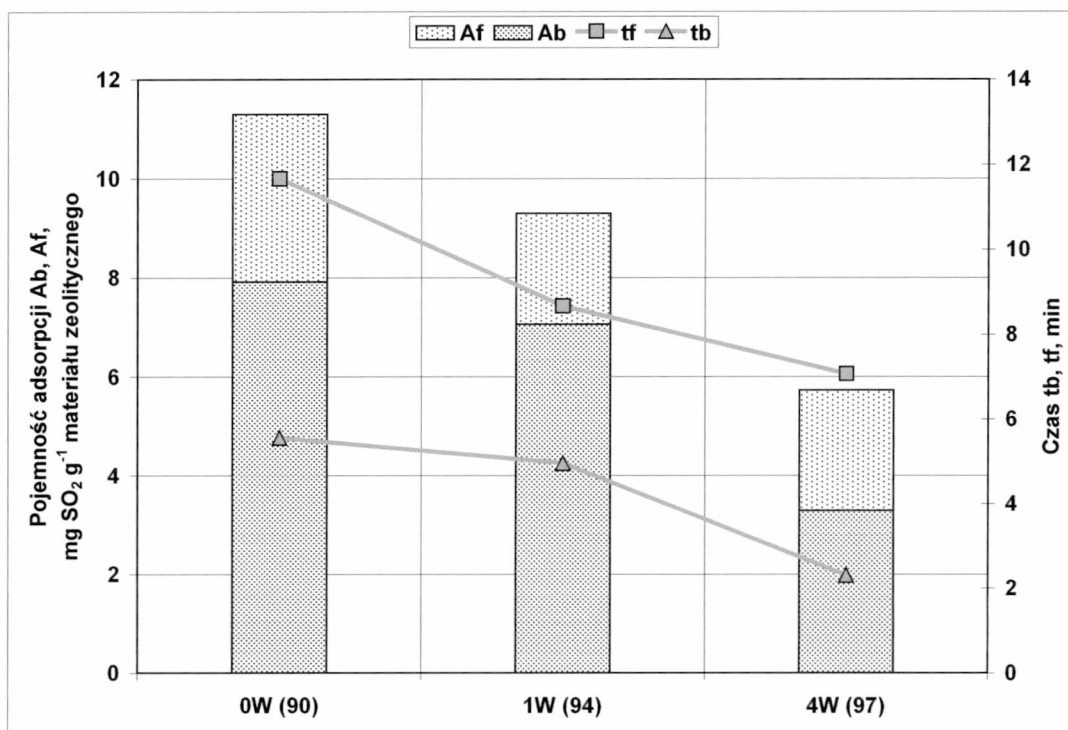
Rysunek 5-70. Wpływ czasu trwania syntezy zeolitów w temperaturze 100°C na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 116, 117, 120, 124, 125 i 126.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.



Rysunek 5-71. Wpływ czasu trwania syntezy zeolitów w temperaturze 100°C na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbki nr 160 i 162.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.

Po odniesieniu danych z rysunków 5-41, 5-43 ÷ 5-47 do zarejestrowanych wyników procesu adsorpcji SO₂ przedstawionych na rysunkach 5-68 ÷ 5-71 gdzie zaprezentowane zostały próbki powstałe w reakcjach przeprowadzonych w temperaturach 20, 60 i 100°C widoczne jest że zwiększenie czasu reakcji wpływa na stopień rozpuszczenia faz amorficznych popiołu i krystalizację zeolitów. Wydłużenie czasu trwania reakcji umożliwia zastosowanie niższych temperatur w procesie celem osiągnięcia tego samego stopnia krystalizacji i odwrotnie.

Wpływ płukania materiału zeolitycznego.



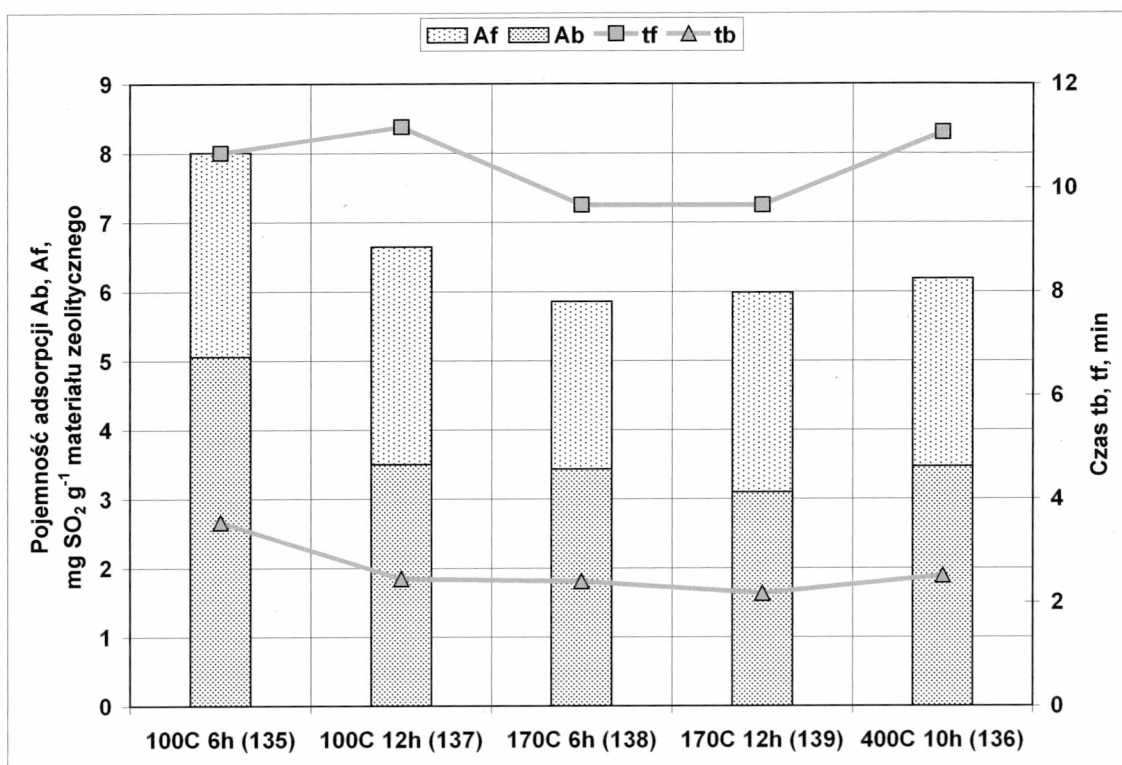
Rysunek 5-72. Wpływ płukania materiału zeolitycznego na kinetykę adsorpcji SO₂ - próbki nr 90, 94 i 97. Numeracja próbek wg tab. 5-1.

Ze względu na sposób prowadzenia procesu syntezy zeolitów z popiołu lotnego na drodze hydrotermicznej obróbki z zastosowaniem roztworu NaOH, otrzymany materiał zeolityczny po przefiltrowaniu poddawany był płukaniu wodą destylowaną celem usunięcia pozostałości NaOH, aby móc zbadać wartości adsorpcji SO₂ wykluczając zachodzenie reakcji pomiędzy dwutlenkiem siarki a pozostałościami NaOH. Celem zbadania wpływu połączenia adsorpcji SO₂ na zeolitach oraz reakcji 5-1 na wielkość łącznej adsorpcji SO₂, przeprowadzona została seria pomiarowa z wykorzystaniem próbek niepoddanych płukaniu, poddanych płukaniu jednokrotnie, oraz próbek płukanych 4, 6 i 8 razy.



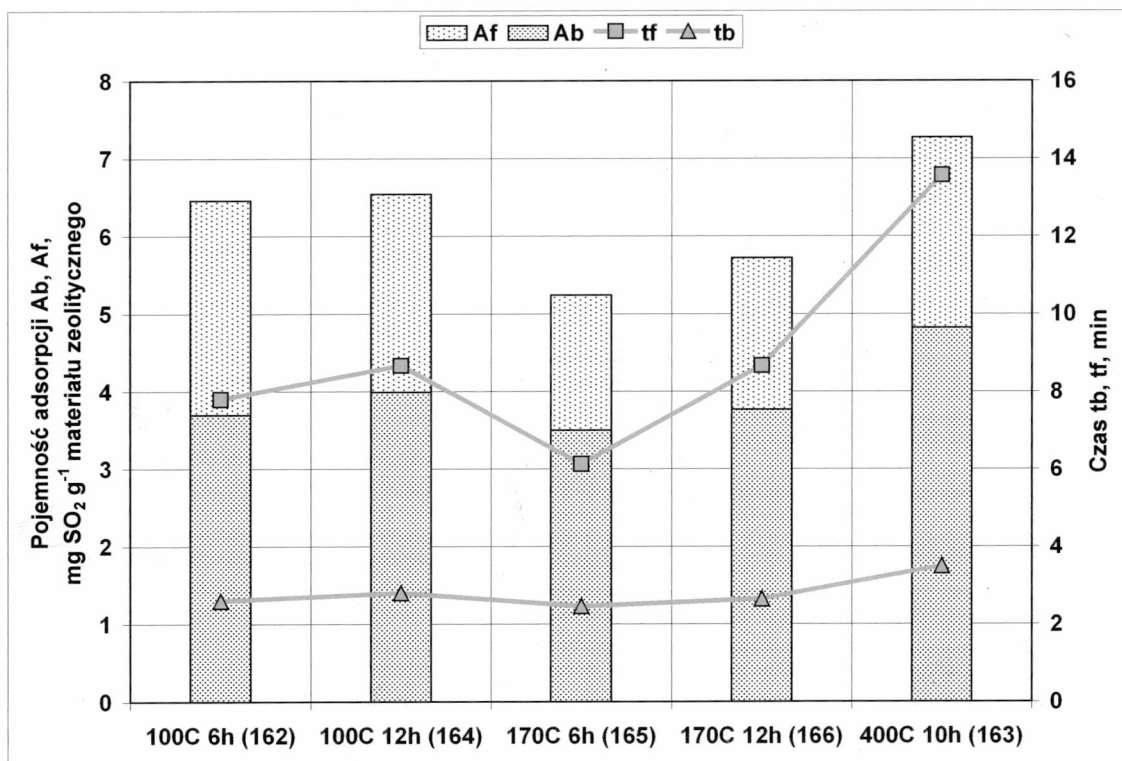
Na rysunku 5-72 widoczne jest zmniejszanie wartości adsorpcji SO₂ przy kolejnych płukaniach próbek, poprzez próbkę płukaną jednokrotnie, dla której wartości adsorpcji całkowitej zmniejszyły się nieznacznie, aż do próbki płukanej czterokrotnie, gdzie wielkość adsorpcji SO₂ jest blisko o połowę mniejsza w stosunku do próbki niepoddawanej płukaniu i wynika tylko z adsorpcji na zeolitach obecnych w próbce - nie występuje już tu efekt reakcji (5-1). Stwierdzenie to uzasadnione jest tym, że dalsze płukania (6 i 8 razy) nie powodowały zmian w wielkości adsorpcji SO₂.

Wpływ warunków suszenia materiału zeolitycznego.



Rysunek 5-73. Wpływ warunków suszenia zeolitów na kinetykę adsorpcji SO₂ - próbki nr 135, 136, 137, 138 i 139.

Numeracja próbek wg tab. 5-1.



Rysunek 5-74. Wpływ warunków suszenia zeolitów na kinetykę adsorpcji SO₂ - próbki nr 162, 163, 164, 165 i 166.

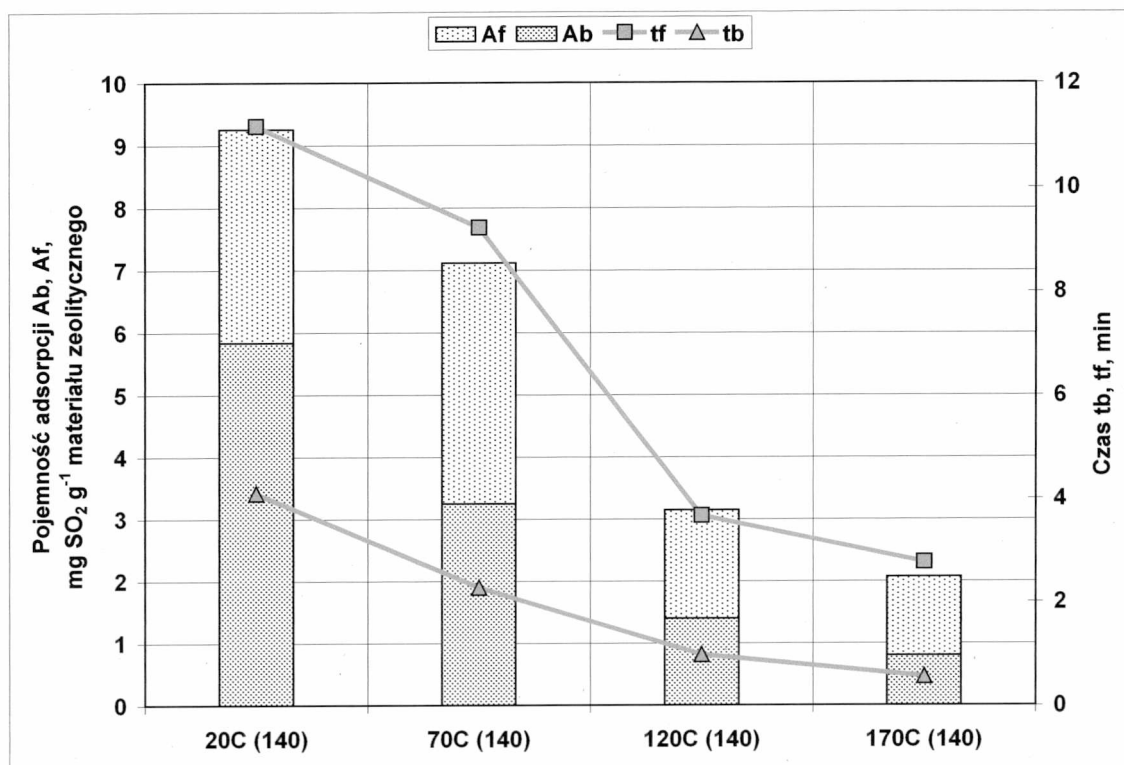
Numeracja próbek wg tab. 5-1.

Przyjęte w procesie syntezy zeolitów z popiołu lotnego różne temperatury suszenia otrzymanych próbek materiału zeolitycznego zostały dobrane tak, aby spowodować usunięcie wody zeolitycznej i uaktywnienie w ten sposób materiału zeolitycznego ze względu na przeprowadzane pomiary adsorpcji SO_2 . Ze względu na różne temperatury dehydratacji dla poszczególnych typów zeolitów (tab. 2-2) oraz różny jej przebieg (liniowy lub skokowy), a także ze względu na temperaturę zmian struktury krystalicznej zeolitu, która także różni się dla różnych typów zeolitów, przyjęto trzy temperatury dehydratacji - 100, 170 i 400°C.

Na rysunkach 5-73 i 5-74 widoczne są zmiany jakie zachodziły w wielkości adsorpcji SO_2 w zależności od temperatury suszenia próbek. Na pierwszym z tych rysunków mamy do czynienia z serią próbek, gdzie skrzystalizowała się następująca mieszanka zeolitów: faza główna - Na-P, pozostałe - Na-P1 i Linde-B1. Widoczny na rysunku 5-73 spadek pojemności sorpcyjnej dla próbki nr 137 suszonej w temperaturze 100°C przy wydłużonym do 12 godzin czas suszenia próbki może być spowodowany tym, że podczas dehydratacji zeolitu Na-P następuje tu przesunięcie kationów Na^+ w tetraedrach w sposób zasłaniający otwór wlotowy. Dalsze zwiększenie temperatury suszenia próbki do 170°C spowodowało spadek wielkości adsorpcji SO_2 . Spadek ten był już jednak mniej wyraźny niż w przypadku porównania próbek nr 135 i 137, ponieważ równocześnie zachodziła tu dalsza dehydratacja zeolitów Na-P1 i Linde-B1, gdzie przesunięcie kationów Na^+ nie nastąpiło bądź nastąpiło w sposób nie ograniczający wlotu cząstek SO_2 do mikroporów zeolitu. Przy 400°C nastąpił niewielki wzrost wartości adsorpcji SO_2 spowodowany dalszą dehydratacją zeolitów Na-P1 i Linde-B1. Drugi z rysunków, rysunek 5-74, przedstawia zmiany w wielkościach adsorpcji SO_2 w zależności od temperatury suszenia próbek materiału zeolitycznego, w którym zidentyfikowano zeolit Na-P1 jako fazę główną zeolityczną, oraz zeolity Na-P i Linde-B1. Porównując wielkości adsorpcji SO_2 dla próbek nr 162 i 165, oraz 164 i 166 widoczny jest spadek wielkości adsorpcji w temperaturze suszenia 170°C, co może być spowodowane dehydratacją połączoną ze zmianą położenia kationów Na^+ zeolitu Na-P. Przy temperaturze suszenia próbki 400°C nastąpił wzrost wielkości adsorpcji SO_2 spowodowany większym stopniem dehydratacji zeolitów Na-P1 i Linde-B1.

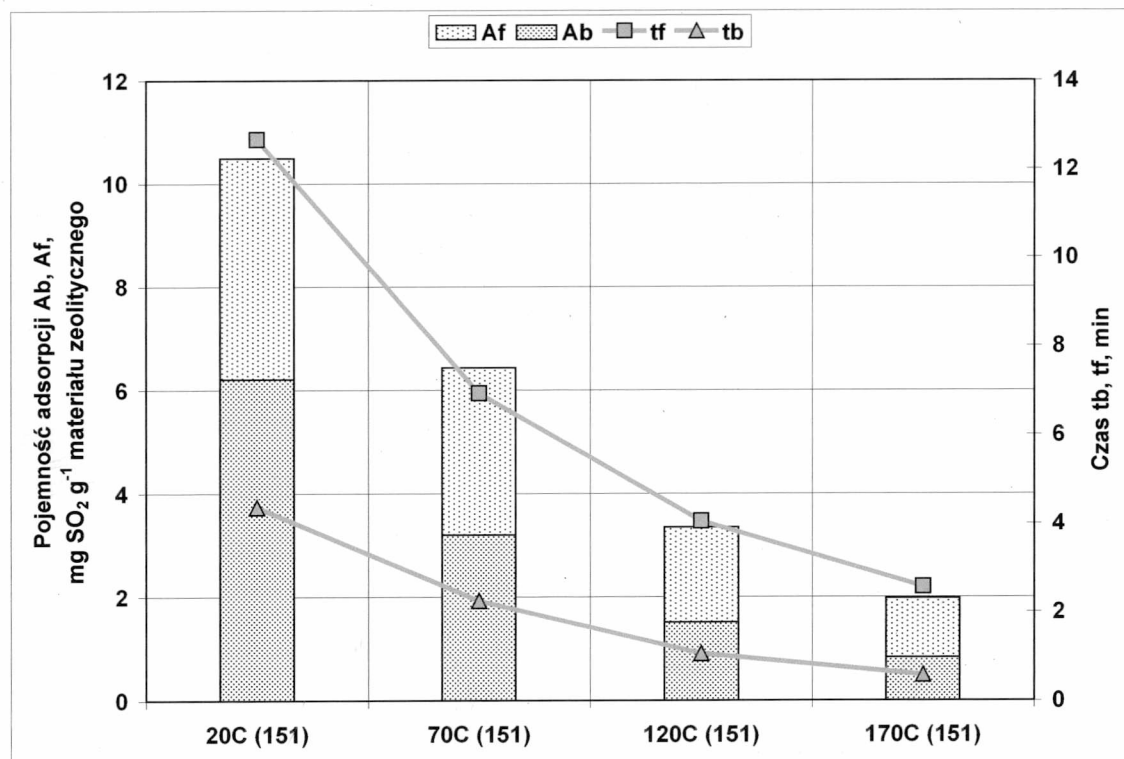
Można stwierdzić, że zarówno dla zeolitu Na-P jak i Na-P1 zmiana struktury krystalicznej jaka zgodnie z danymi literaturowymi rozpoczyna się w temperaturze 250°C (tab. 2-2), do temperatury 400°C nie spowodowała destrukcji struktury uniemożliwiającej adsorpcję SO_2 .

Wpływ temperatury adsorpcji.



Rysunek 5-75. Wpływ temperatury prowadzenia procesu adsorpcji na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbka nr 140.

Numeracja próbek wg tab. 5-1.

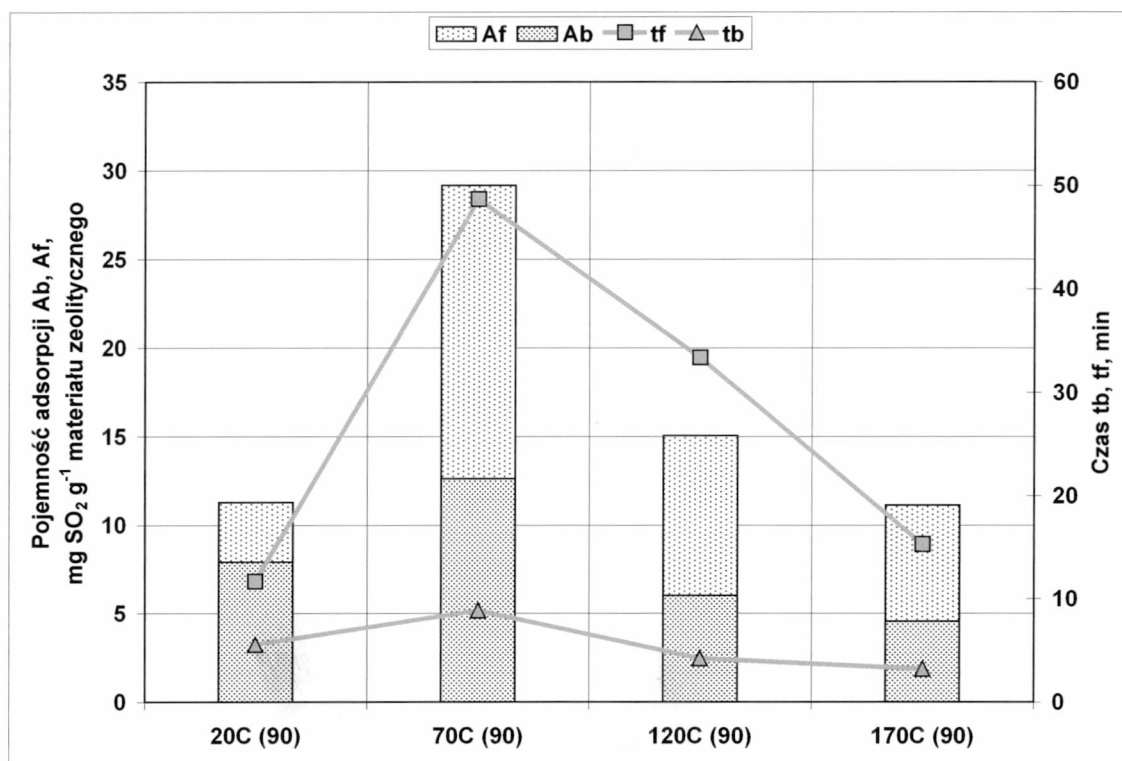


Rysunek 5-76. Wpływ temperatury prowadzenia procesu adsorpcji na kinetykę adsorpcji SO_2 - próbka nr 151.

Numeracja próbek wg tab. 5-1.

Proces adsorpcji zachodzi wydajniej w niskich temperaturach - wzrost temperatury prowadzenia procesu adsorpcji SO_2 powodował zmniejszenie ilości zaadsorbowanego dwutlenku siarki (rys. 5-75, 5-76). Widoczne jest tu również, że w temperaturze przeprowadzania adsorpcji SO_2 równej 170°C pojemność adsorpcji SO_2 zmniejszyła się w przybliżeniu czterokrotnie.

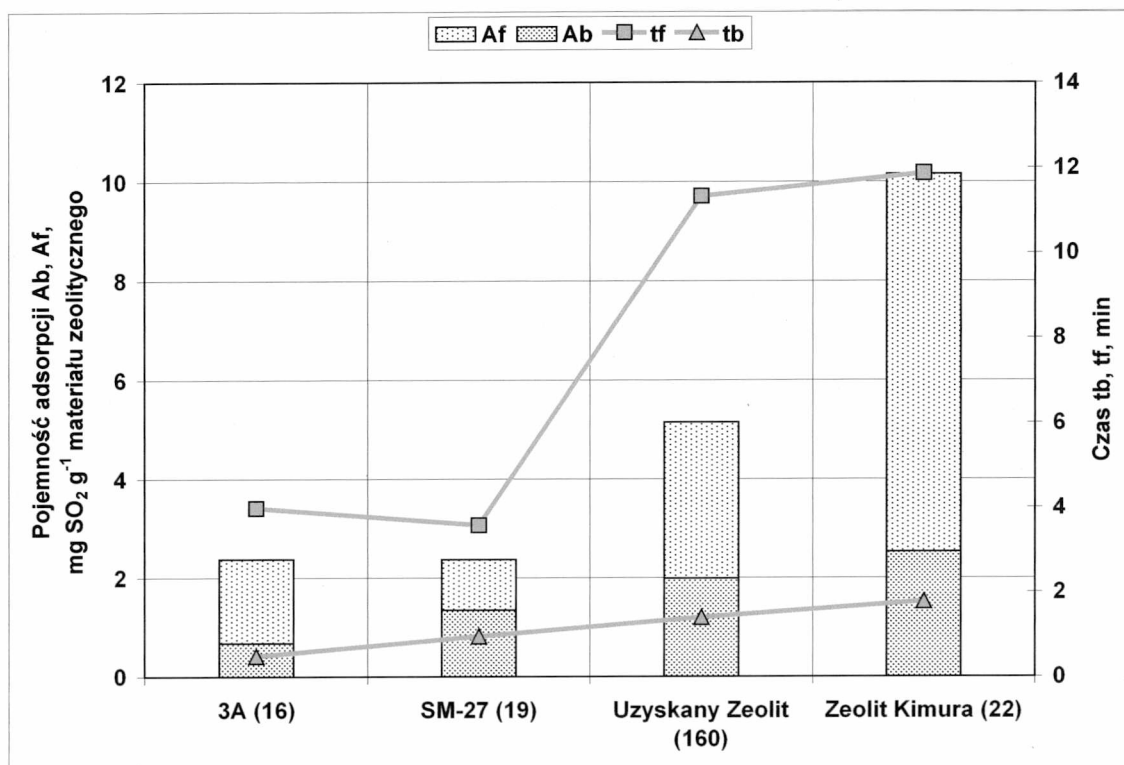
Przeprowadzając badanie adsorpcji SO_2 w podwyższonych temperaturach przeprowadzono również pomiary dla próbki materiału zeolitycznego nie poddanego procesowi płukania wodą destylowaną, czyli materiału zawierającego pozostałości po reakcji obróbki hydrotermicznej z użyciem wodorotlenku sodu (rys. 5-77). Widzimy tu, że przy wzroście temperatury adsorpcji od temperatury otoczenia do temperatury 70°C następowało zwiększenie zdolności adsorpcyjnych złoża. Dalszy wzrost temperatury adsorpcji powodował już obniżanie zdolności adsorpcyjnych. Tak więc jeszcze do temperatury 70°C obserwowaliśmy nakładanie się wspomnianych dwóch efektów: adsorpcji SO_2 na materiale zeolitycznym próbki i reakcji SO_2 z pozostałościami NaOH zgodnie z reakcją (5-1).



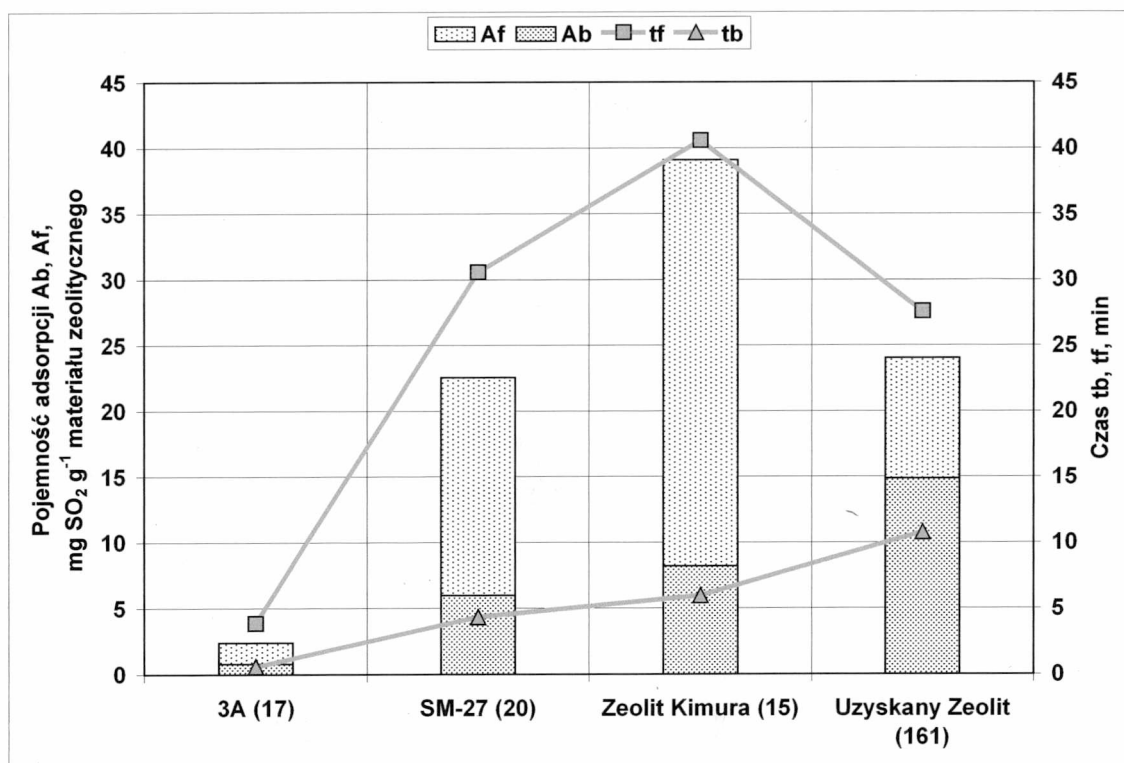
Rysunek 5-77. Połączenie adsorpcji SO_2 i reakcji SO_2 z pozostałościami NaOH w różnych temperaturach - próbka nr 90.

Numeracja próbek wg tab. 5-1.

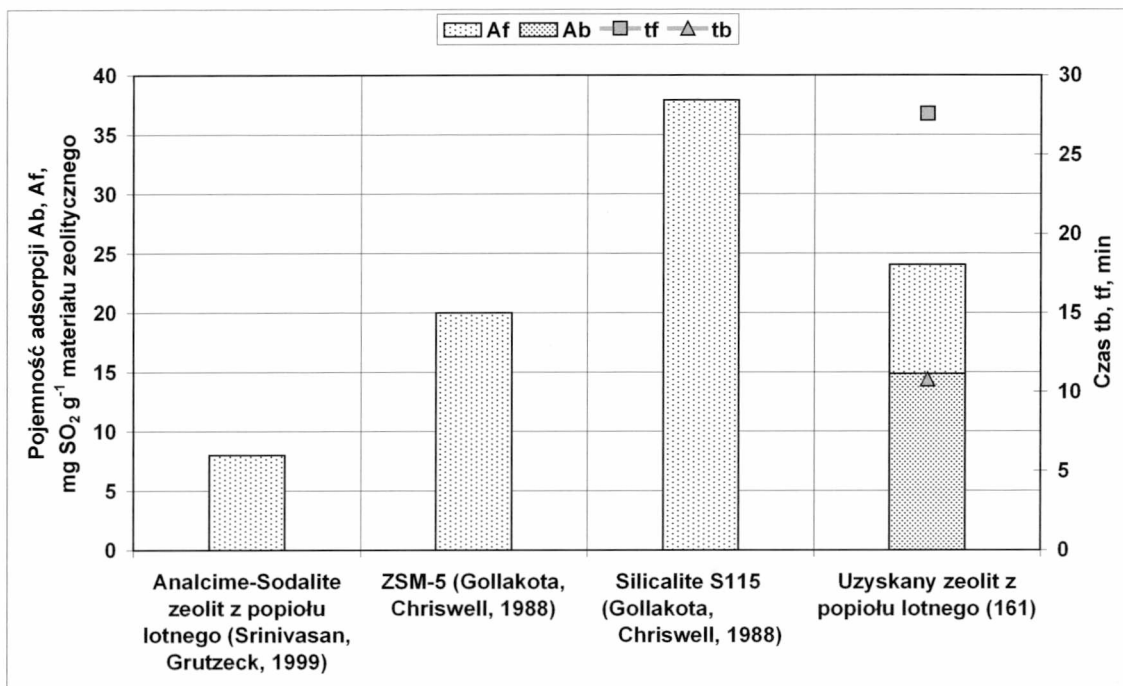
Adsorpcja SO₂ na zeolitach komercyjnych.



Rysunek 5-78. Adsorpcja SO₂ na różnych typach zeolitów - próbki nr 16, 19, 22 i 160. Numeracja próbek wg tab. 5-1.



Rysunek 5-79. Adsorpcja SO₂ na różnych typach zeolitów - próbki nr 15, 17, 20 i 161. Próbkę po dehydratacji w temp. 400°C. Numeracja próbek wg tab. 5-1.



Rysunek 5-80. Porównanie pojemności adsorpcyjnej zeolitów uzyskanych z popiołu lotnego z danymi literaturowymi.

Numeracja próbek wg tab. 5-1.

Na rysunkach 5-78 i 5-79 przedstawione zostały wielkości adsorpcji SO₂ wyznaczone eksperymentalnie na zeolitach otrzymanych w niniejszej pracy, innych zeolitach pochodzących z reakcji z zastosowaniem popiołu lotnego oraz zeolitach komercyjnych. Na rysunku 5-80 porównano wyniki dla wyprodukowanych próbek z danymi literaturowymi.

Próbki zeolitów 3A i SM-27, które zostały użyte do badań adsorpcji SO₂, w przypadku serii pomiarowej z rysunku 5-78 zastosowane zostały w stanie w jakim zostały sprowadzone od producenta - nie były poddawane jakimkolwiek procesom obróbki wstępnej, jakie były stosowane przy syntezach zeolitów z popiołu lotnego w niniejszej pracy. W serii przedstawionej na rysunku 5-79 w przypadku wszystkich próbek zostało zastosowane suszenie w temperaturze 400°C przez 10 h.

Najmniejsze wartości adsorpcji SO₂ zanotowano dla zeolitu komercyjnego 3A (Na-A JCPDS 39-0222, Na-A JCPDS 38-0241) zarówno dla próbki nie poddawanej suszeniu jak i dla próbki suszonej w 400°C. Średnica wlotowa mikroporów w zeolicie 3A przed dehydratacją wynosi 0,22 nm w związku z tym adsorpcja cząstek następowała w małym stopniu. Po dehydratacji średnica ta wynosi 0,42 nm i jest większa niż średnica kinetyczna cząstki SO₂ (0,37 nm), jednak przesunięcie kationów Na⁺ w tetraedrach zeolitu Na-A następuje w sposób blokujący wlot cząstek SO₂ do mikroporów. W związku z tym wielkość adsorpcji SO₂ wzrosła tylko minimalnie. Znajduje to potwierdzenie w danych literaturowych mówiących o niewielkim stopniu przydatności zeolitu 3A do adsorpcji SO₂ (Paderewski, 1999).

Zeolit komercyjny SM-27 wykazywał w pierwszej serii (bez obróbki wstępnej) wielkość adsorpcji SO₂ niewiele większą niż zostało to zarejestrowane dla zeolitu A3, pomimo większych średnic wlotowych mikroporów (0,51 x 0,55 nm) ze względu na obecność wody zeolitycznej w jego strukturze. Po poddaniu próbki suszeniu w temperaturze 400°C wielkość adsorpcji wyraźnie wzrosła ze względu na nastąpienie całkowitej dehydratacji przy nienaruszeniu struktury sieci krystalicznej zeolitu.

Próbka nr 22, zeolit wytworzony w zakładach Kimura Plant, Japonia, charakteryzuje się dwukrotnym wzrostem wielkości adsorpcji SO₂ w czasie t_b i prawie czterokrotnym zwiększeniem pojemności sorpcyjnej po zastosowaniu suszenia w 400°C w porównaniu z serią pierwszą (w procesie produkcji stosowane tu było krótkotrwałe suszenie w temperaturze 60°C). Przeważającą fazą zeolityczną był tu zeolit Phillipsite, którego struktura w temperaturze 200°C jest stabilna, a w temperaturze 130°C następuje skokowo całkowite usunięcie wody zeolitycznej.

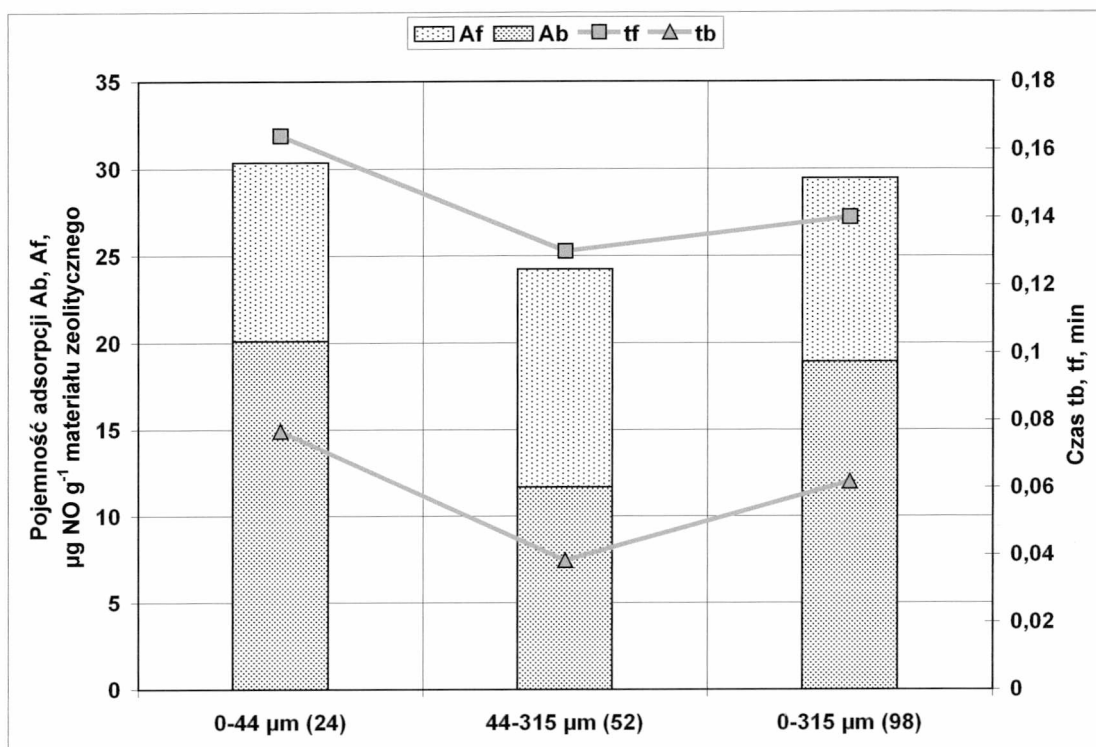
Przedstawiono tu również dla porównania zeolit otrzymany z popiołu lotnego w niniejszej pracy - próbka nr 160 (zeolit Na-P1, Na-P i Linde-B1). W pierwszej serii (rys. 5-78), gdzie próbka suszona była w temperaturze 100°C, wielkość adsorpcji dla tej próbki była większa niż dla zeolitu SM-27 oraz mniejsza niż wielkość adsorpcji zarejestrowanej dla próbki nr 22 (różnica dotyczyła głównie adsorpcji całkowitej A_f - różnice wielkości adsorpcji A_b jaka zaszła w czasie przebiecia t_b , były nieznaczne). W drugiej serii (5-79), pod wpływem dalszej dehydratacji jaka zaszła w temperaturze 400°C, całkowita wielkość adsorpcji wzrosła blisko trzykrotnie i była mniejsza niż dla próbki nr 15, jednak adsorpcja A_b w czasie przebiecia t_b była tu największa spośród porównywanych próbek, co oznacza najdłuższy czas zerowej emisji.

5.2.3 ADSORPCJA NO

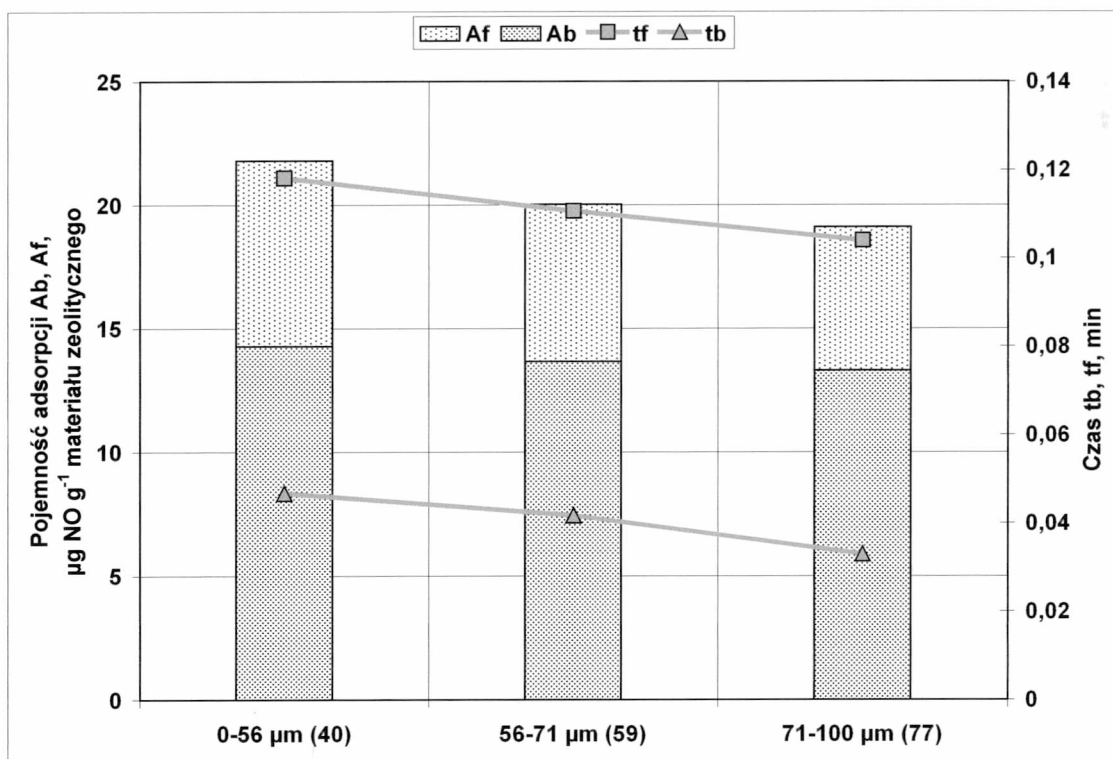
Warunki pomiarów adsorpcji NO na stałym złożu materiału zeolitycznego przedstawiono w rozdziale 5.2.1.

Wyniki badań pojemności sorpcyjnej dla NO na otrzymanym materiale zeolitycznym, oraz na zeolitach komercyjnych zaprezentowano na rysunkach 5-81 ÷ 5-91. Otrzymane dla każdej z próbek wartości pozwoliły na wykazanie relacji pomiędzy odpowiednimi warunkami prowadzenia procesu zeolityzacji i warunkami prowadzenia procesu adsorpcji a uzyskanymi wielkościami pojemności sorpcyjnej złoża dla NO.

Wpływ frakcji popiołu lotnego.



Rysunek 5-81. Wpływ frakcji popiołu lotnego na kinetykę adsorpcji NO - próbki nr 24, 52 i 98. Numeracja próbek wg tab. 5-1.

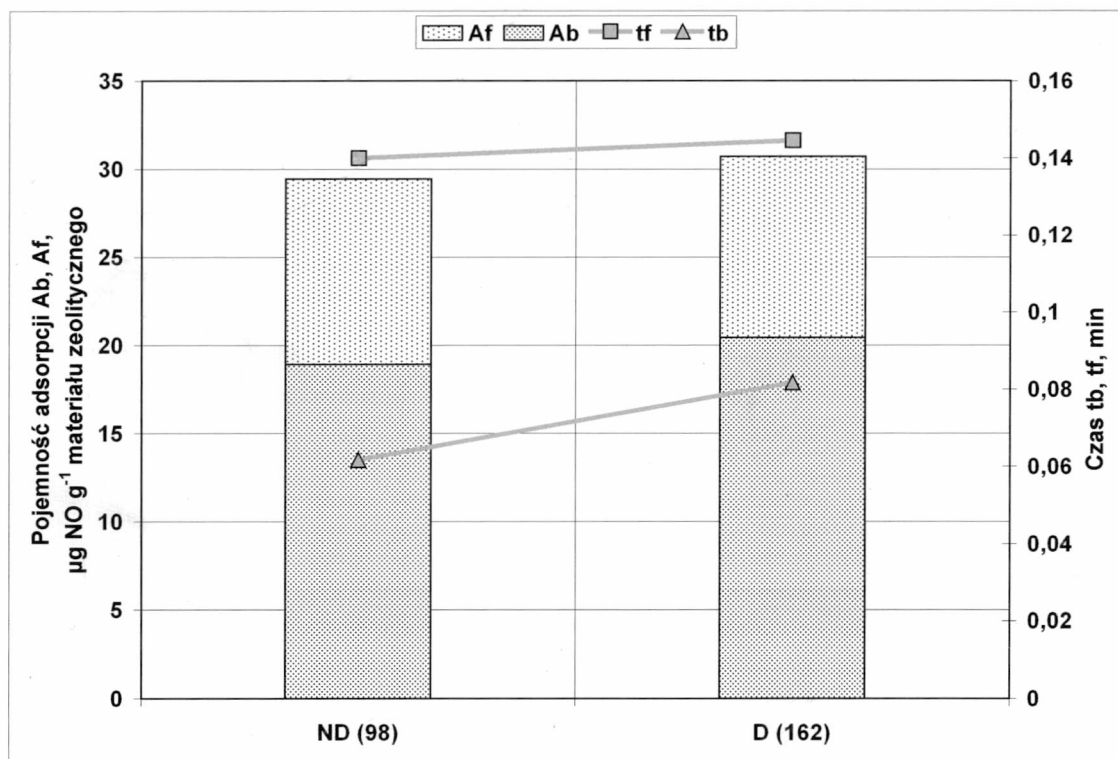


Rysunek 5-82. Wpływ frakcji popiołu lotnego na kinetykę adsorpcji NO - próbki nr 40, 59 i 77. Numeracja próbek wg tab. 5-1.

Porównując dane z rysunku 5-50 widoczne jest, że największą wartość adsorpcji zarejestrowano dla materiału zeolitycznego powstałego z frakcji $0 \div 44 \mu\text{m}$ popiołu lotnego (próbka nr 24). Udział tych frakcji w popiele stanowi 61,5% (tab. 4-5). Wyniki dla frakcji popiołu $0 \div 315 \mu\text{m}$ (próbka nr 98) są niewiele mniejsze niż w przypadku próbki nr 24. Natomiast wartości pojemności sorpcyjnej dla frakcji $44 \div 315 \mu\text{m}$ popiołu (próbka nr 52) są mniejsze niż w przypadku pozostałych próbek. Udział frakcji $44 \div 315 \mu\text{m}$ w popiele równy jest 38,5% (tab. 4-5). Jako że drobniejsze cząstki popiołu lotnego szybciej ulegają procesowi rozpuszczania fazy amorficznej, wyjaśnia to dlaczego użycie w procesie obróbki hydrotermicznej wyłącznie frakcji $0 \div 44 \mu\text{m}$ wpływa w pewnym stopniu korzystnie na proces zeolityzacji popiołu lotnego i w konsekwencji prowadzi do uzyskania większych wartości adsorpcji. W przypadku próbki nr 52, gdzie frakcje $0 \div 44 \mu\text{m}$ zostały usunięte, obecne w niej frakcje powyżej $44 \mu\text{m}$ wolniej ulegały rozpuszczaniu i pękaniu, w związku z czym w takich samych warunkach i przy tym samym czasie reakcji krystalizacja zeolitów nie nastąpiła w takim stopniu jak w próbkach 24 i 98, gdzie frakcje $0 \div 44 \mu\text{m}$ były obecne, co w efekcie spowodowało uzyskanie mniejszych wartości adsorpcji SO_2 .

Dodatkowo przebadano wielkość adsorpcji NO na próbkach powstałych z wydzielonych frakcji $0 \div 56$, $56 \div 71$ i $71 \div 100 \mu\text{m}$ popiołu lotnego (rys. 5-82). Podobnie jak przy porównaniu adsorpcji NO dla próbek nr 24 i 52 (rys. 5-81) tak i w przypadku próbek nr 40, 59 i 77 widoczne jest, że frakcje o mniejszych średnicach cząstek popiołu podlegają procesowi krystalizacji w większym stopniu niż poddane reakcji hydrotermicznej o jednakowym czasie trwania próbki składające się z wyższych przedziałów frakcji popiołu lotnego. Ma to bezpośredni wpływ na zarejestrowaną wielkość adsorpcji NO.

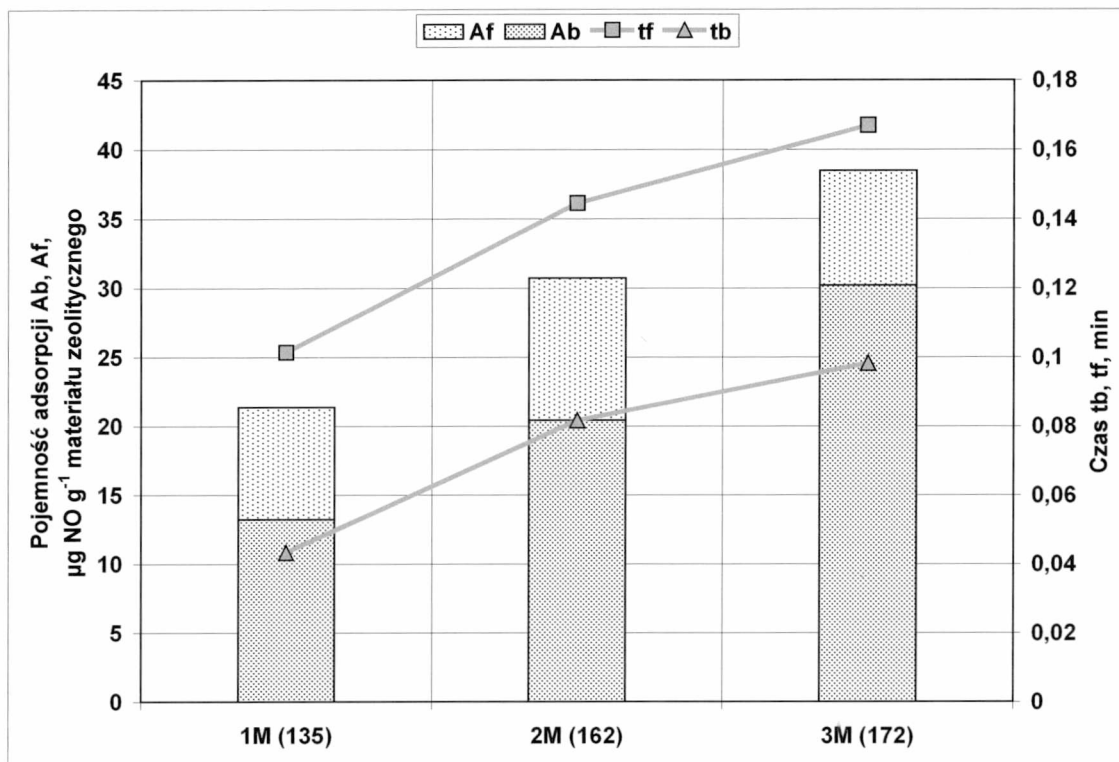
Wpływ zawartości części palnych w popiele lotnym.



Rysunek 5-83. Wpływ dopalania popiołu lotnego na kinetykę adsorpcji NO - próbki nr 98 i 162. Numeracja próbek wg tab. 5-1.

Na rysunku 5-83 widoczne jest, że adsorpcja NO zarówno jaka nastąpiła w czasie przebiecia złoża t_b oraz jaka nastąpiła w czasie-osiągnięcia na wylocie reaktora stężenia wlotowego NO A_f jest niewiele większa dla próbki otrzymanej z dopalonego popiołu lotnego.

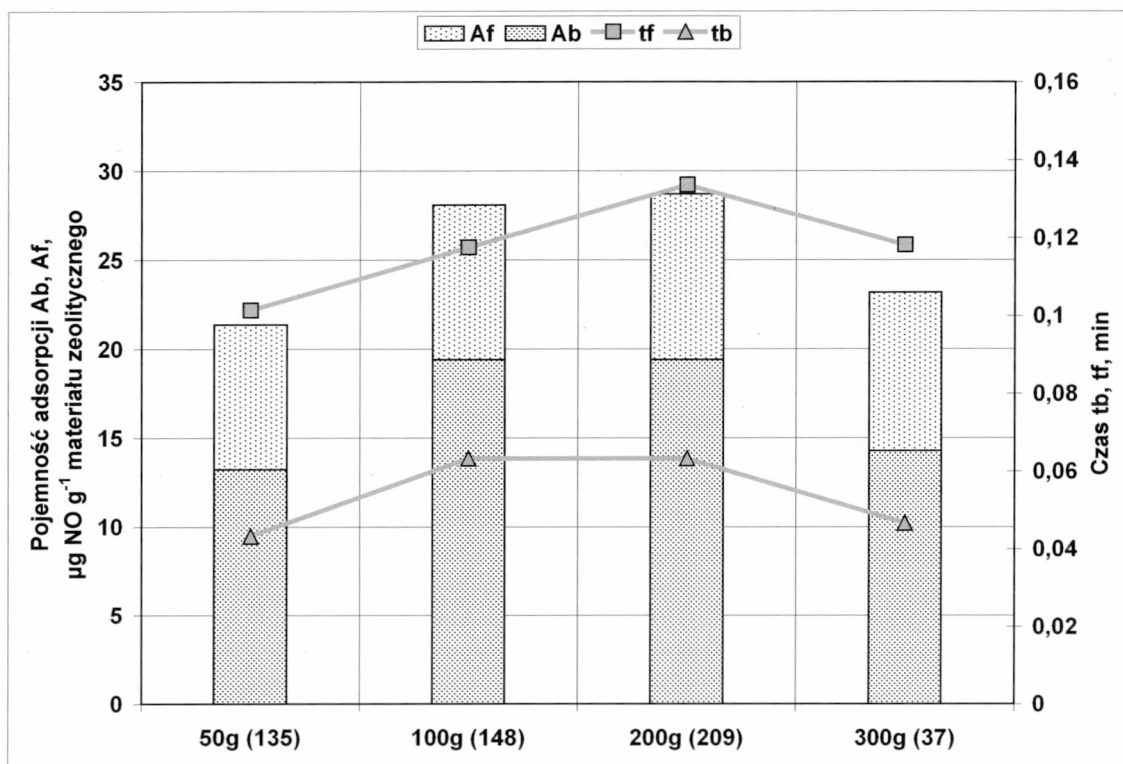
Wpływ koncentracji roztworu NaOH podczas syntezy zeolitów.



Rysunek 5-84. Wpływ koncentracji roztworu NaOH na kinetykę adsorpcji NO - próbki nr 135, 162 i 172. Numeracja próbek wg tab. 5-1.

Analizując dane przedstawione na rysunku 5-84 można stwierdzić, że największa wartość adsorpcji NO została zarejestrowana w przypadku próbki powstałej przy zastosowaniu roztworu 3 mol dm^{-3} NaOH. Widoczne jest, że zastosowanie roztworu o tej koncentracji sprzyja krystalizacji zeolitów Hydroksy-Sodalitu i zeolitu JCPDS 38-0021 (próbka nr 172). W przypadku próbek powstałych przy użyciu roztworu 1 i 2 mol dm^{-3} NaOH, gdzie występowały zeolity Na-P, Na-P1 i Linde-B1, zarejestrowane wartości adsorpcji są mniejsze niż w przypadku roztworu 3 mol dm^{-3} NaOH (próbki nr 135 i 162). Pod względem adsorpcji NO na otrzymanych próbkach, najkorzystniejsze jest utrzymanie wartości 3 mol dm^{-3} koncentracji roztworu NaOH. Porównując otrzymane wyniki z danymi z serii adsorpcji SO_2 (rys. 5-54 ÷ 5-56) możemy zauważyć, że w przypadku adsorpcji NO wzrost koncentracji roztworu NaOH powodował uzyskanie większych wielkości adsorpcji, natomiast w przypadku adsorpcji SO_2 przeciwnie. Należy to powiązać z krystalizacją zeolitów Hydroksy-Sodalitu i JCPDS 38-0021 przy wyższej wartości koncentracji roztworu NaOH (próbka nr 135 - brak tych faz, próbka nr 162 - śladowe ilości, próbka nr 172 - dominacja) i jednoczesnym zaniku faz Na-P, Na-P1 i Linde-B1 (próbka nr 135 - dominacja, próbka nr 162 - przewaga, próbka nr 172 - brak), oraz z różnicą średnic kinetycznych cząstki NO i SO_2 przy różnych średnicach wlotowych mikroporów dla obu występujących grup zeolitów. Mianowicie na zeolitach Hydroksy-Sodalit i JCPDS 38-0021 nie mogła zachodzić w takim stopniu adsorpcja SO_2 jak to miało miejsce w przypadku NO, gdyż zeolity te charakteryzują się mniejszymi średnicami wlotowymi tetraedr, co stwarza lepsze możliwości dla selektywnej adsorpcji mniejszej cząstki jaką jest NO (Breck, 1973; Perry, Green, 1984).

Wpływ stężenia popiołu w roztworze NaOH podczas syntezy zeolitów.

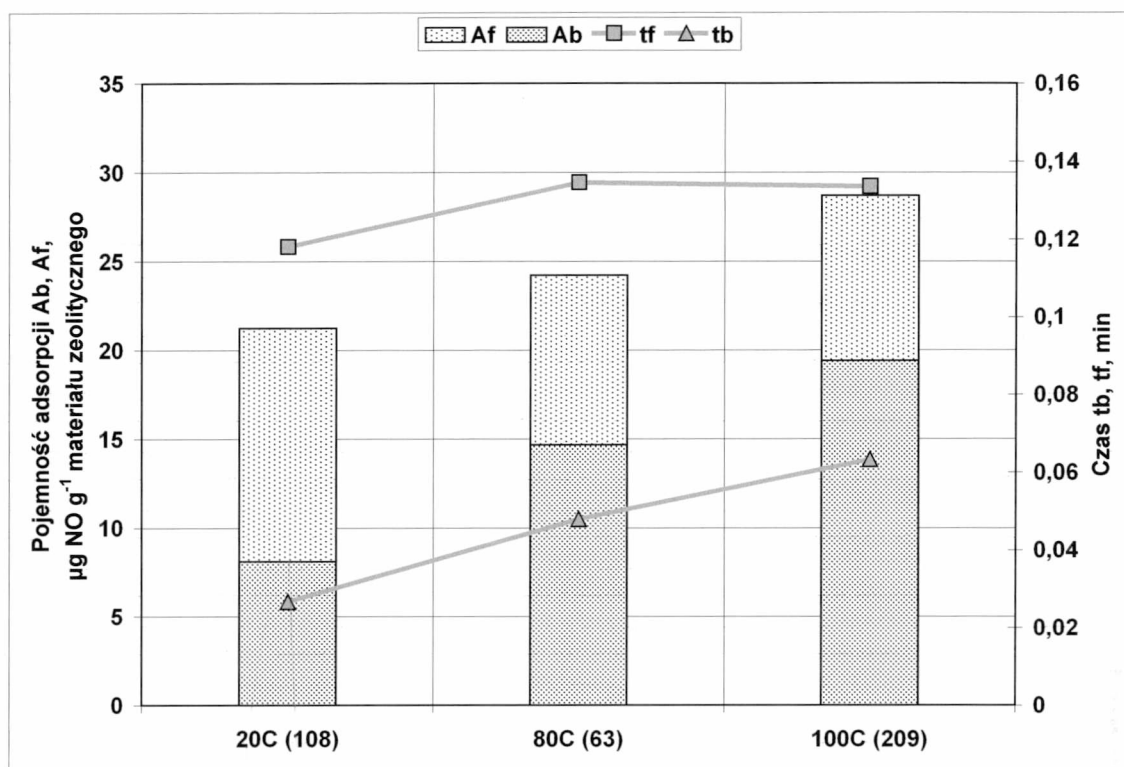


Rysunek 5-85. Wpływ stężenia popiołu w roztworze NaOH na kinetykę adsorpcji NO - próbki nr 37, 135, 148 i 209.

Numeracja próbek wg tab. 5-1.

Jak zostało to opisane w opisie dotyczącym adsorpcji SO_2 na zeolitach otrzymanych z popiołu lotnego (rozdz. 5.2.2, opis wpływu stężenia popiołu w roztworze NaOH na wielkość adsorpcji), tak i w przypadku przedstawionej na rysunku 5-85 adsorpcji NO występuje zależność polegająca na wzroście wielkości adsorpcji wraz ze wzrostem stężenia popiołu lotnego w roztworze NaOH (przy pewnej ilości popiołu w objętości roztworu koncentracja tego roztworu nie powinna być mniejsza niż określona wartość, ponieważ wówczas nastąpi reakcja nie wykorzystująca w pełni dostępnych składników materiału wyjściowego). Jednak przy wartości sięgającej 200 g dm^{-3} stężenia popiołu w roztworze NaOH obserwujemy zmniejszenie wielkości adsorpcji. Przy tej i wyższych wartościach, przy stałej koncentracji roztworu NaOH, następować będzie niedobór zasady biorącej udział w reakcji, tak więc nadmiar popiołu lotnego stanowić będzie objętościowo balast i tym samym przyczyni się do obniżenia stopnia transformacji popiołu lotnego w materiał zeolityczny.

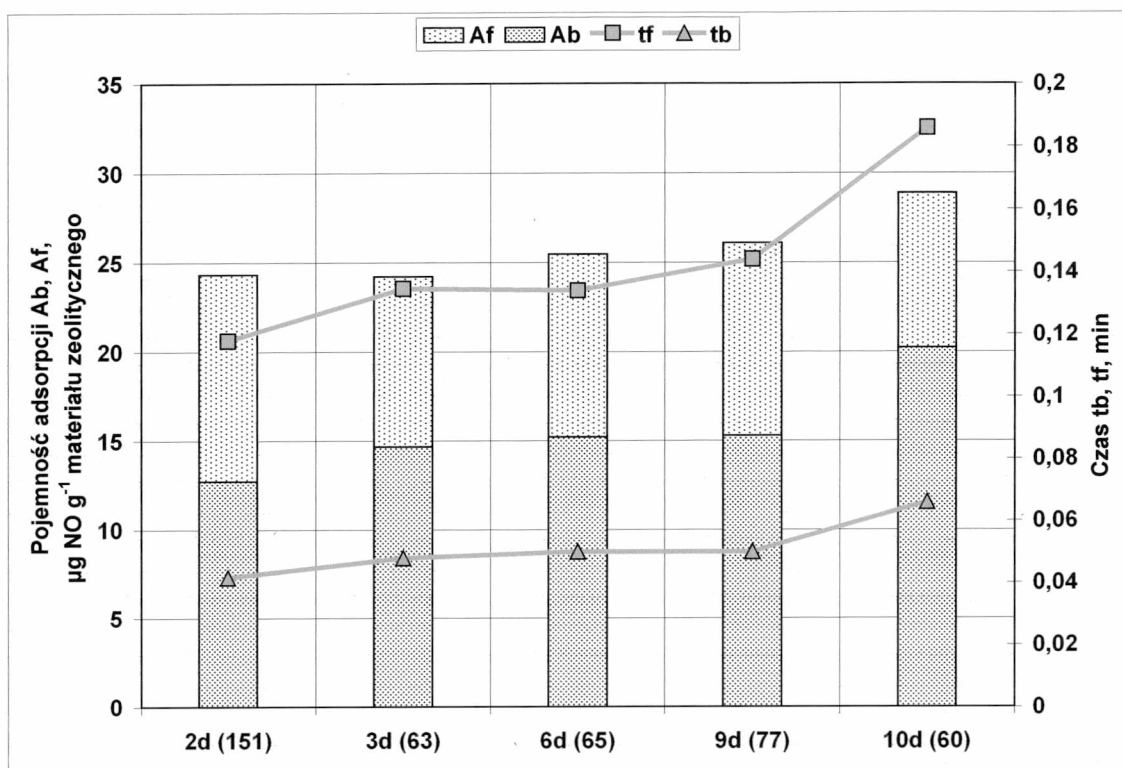
Wpływ temperatury i czasu trwania syntezy zeolitów.



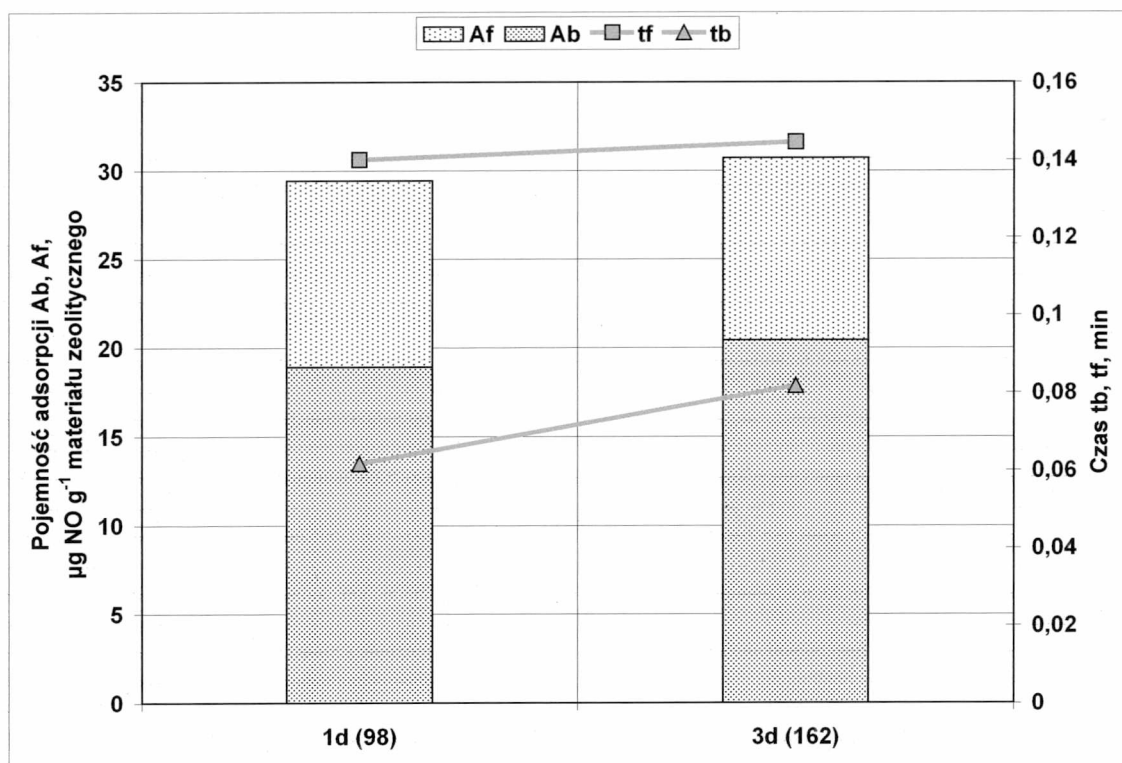
Rysunek 5-86. Wpływ temperatury reakcji syntezy zeolitów na kinetykę adsorpcji NO - próbki nr 63, 108 i 209.

Numeracja próbek wg tab. 5-1.

Przedstawiony na rysunku 5-86 wpływ temperatury reakcji syntezy zeolitów na kinetykę adsorpcji NO nie różni się od zależności wykazanych dla adsorpcji SO_2 opisanej w rozdziale 5.2.2 (wpływ temperatury reakcji syntezy na wielkość adsorpcji). Także i tu możemy zaobserwować, że wzrost temperatury reakcji ma wpływ na kinetykę procesu a nie na otrzymany typ zeolitu. Jeżeli tempo przebiegu reakcji w podwyższonej temperaturze jest większe, to w tym samym czasie trwania reakcji w próbkach powstałych w wyższych temperaturach skryształizowała się większa ilość zeolitów, co widoczne jest na rysunkach 5-86 jako wzrost wielkości adsorpcji NO.



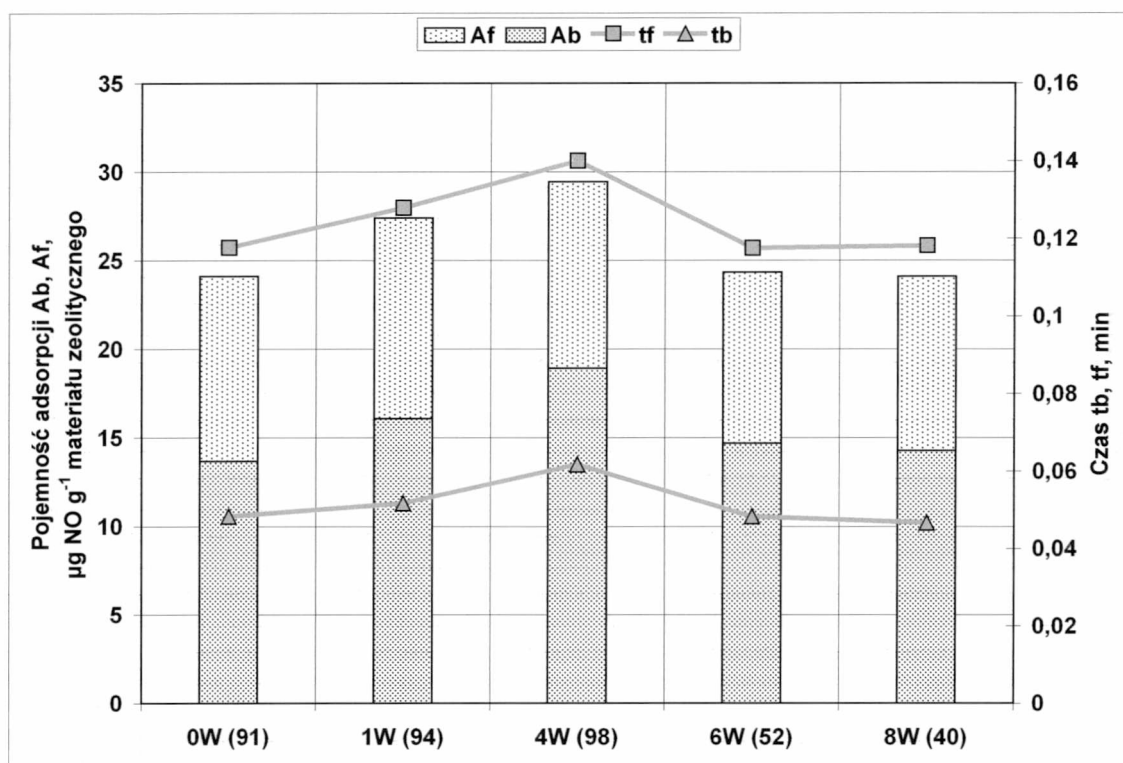
Rysunek 5-87. Wpływ czasu trwania syntezy zeolitów w temperaturze 80°C na kinetykę adsorpcji NO - próbki nr 60, 63, 65, 77 i 151. Numeracja próbek wg tab. 5-1.



Rysunek 5-88. Wpływ czasu trwania syntezy zeolitów w temperaturze 100°C na kinetykę adsorpcji NO - próbki nr 98 i 162. Numeracja próbek wg tab. 5-1.

Zgodnie z opisem wpływu czasu trwania reakcji na wielkość adsorpcji w rozdziale 5.2.2, czas trwania reakcji ma przede wszystkim wpływ na ilość kryształów fazy zeolitycznej jaka w danych warunkach zostanie w danej próbce uzyskana. Przy reakcjach o dłuższym czasie krystalizacji następuje intensyfikacja faz zeolitycznych. Czas reakcji pozostaje w pewnej funkcji w stosunku odwrotnie proporcjonalnym do temperatury reakcji. Wydłużenie czasu trwania reakcji umożliwia zastosowanie niższych temperatur w procesie celem osiągnięcia tego samego stopnia krystalizacji i odwrotnie. Widoczne jest to na rysunkach nr 5-87 i 5-88 gdzie przedstawione zostały serie pomiarowe przeprowadzone w temperaturze 80 i 100°C. Widoczny również jest tu bezpośredni wpływ czasu trwania reakcji na wielkość adsorpcji poprzez stopień transformacji popiołu lotnego w materiał zeolityczny, co zależne jest między innymi od czasu prowadzenia reakcji.

Wpływ płukania materiału zeolitycznego.

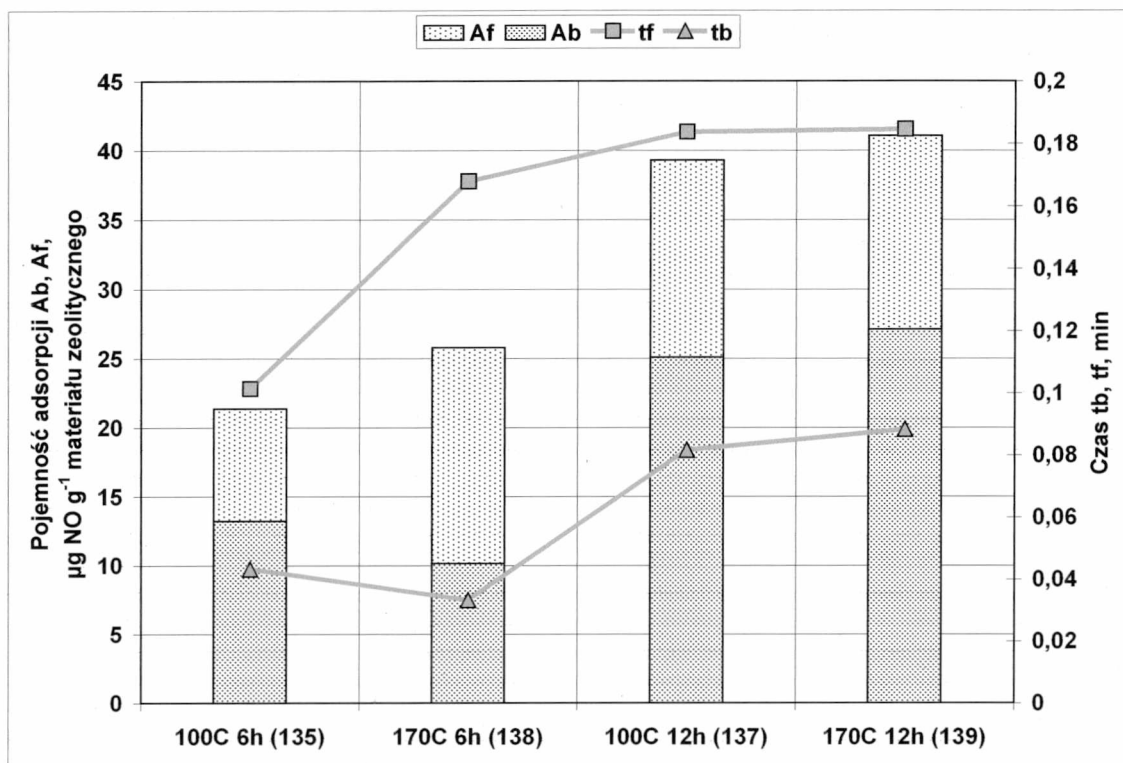


Rysunek 5-89. Wpływ płukania materiału zeolitycznego na kinetykę adsorpcji NO - próbki nr 40, 52, 91, 94 i 98.

Numeracja próbek wg tab. 5-1.

W związku z tym, że na potrzeby badań adsorpcji SO₂ na próbkach materiału zeolitycznego do którego uzyskania w procesie hydrotermicznej obróbki stosowany był roztwór NaOH otrzymany materiał zeolityczny po przefiltrowaniu poddawany był płukaniu wodą destylowaną celem usunięcia pozostałości NaOH, aby móc zbadać wartości adsorpcji SO₂ wykluczając zachodzenie reakcji pomiędzy dwutlenkiem siarki a pozostałościami NaOH przeprowadzono również dla tych próbek serię pomiarową adsorpcji NO (rys. 5-89). Widoczny jest tu brak zmian wartości adsorpcji NO przy kolejnych płukaniach próbek, inaczej niż to miało miejsce w przypadku adsorpcji SO₂, gdzie występowało połączenie dwóch procesów.

Wpływ warunków suszenia materiału zeolitycznego.

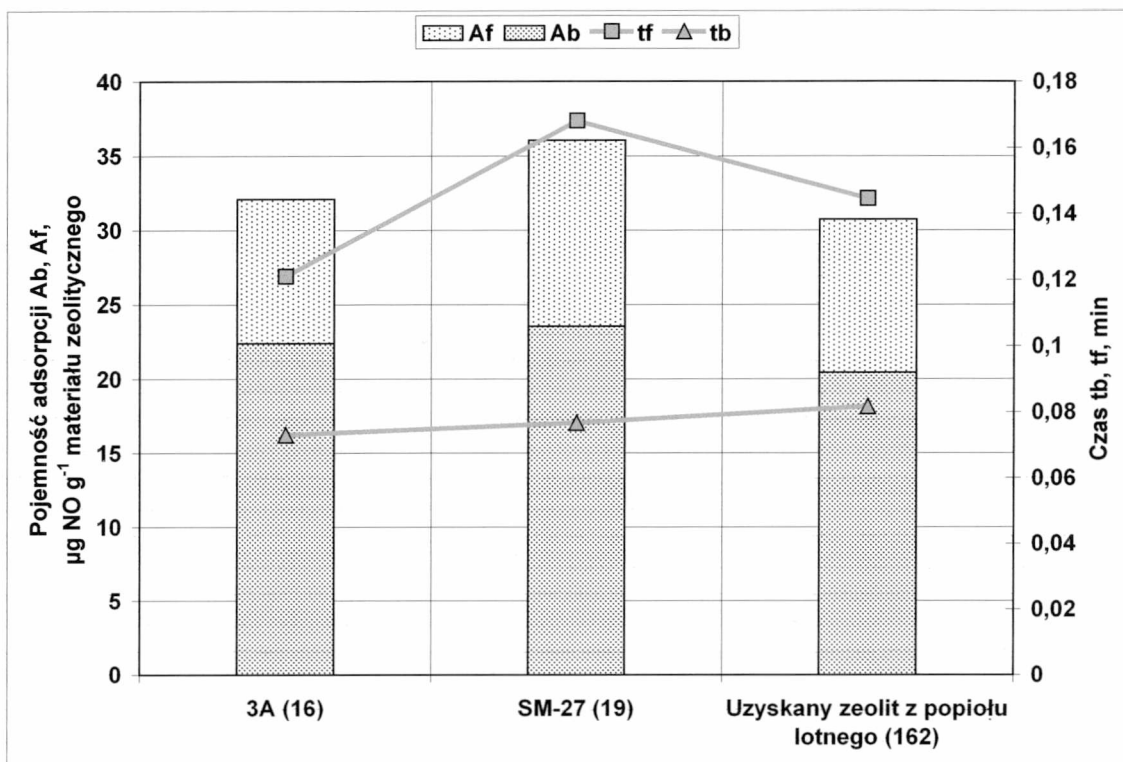


Rysunek 5-90. Wpływ warunków suszenia zeolitów na kinetykę adsorpcji NO - próbki nr 135, 137, 138 i 139.

Numeracja próbek wg tab. 5-1.

Na rysunku 5-90 widoczne są zmiany jakie zachodziły w wielkości adsorpcji NO w zależności od temperatury suszenia próbek. W badanym tu materiale zeolitycznym stwierdzono obecność faz zeolitów NaP, NaP1 i Linde-B1, w związku z czym, przy prezentowanych w serii temperaturach suszenia, nie następuje naruszenie struktury zeolitów. Widoczne jest wyraźnie, że decydującą rolę odegrał tutaj czas trwania procesu dehydratacji próbek. Próbki które podlegały suszeniu w czasie równym 6 h nie oddały całej wody zeolitycznej, co ma decydujące znaczenie przy połączeniu tych danych z wynikami analiz przeprowadzonych w Particulate Engineering Laboratory, Division of Materials Science & Engineering, Graduate School of Hokkaido University, Sapporo, Japonia (Suchecky, 2003), które wskazują, że zeolity otrzymane w niniejszej pracy są materiałem silnie higroskopijnym.

Adsorpcja NO na zeolitach komercyjnych.



Rysunek 5-91. Adsorpcja NO na różnych typach zeolitów - próbki nr 16, 19 i 162. Numeracja próbek wg tab. 5-1.

Na rysunku 5-91 przedstawione zostały wielkości adsorpcji NO wyznaczone eksperymentalnie na materiale zeolitycznym otrzymanym w niniejszej pracy (próbka nr 162) i zeolitach komercyjnych. Próbkę zeolitów 3A i SM-27 zastosowane zostały w stanie w jakim sprowadzono je od producenta - nie były poddawane jakimkolwiek procesom obróbki wstępnej, jakie były stosowane przy syntezach zeolitów z popiołu lotnego w niniejszej pracy. Ze względu na brak danych literaturowych adsorpcji NO na zeolitach otrzymanych z popiołów lotnych, jakie można by porównać z wynikami przeprowadzonych tu badań, nie przedstawiono porównania wyników dla wyprodukowanych próbek z danymi literaturowymi.

Wartości adsorpcji NO zanotowane dla zeolitu 3A były porównywalne z wynikami dla pozostałych próbek. Średnica wlotowa mikroporów w zeolicie 3A po dehydratacji wynosi 0,42 nm i jest większa niż średnica kinetyczna cząstki NO (0,34 nm), co umożliwiło większą wartość adsorpcji w odniesieniu do innych typów zeolitów niż miało to miejsce w przypadku adsorpcji SO₂, gdzie średnica kinetyczna cząstki jest większa (0,37 nm). Zeolit SM-27 wykazywał wielkość adsorpcji NO niewiele większą niż zostało to zarejestrowane dla zeolitu 3A, pomimo większych średnic wlotowych mikroporów (0,51 x 0,55 nm) prawdopodobnie ze względu na obecność wody zeolitycznej w jego strukturze.

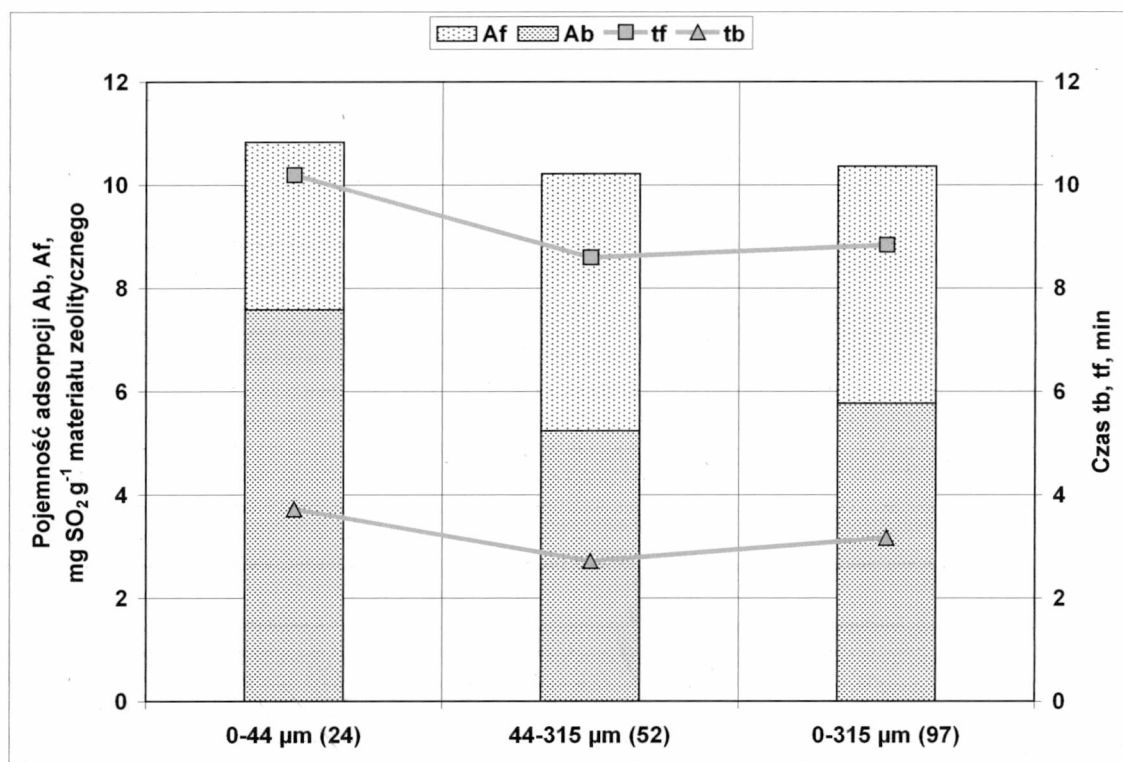
Otrzymany w niniejszej pracy materiał zeolityczny po poddaniu dehydratacji osiągnął wartości adsorpcji NO porównywalne do wartości osiągniętych na materiałach komercyjnych. Pamiętać tu jednak trzeba o tym, że wartości te nie są obiektywnie duże ze względu na prędkości przepływu gazu modelowego przez reaktor w przyjętym układzie doświadczalnym, co szerzej zostało opisane w rozdziale 5.3. W przypadku przeprowadzonych w niniejszych badaniach serii adsorpcji NO prędkość przepływu gazu modelowego przez reaktor była średnio dziesięciokrotnie większa niż w przypadku badań opisanych w literaturze. Prędkość

taka została przyjęta ze względu na założony w badaniach model jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO przy natężeniu przepływu zbliżonym do warunków przepływu w kanałach spalin w elektrowniach.

5.2.4 ADSORPCJA W UKŁADZIE SO_2 - NO - CO_2

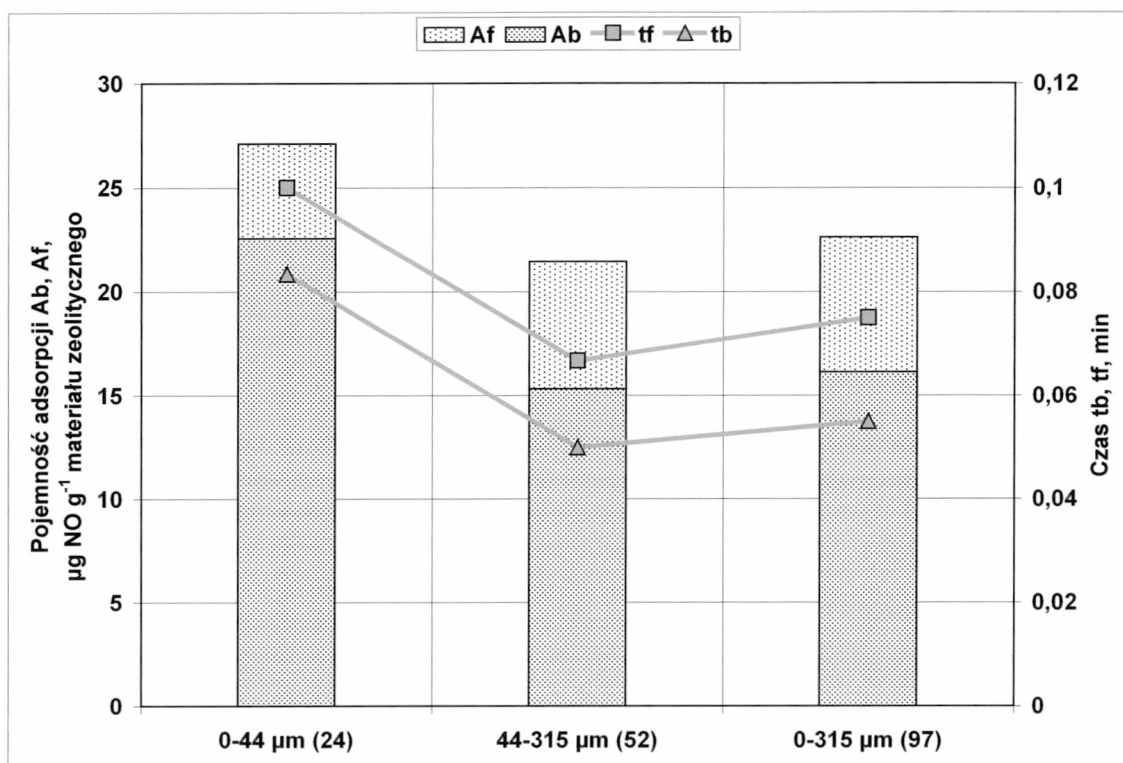
Warunki w jakich przeprowadzono pomiary jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO przy obecności CO_2 na stałym złożu próbek otrzymanego materiału zeolitycznego zostały przedstawione w rozdziale 5.2.1. Wyniki badań pojemności sorpcyjnej dla SO_2 i NO na otrzymanym materiale zeolitycznym, oraz na zeolitach komercyjnych zaprezentowano na rysunkach 5-92 ÷ 5-111. Otrzymane dla każdej z próbek wartości pozwoliły na wykazanie relacji pomiędzy odpowiednimi warunkami prowadzenia procesu zeolityzacji i warunkami prowadzenia procesu adsorpcji a uzyskanymi wielkościami pojemności sorpcyjnej złoża dla jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO .

Wpływ frakcji popiołu lotnego.



Rysunek 5-92. Wpływ frakcji popiołu lotnego na kinetykę adsorpcji SO_2 przy jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO - próbki nr 24, 52 i 97.

Numeracja próbek wg tab. 5-1.

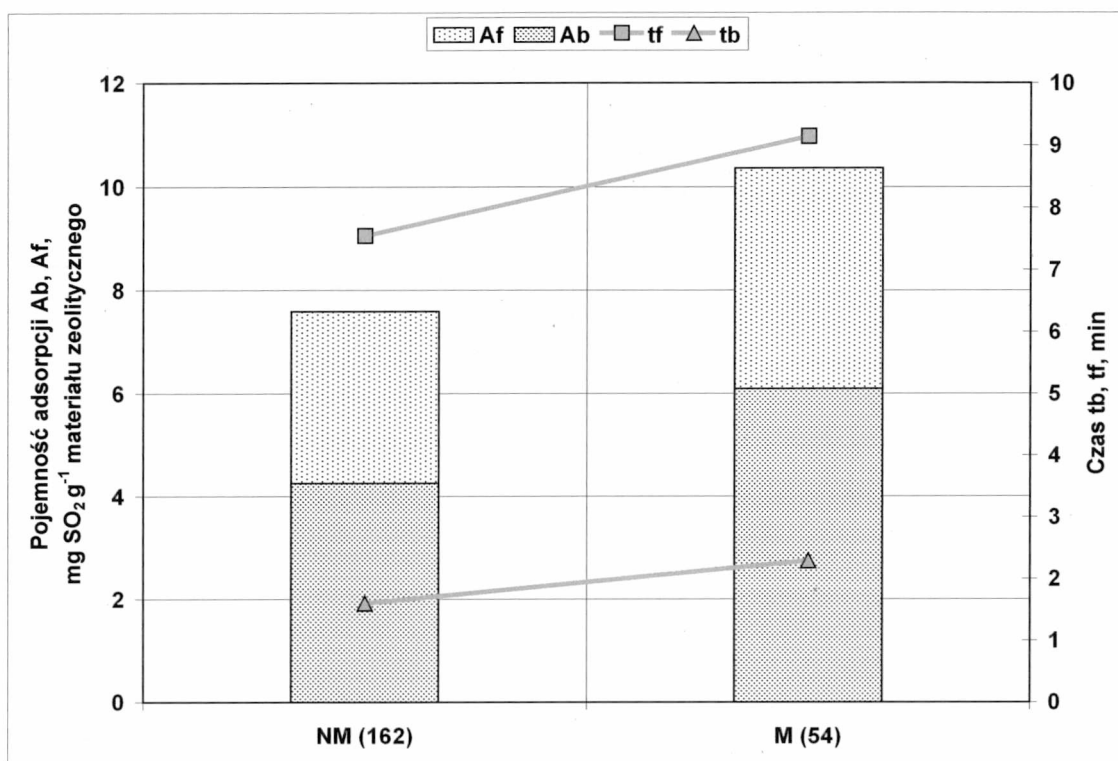


Rysunek 5-93. Wpływ frakcji popiołu lotnego na kinetykę adsorpcji NO przy jednoczesnej adsorpcji SO₂ i NO - próbki nr 24, 52 i 97.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.

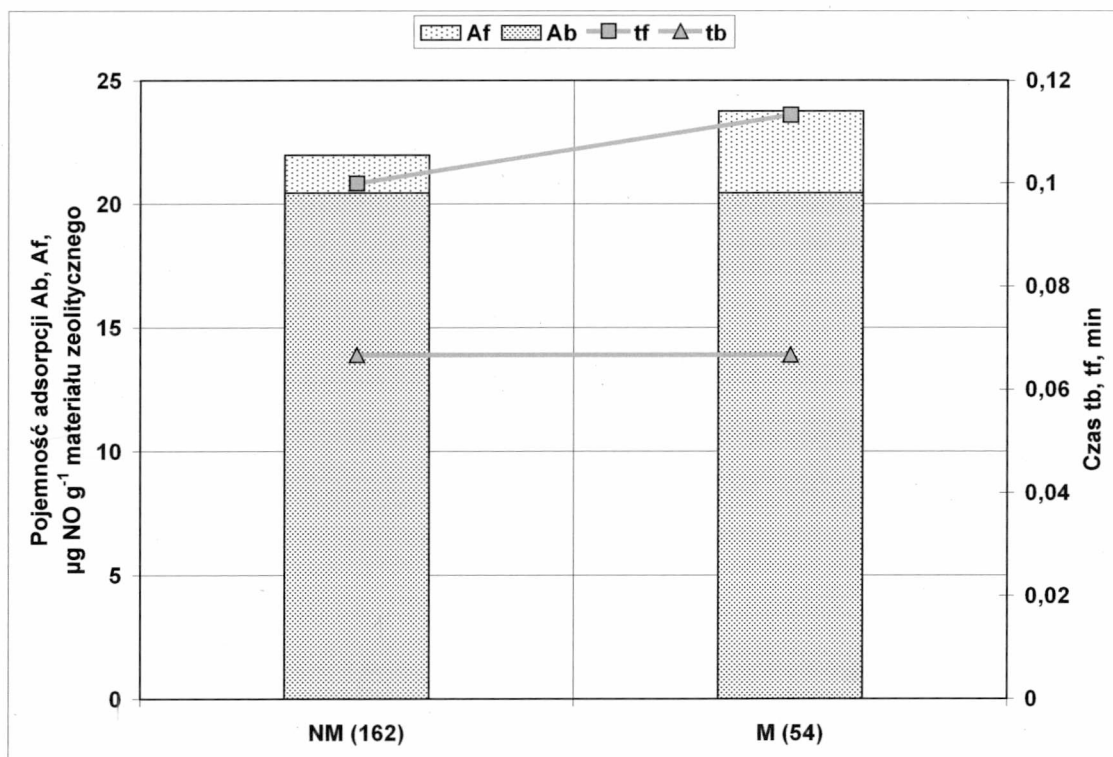
Porównując dane z rysunku 5-92 i 5-93 widoczne jest, że największą wartość adsorpcji zarówno w przypadku SO₂ jak i NO zarejestrowano dla materiału zeolitycznego powstałego z frakcji 44 ÷ 315 µm popiołu lotnego (próbka nr 24). Tak jak i w przypadku adsorpcji SO₂ czy NO mamy tu do czynienia z szybszym rozpuszczaniem fazy amorficznej drobniejszych cząstek popiołu lotnego, co wyjaśnia dlaczego użycie w procesie obróbki hydrotermicznej wyłącznie frakcji 0 ÷ 44 µm wpływa w korzystnie na proces zeolityzacji popiołu lotnego i w konsekwencji prowadzi do uzyskania większych wartości adsorpcji. Wartości pojemności sorpcyjnej SO₂ i NO dla frakcji 44 ÷ 315 µm popiołu (próbka nr 52) są mniejsze niż w przypadku pozostałych próbek (wolniejsza zeolityzacja materiału wyjściowego). Udział frakcji 44 ÷ 315 µm w popiele równy jest 38,5% (tab. 4-5), co wpływa na nieco mniejszą wielkość adsorpcji w przypadku frakcji 0 ÷ 315 µm (próbka nr 97).

Różnice w wielkości adsorpcji pomiędzy poszczególnymi próbkami w tej samej serii, powstałymi z różnych frakcji popiołu lotnego są analogiczne jak miało to miejsce w przypadku adsorpcji SO₂ bądź NO i wynikają z opisanych w rozdziale 5.2.2 i 5.2.3 własności materiału zeolitycznego (opis wpływu wykorzystanych frakcji popiołu na wielkość adsorpcji).

Wpływ zawartości części magnetycznych i palnych w popiele lotnym.

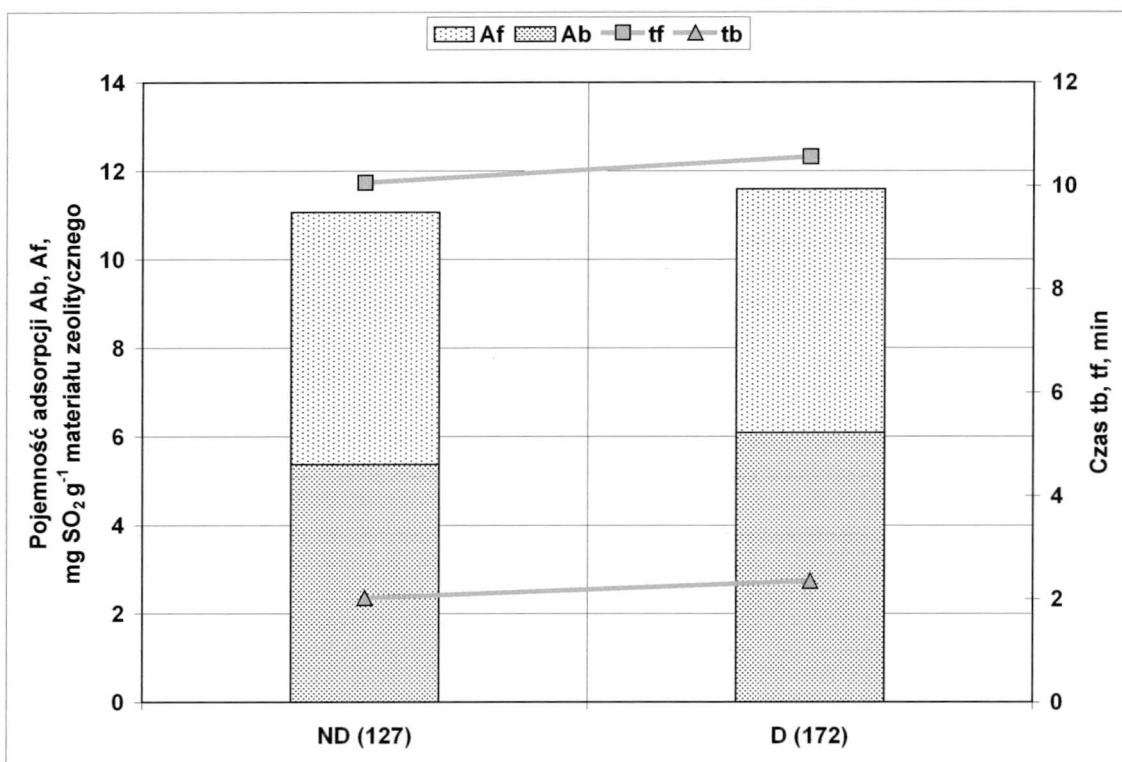


Rysunek 5-94. Wpływ obróbki magnetycznej popiołu lotnego na kinetykę adsorpcji SO_2 przy jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO - próbki nr 54 i 162.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.



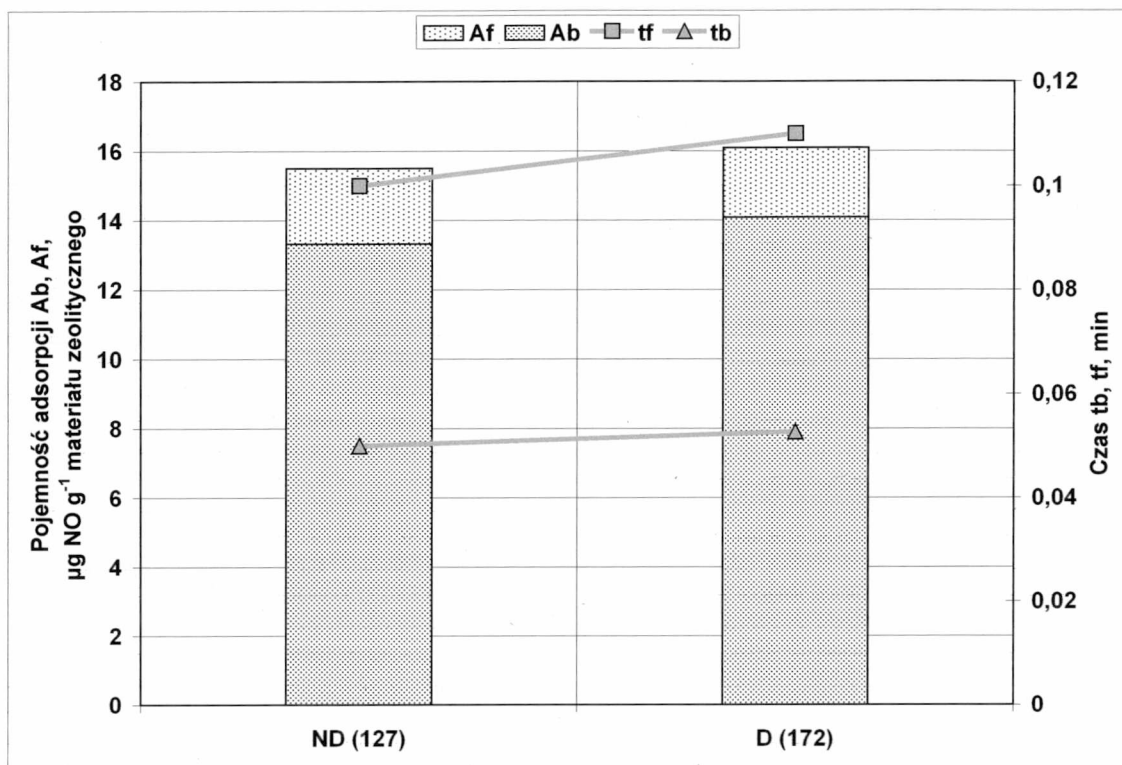
Rysunek 5-95. Wpływ obróbki magnetycznej popiołu lotnego na kinetykę adsorpcji NO przy jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO - próbki nr 54 i 162.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.

Rysunki 5-94 i 5-95 wykazują zwiększenie zdolności adsorpcyjnych materiału zeolitycznego powstałego z popiołu poddanego obróbce magnetycznej. Zaobserwowane różnice w wartościach pojemności sorpcyjnej wynikają z występującej w popiele ilości żelaza Fe, która może sięgać nawet 10% (tab. 4-3). Usunięcie tej zawartości powoduje, że w jednostce masy materiału wyjściowego poddanego obróbce zwiększa się ilość składników, które mogą wziąć udział w reakcji zeolityzacji, w porównaniu do jednostki masy popiołu niepoddanego obróbce, co prawdopodobnie powoduje obserwowane na rys. 5-52 zmiany w wielkościach pojemności sorpcyjnej. Zależność ta jest tożsama z zaobserwowanymi różnicami w wielkościach adsorpcji dla próbek w serii adsorpcji SO₂ i serii adsorpcji NO.



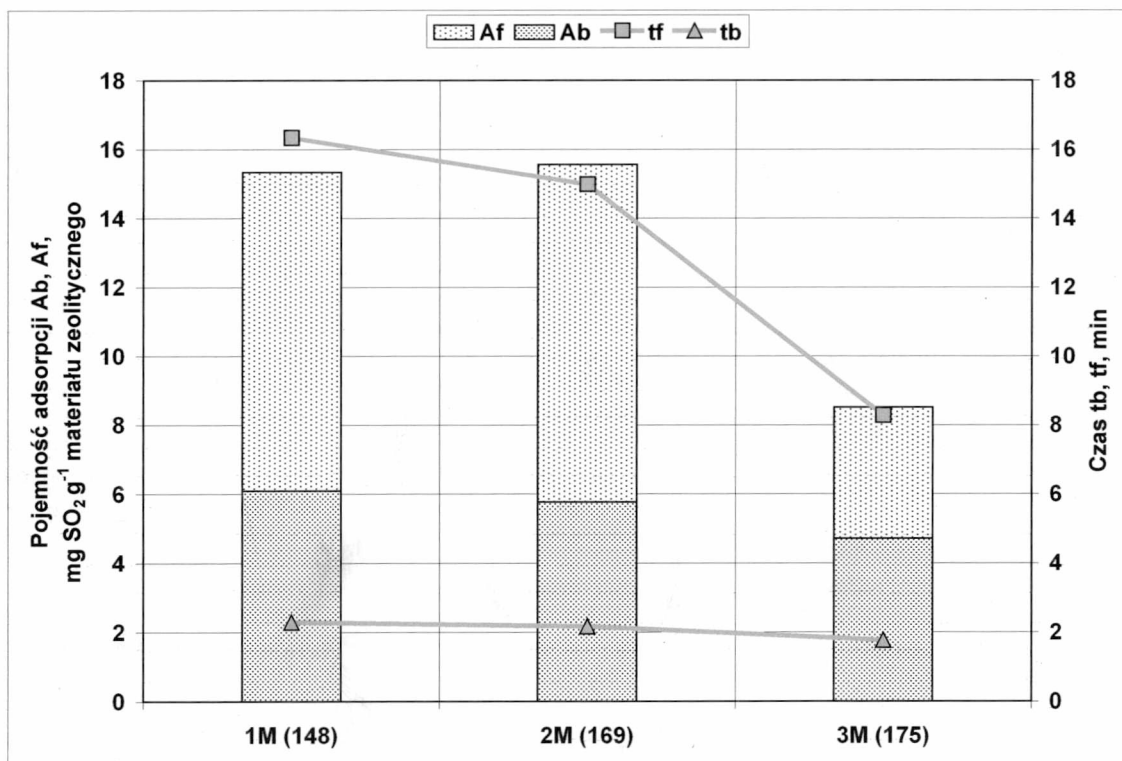
Rysunek 5-96. Wpływ dopalania popiołu lotnego na kinetykę adsorpcji SO₂ przy jednoczesnej adsorpcji SO₂ i NO - próbki nr 127 i 172. Numeracja próbek wg tab. 5-1.

Dane przedstawione na rysunkach 5-96 i 5-97 wskazują, że obecność niedopalonego węgla w popiele nie wpływa istotnie na adsorpcję SO₂ i NO. Jednak usunięcie węgla, czyli inertej części materiału wyjściowego powoduje zwiększenie stężenia aktywnych składników syntezy zeolitów. Na rysunkach widoczne jest, że adsorpcja zarówno jaka nastąpiła w czasie przebiecia złoża t_b oraz jaka nastąpiła w czasie osiągnięcia na wylocie reaktora stężenia wlotowego A_f tak dla SO₂ jak i NO jest nieznacznie większa dla próbki otrzymanej z dopalonego popiołu lotnego. Zależność ta w przypadku jednoczesnej adsorpcji SO₂ i NO jest analogiczna do zależności przedstawionych w rozdziałach 5.2.2 i 5.2.3, dotyczących pomiarów adsorpcji odpowiednio SO₂ i NO.

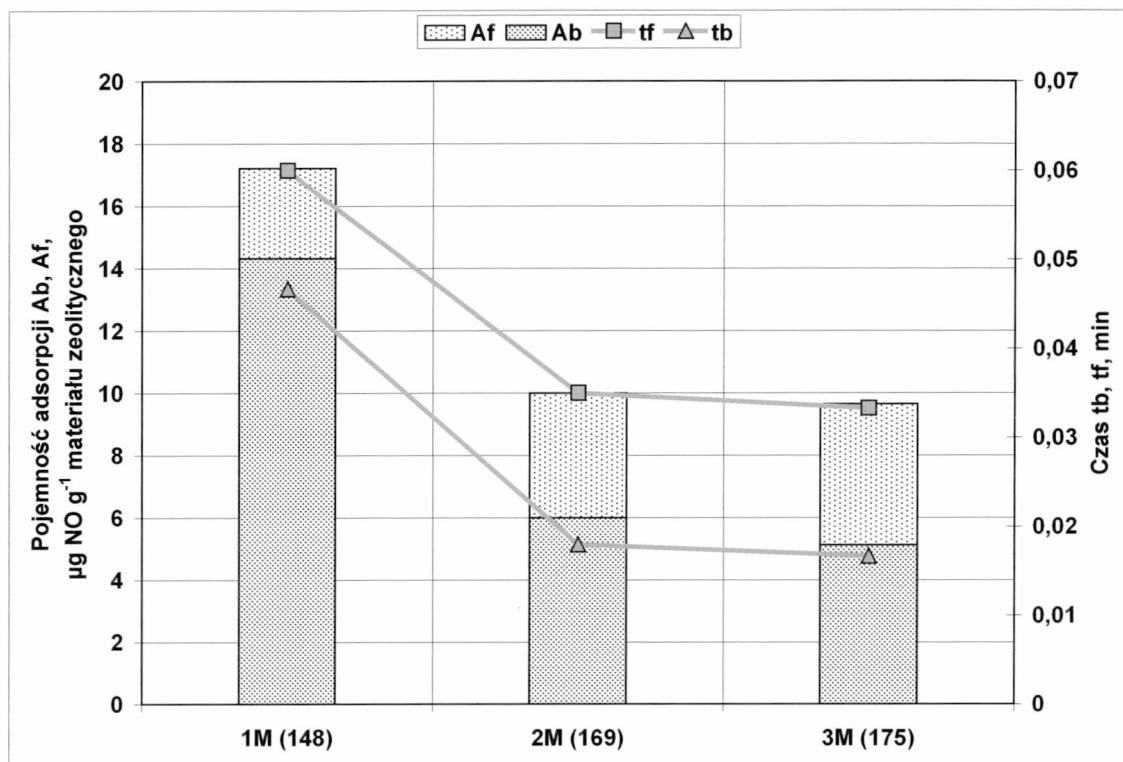


Rysunek 5-97. Wpływ dopalania popiołu lotnego na kinetykę adsorpcji NO przy jednoczesnej adsorpcji SO₂ i NO - próbki nr 127 i 172.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.

Wpływ koncentracji roztworu NaOH podczas syntezy zeolitów.



Rysunek 5-98. Wpływ koncentracji roztworu NaOH na kinetykę adsorpcji SO₂ przy jednoczesnej adsorpcji SO₂ i NO - próbki nr 148, 169 i 175.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.

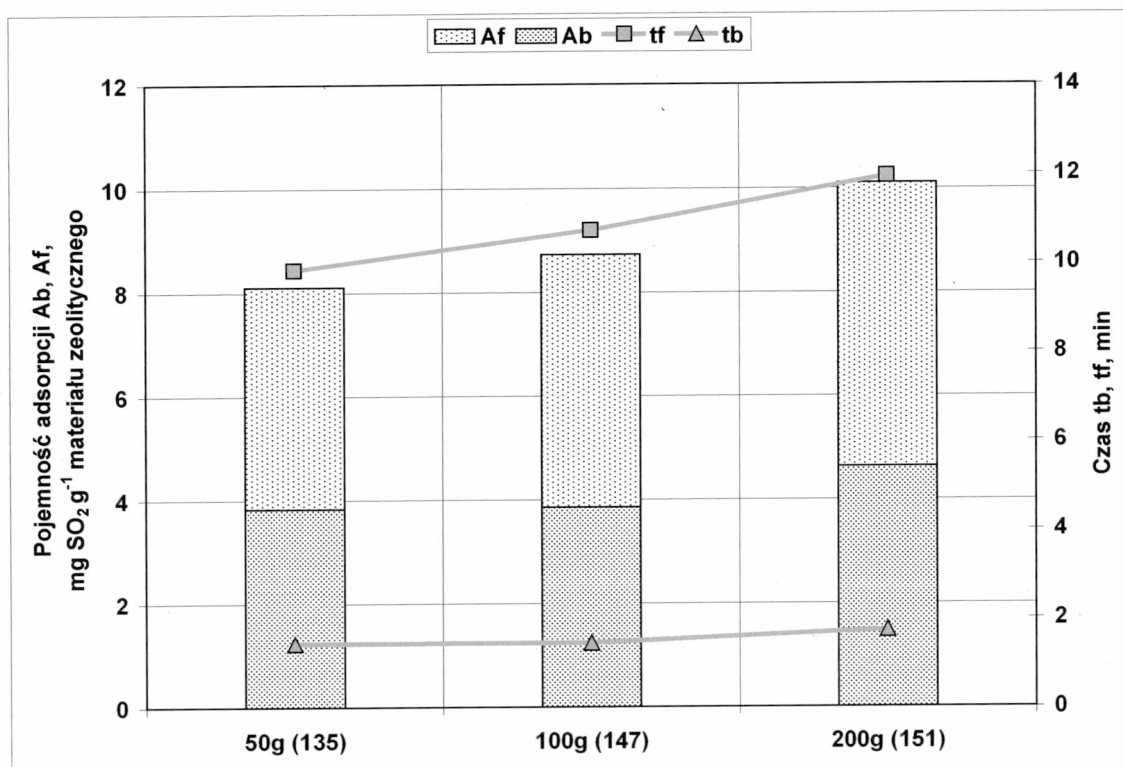


Rysunek 5-99. Wpływ koncentracji roztworu NaOH na kinetykę adsorpcji NO przy jednoczesnej adsorpcji SO₂ i NO - próbki nr 148, 169 i 175. Numeracja próbek wg tab. 5-1.

Analizując dane przedstawione na rysunkach 5-98 ÷ 5-99 można stwierdzić, że największe wartości adsorpcji zarówno SO₂ jak i NO zostały zarejestrowane w przypadku próbek powstałych przy zastosowaniu roztworu 1 mol dm⁻³ NaOH.

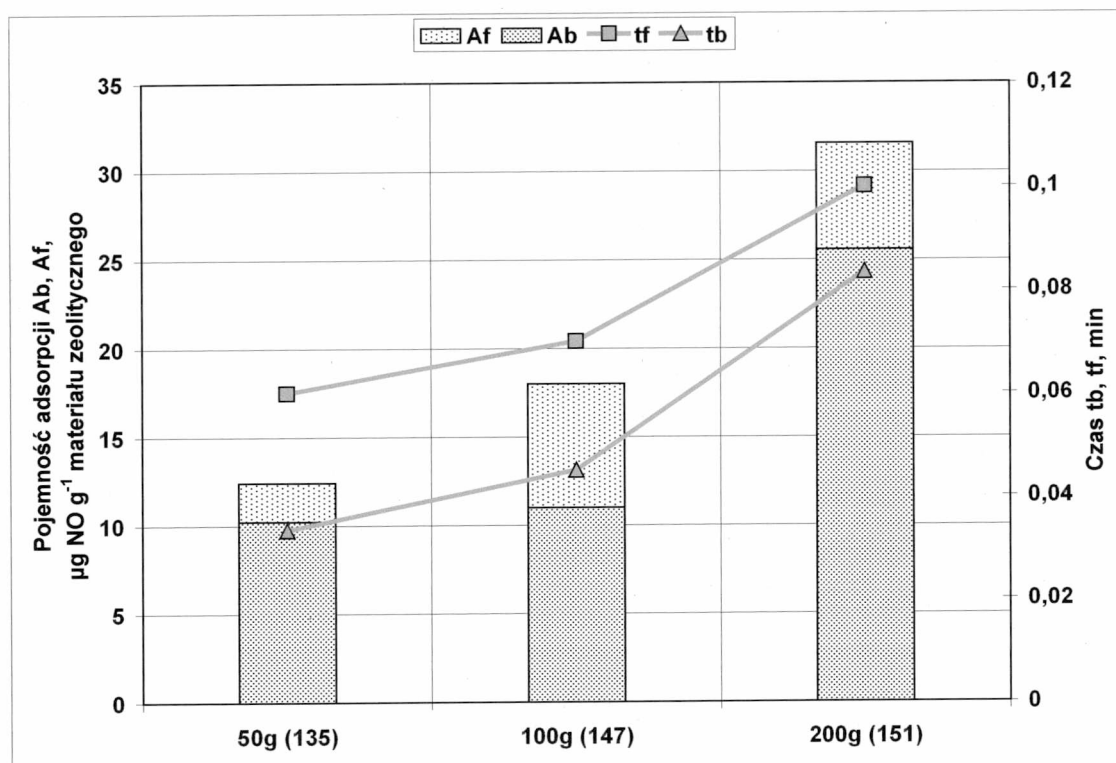
Jednak w przypadku jednoczesnej adsorpcji SO₂ i NO widoczne jest, że adsorpcja NO przebiegała inaczej niż dla adsorpcji NO prowadzonej oddzielnie (rys. 5-84). Należy to powiązać z krystalizacją zeolitów Hydroksy-Sodalitu i JCPDS 38-0021 przy wyższej wartości koncentracji roztworu NaOH (próbka nr 148 - brak tych faz, próbka nr 169 - śladowe ilości, próbka nr 175 - dominacja) i jednoczesnym zaniku faz Na-P, Na-P1 i Linde-B1 (próbka nr 148 - dominacja, próbka nr 169 - przewaga, próbka nr 175 - brak), oraz z różnicą średnic kinetycznych cząstki NO i SO₂ przy różnych średnicach wlotowych mikroporów dla obu występujących grup zeolitów (Breck, 1973; Perry, Green, 1984). Obecność cząstek SO₂ o dużo większym stopniu polaryzacji niż cząstek NO powodowała, że cząstki SO₂ ulegały szybciej adsorpcji. Przyczyniało się do powstania układu, w którym zaadsorbowane cząstki SO₂ o większej niż NO średnicy kinetycznej nie adsorbowały się w ilości w jakiej miało to miejsce na zeolicie Na-P, Na-P1 czy Linde-B1, a tym samym blokowały niezajęte przestrzenie mikroporów dla większej adsorpcji NO.

Wpływ stężenia popiołu podczas syntezy zeolitów.



Rysunek 5-100. Wpływ stężenia popiołu w roztworze NaOH na kinetykę adsorpcji SO_2 przy jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO - próbki nr 135, 147 i 151.

Numeracja próbek wg tab. 5-1.

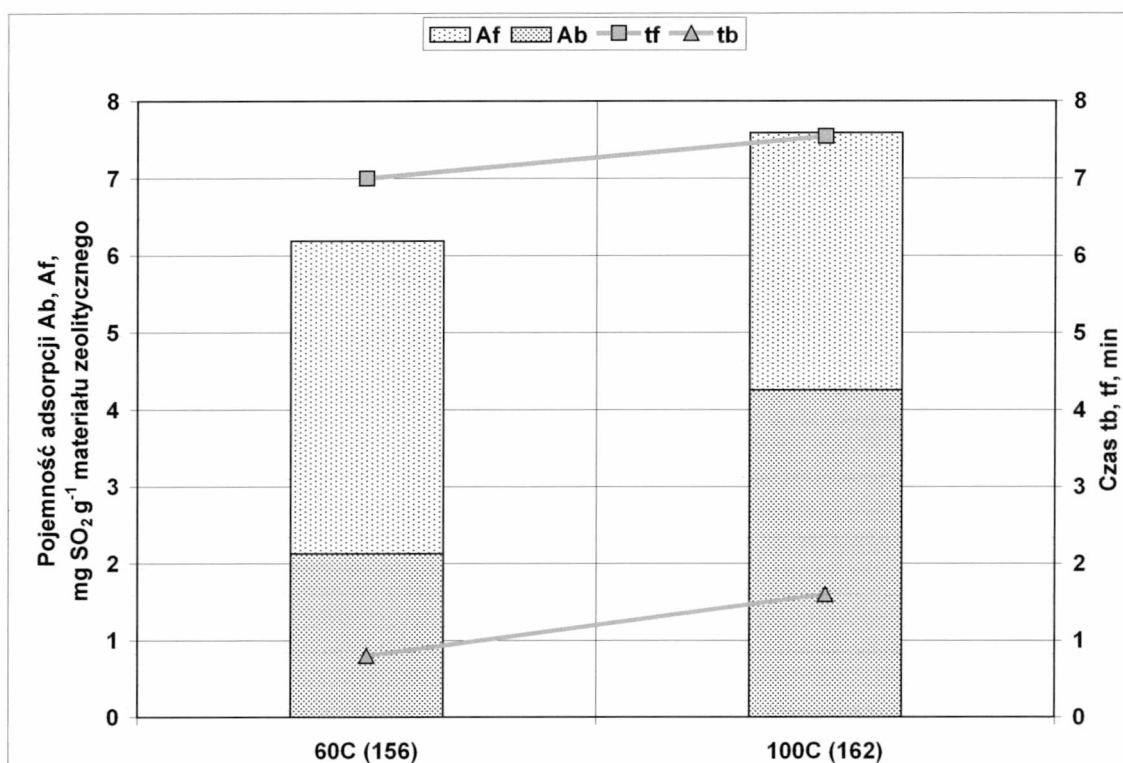


Rysunek 5-101. Wpływ stężenia popiołu w roztworze NaOH na kinetykę adsorpcji NO przy jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO - próbki nr 135, 147 i 151.

Numeracja próbek wg tab. 5-1.

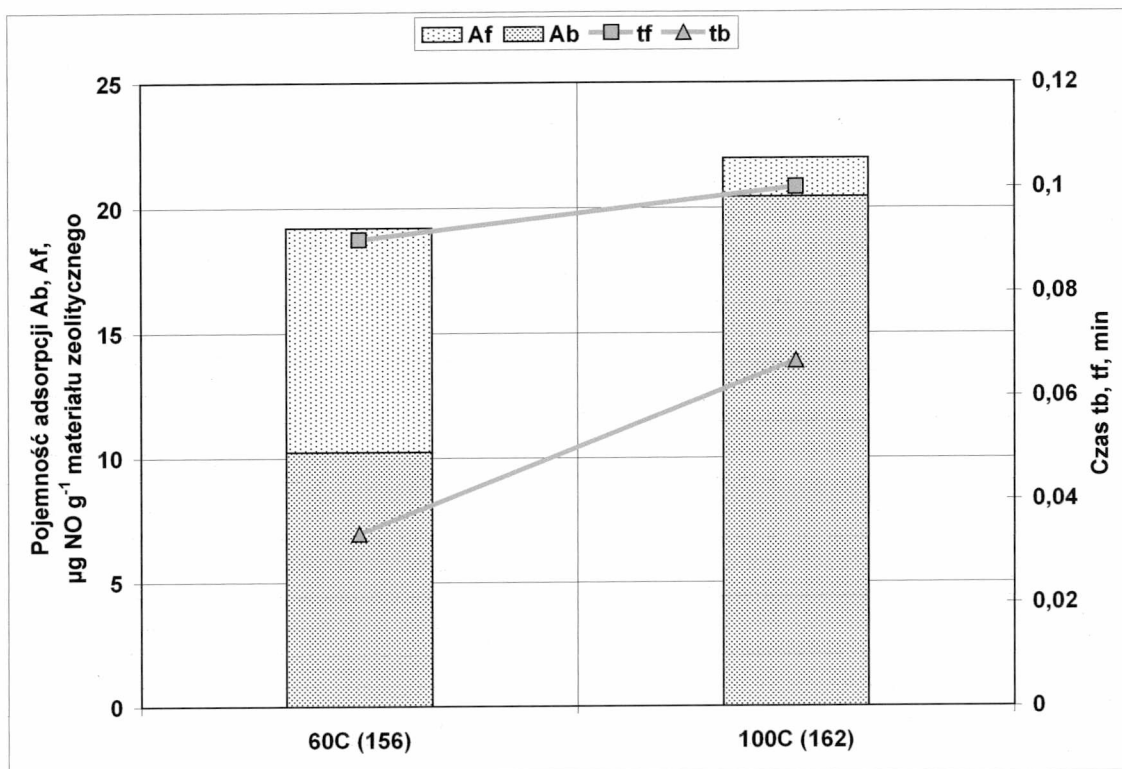
Analiza zależności przedstawionych na rysunkach 5-100 ÷ 5-101 pozwoliła stwierdzić, że zwiększenie wielkości jednoczesnej adsorpcji SO₂ i NO jest proporcjonalne do stężenia popiołu. Wyższe stężenie popiołu lotnego powodowało wyższy stopień konwersji popiołu w materiał zeolityczny, pod warunkiem utrzymania odpowiedniej koncentracji roztworu NaOH. Zarejestrowana zależność jest tożsama z zależnościami wyznaczonymi dla oddzielnych serii adsorpcji SO₂ i NO.

Wpływ temperatury i czasu trwania syntezy zeolitów.

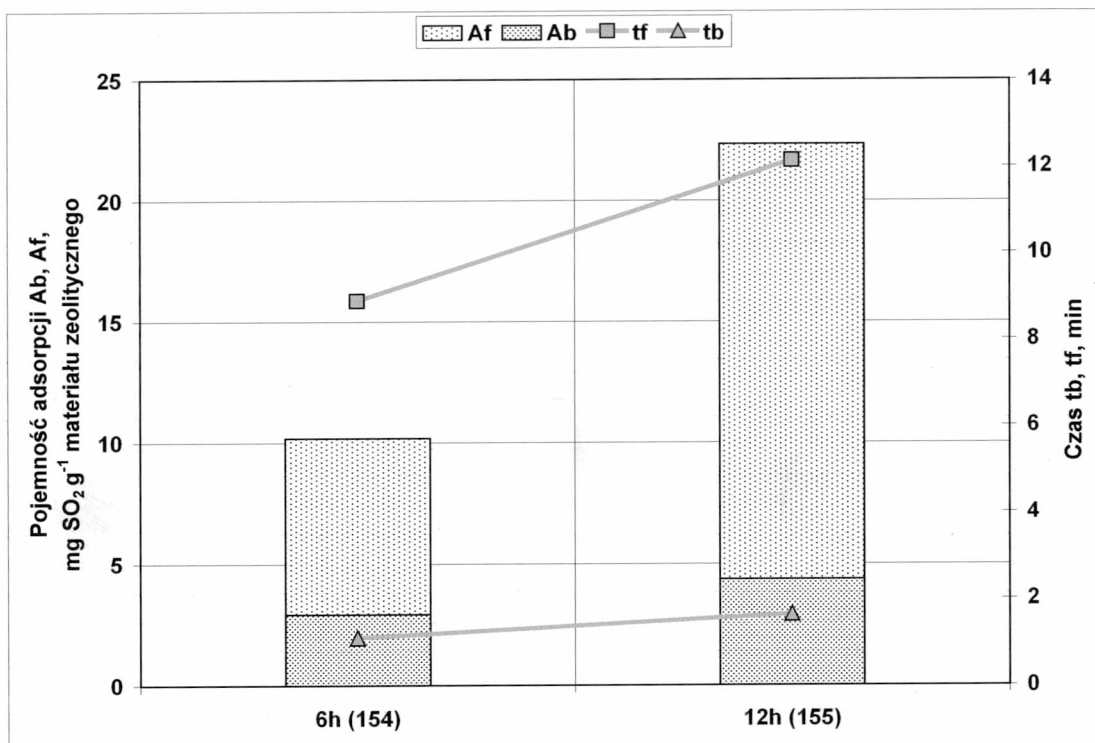


Rysunek 5-102. Wpływ temperatury reakcji syntezy zeolitów na kinetykę adsorpcji SO₂ przy jednoczesnej adsorpcji SO₂ i NO - próbki nr 156 i 162. Numeracja próbek wg tab. 5-1.

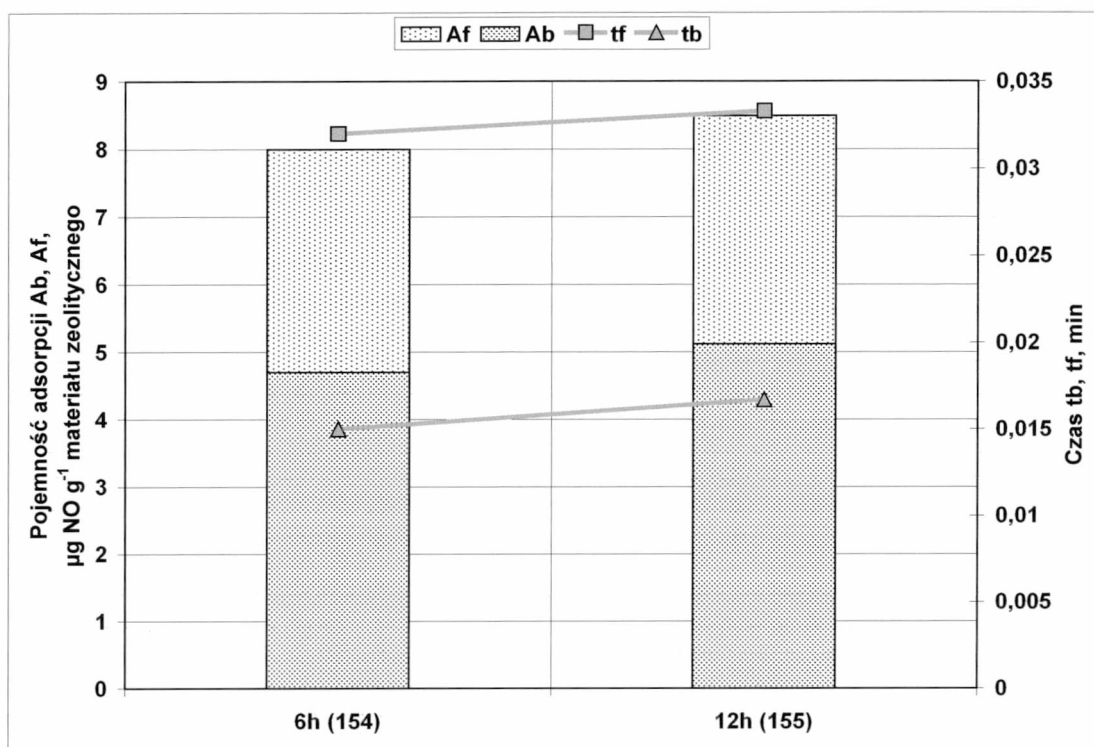
Dane przedstawione na rysunkach 5-34 i 5-40 wskazują, iż w układzie równoczesnej adsorpcji SO₂ i NO wpływ temperatury reakcji syntezy zeolitów na adsorpcję jest taki sam, jak w przypadku adsorpcji prowadzonych rozdzielnie dla SO₂ i NO.



Rysunek 5-103. Wpływ temperatury reakcji syntezy zeolitów na kinetykę adsorpcji NO przy jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO - próbki nr 156 i 162.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.



Rysunek 5-104. Wpływ czasu syntezy zeolitów w temperaturze 80°C na kinetykę adsorpcji SO_2 przy jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO - próbki nr 154 i 155.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.

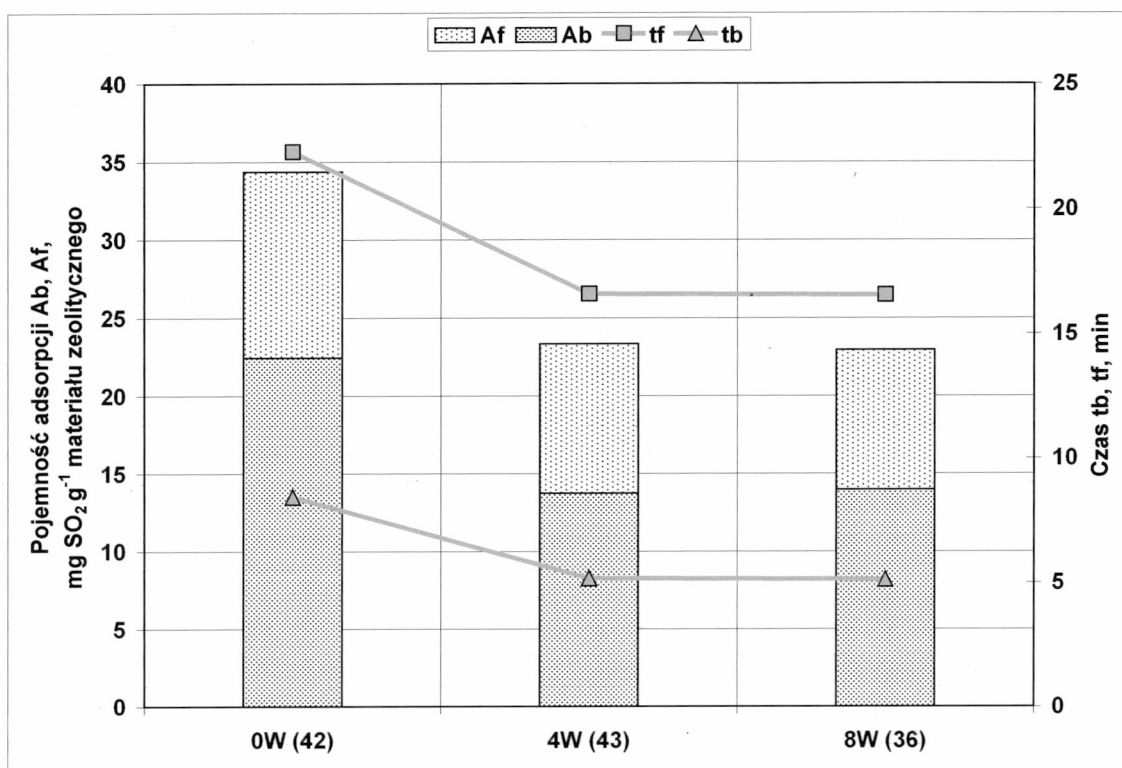


Rysunek 5-105. Wpływ czasu syntezy zeolitów w temperaturze 80°C na kinetykę adsorpcji NO przy jednoczesnej adsorpcji SO₂ i NO - próbki nr 154 i 155.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.

Wyniki przedstawione na rysunkach 5-104 ÷ 5-105 wskazują, iż czas syntezy zeolitów wywiera zdecydowanie większy wpływ na adsorpcję SO₂ niż NO.

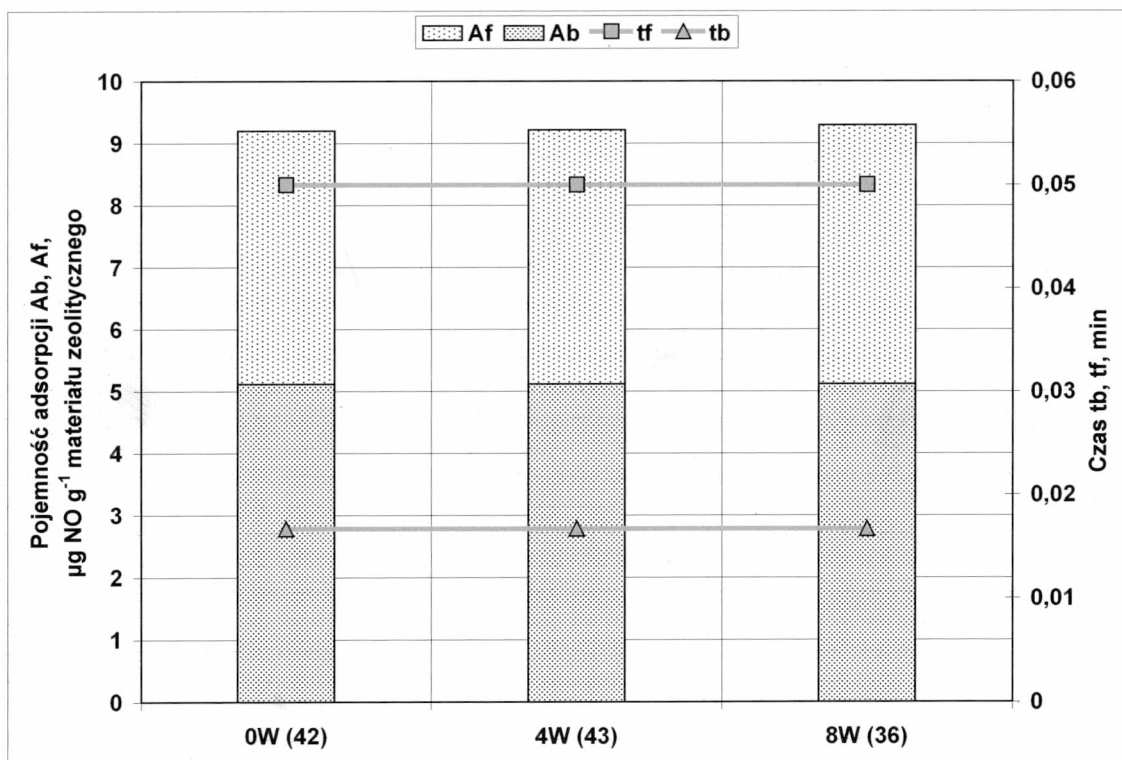
Różnice w wielkości adsorpcji zarejestrowane na poszczególnych próbkach otrzymanych przy różnych czasach prowadzenia procesu są w przypadku jednoczesnej adsorpcji SO₂ i NO zbieżne z różnicami wielkości adsorpcji dla próbek badanych w seriach rozdzielnej adsorpcji SO₂ oraz NO.

Wpływ płukania materiału zeolitycznego.



Rysunek 5-106. Wpływ płukania materiału zeolitycznego na kinetykę adsorpcji SO_2 przy jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO - próbki nr 36, 42 i 43.

Numeracja próbek wg tab. 5-1.



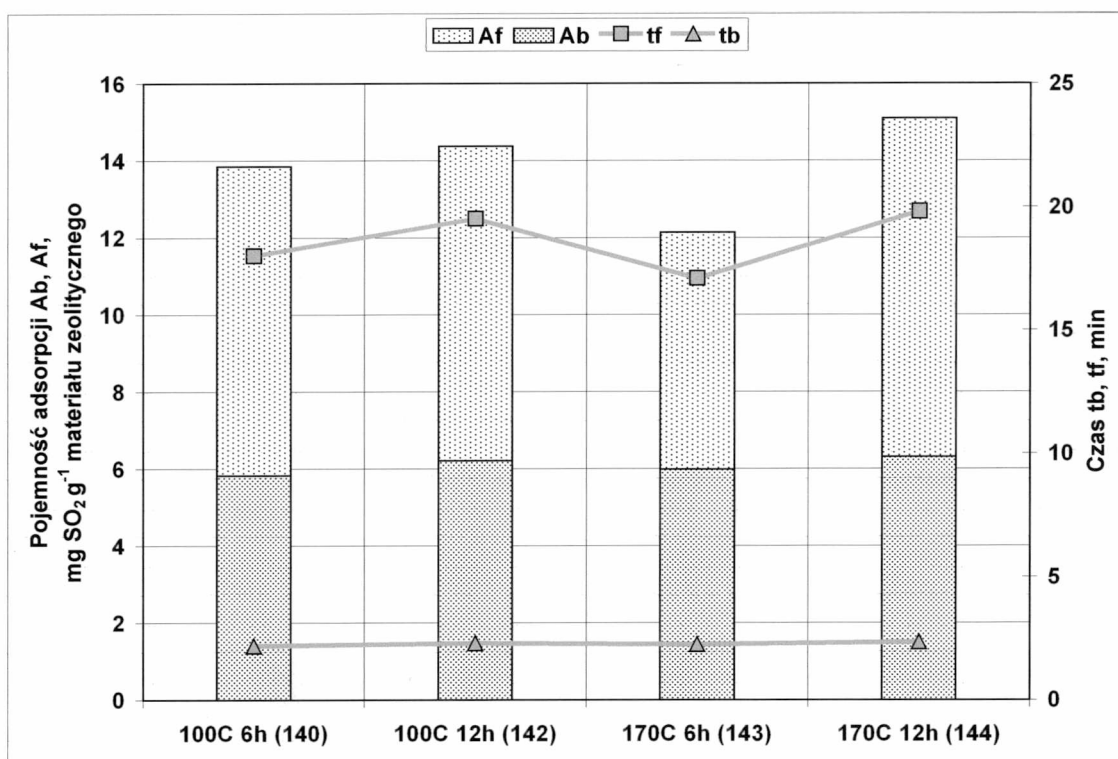
Rysunek 5-107. Wpływ płukania materiału zeolitycznego na kinetykę adsorpcji NO przy jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO - próbki nr 36, 42 i 43.

Numeracja próbek wg tab. 5-1.

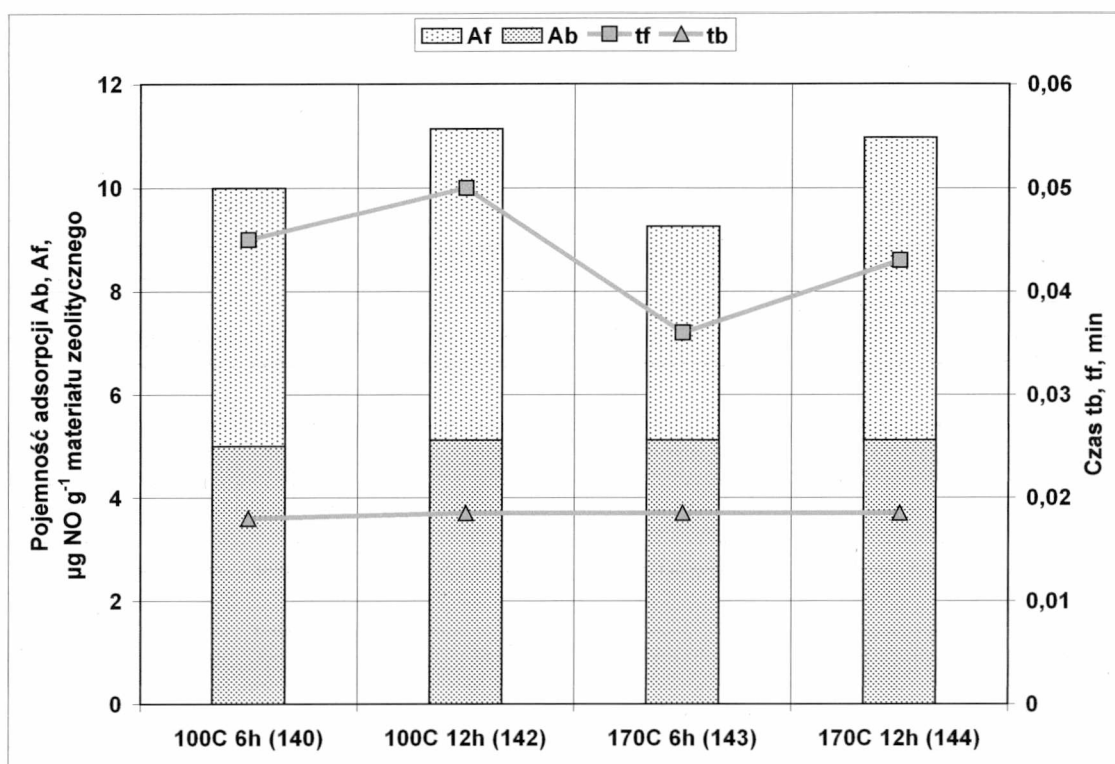
Na rysunku 5-106 widoczne jest zmniejszenie wartości adsorpcji SO_2 przy czterokrotnym płukaniu próbki (próbka nr 42) w stosunku do próbki niepoddawanej płukaniu (próbka nr 43). Dalsze płukania nie powodowały zmian w zarejestrowanej wielkości adsorpcji SO_2 (próbka nr 36). W przypadku przedstawionej na rysunku 5-107 adsorpcji NO widoczne jest, że wielkość adsorpcji nie była tu zależna od procesowej pozostałości NaOH i dla wszystkich trzech próbek wielkość ta jest niezmienna.

Prezentowane na rysunkach 5-106 ÷ 5-107 próbki charakteryzują się jednakowym stopniem zeolityzacji, jednakową powierzchnią właściwą i w ich składzie występują takie same fazy zeolityczne (Na-P, Na-P1 i Linde-B1). W związku z tym, tylko w przypadku adsorpcji SO_2 na próbce niepoddawanej płukaniu (próbka nr 42) mamy do czynienia z wyższą niż w pozostałych przypadkach wielkością adsorpcji, gdzie nastąpiła reakcja 5-1 powodująca zatrzymanie dodatkowej ilości SO_2 w złożu.

Wpływ warunków suszenia materiału zeolitycznego.



Rysunek 5-108. Wpływ warunków suszenia zeolitów na kinetykę adsorpcji SO_2 przy jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO - próbki nr 140, 142, 143 i 144. Numeracja próbek wg tab. 5-1.

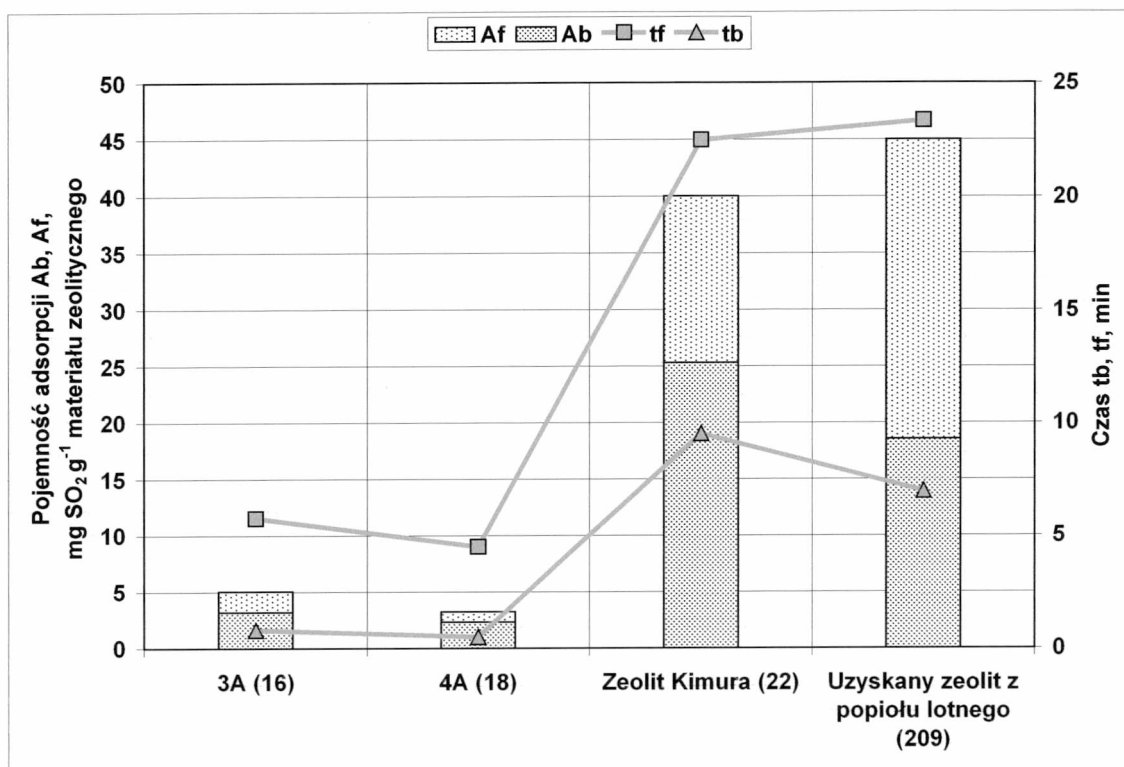


Rysunek 5-109. Wpływ warunków suszenia zeolitów na kinetykę adsorpcji NO przy jednoczesnej adsorpcji SO₂ i NO - próbki nr 140, 142, 143 i 144.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.

Na rysunkach 5-108 i 5-109 widoczne są dane adsorpcji SO₂ i NO na próbkach suszonych w różnych temperaturach i w różnym czasie. We wszystkich próbkach obecne były: faza główna - Na-P, pozostałe - Na-P1 i Linde-B1. W temperaturach suszenia 100 i 170°C nie następuje naruszenie struktury tych zeolitów.

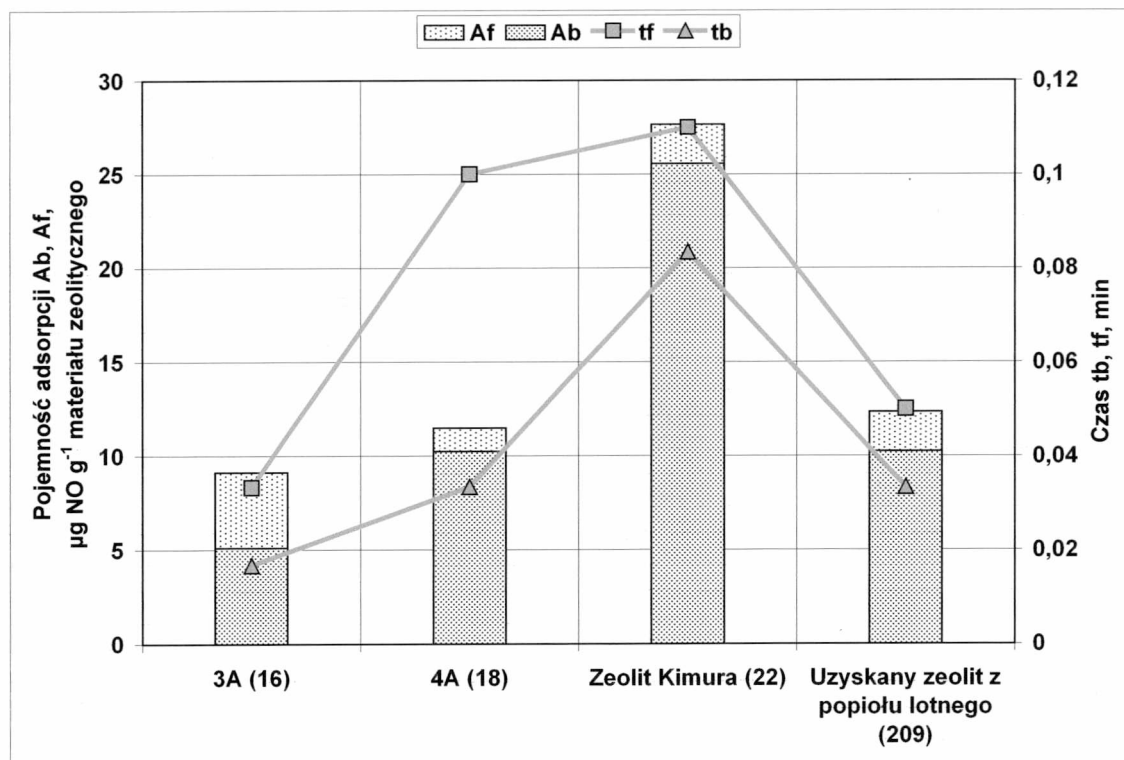
Nieznaczne różnice widoczne są zwłaszcza w wartościach czasów nasycenia złoża, w mniejszym stopniu dla czasach przebiecia złoża. Większe wartości adsorpcji zarówno w przypadku SO₂, jak i NO zarejestrowane zostały w przypadku próbek podlegających dłuższemu czasowi dehydratacji. Zależność taka została stwierdzona analogicznie w przypadku serii adsorpcji SO₂ (rys. 5-74) i adsorpcji NO (rys. 5-90). Należy zauważyć, że różnice w wielkościach adsorpcji pomiędzy próbkami poddawanych dehydratacji w czasie sześciu i dwunastu godzin były większe w przypadku serii adsorpcji prowadzonych rozdzielnie dla poszczególnych adsorbatów.

Jednoczesna adsorpcja SO₂ i NO na zeolitach komercyjnych.



Rysunek 5-110. Adsorpcja SO₂ na różnych typach zeolitów przy jednoczesnej adsorpcji SO₂ i NO - próbki nr 16, 18, 22 i 209.

Numeracja próbek wg tab. 5-1.



Rysunek 5-111. Adsorpcja NO na różnych typach zeolitów przy jednoczesnej adsorpcji SO₂ i NO - próbki nr 16, 18, 22 i 209.

Numeracja próbek wg tab. 5-1.

Na rysunkach 5-110 i 5-111 przedstawione zostały wielkości adsorpcji SO_2 i NO wyznaczone eksperymentalnie na zeolitach otrzymanych w niniejszej pracy, oraz na innych zeolitach komercyjnych 3A i 4A oraz na zeolicie Kimura pochodzącym z reakcji z zastosowaniem popiołu lotnego.

Próbki zeolitów 3A i 4A zastosowane zostały w stanie w jakim zostały sprowadzone od producenta.

Najmniejsze wartości adsorpcji SO_2 zanotowano dla zeolitu 3A i 4A w przypadku adsorpcji SO_2 . Jak opisano przy omawianiu serii adsorpcji SO_2 , przesunięcie kationów Na^+ w tetraedrach zeolitu Na-A następuje w sposób blokujący wlot cząstek SO_2 do mikroporów. W związku z tym wielkość adsorpcji SO_2 wzrosła tylko minimalnie. Mniejsza wartość adsorpcji SO_2 i większa dla NO w przypadku zeolitu 4A spowodowana jest mniejszą średnicą kinetyczną otworów wlotowych mikroporów, przez co większą selektywnością pod względem adsorpcji NO .

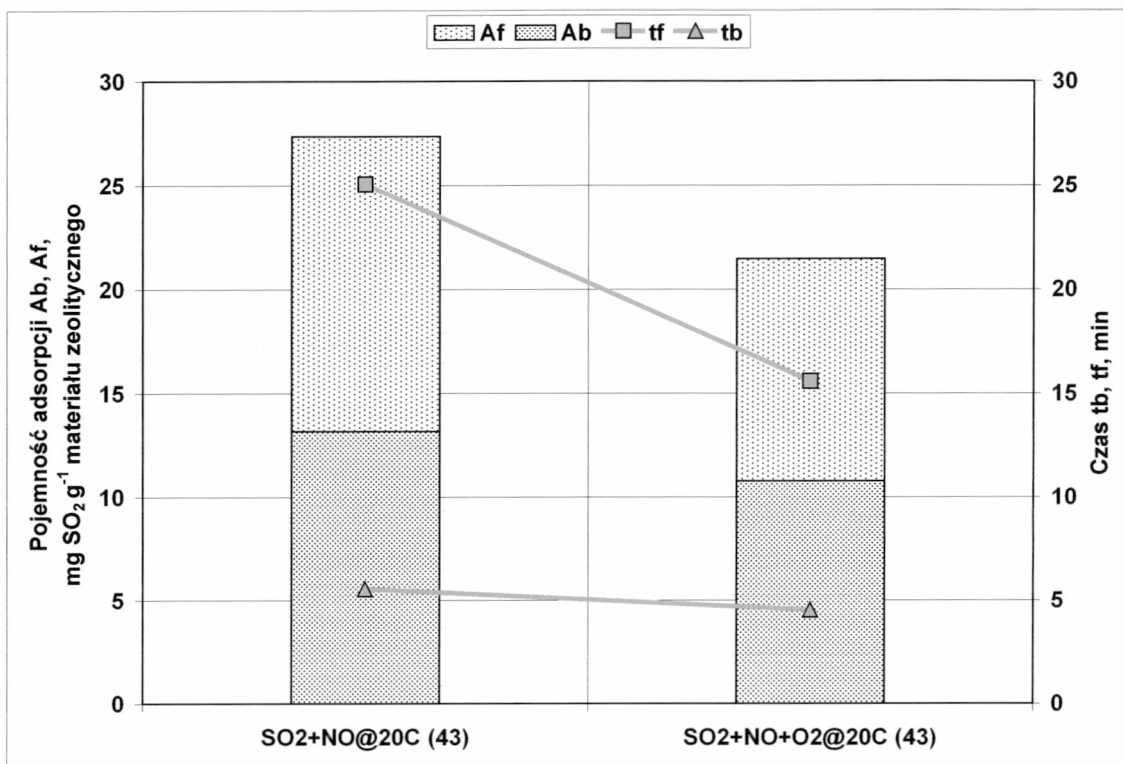
Próbka nr 22, zeolit wytworzony z popiołów lotnych w zakładach Kimura Plant, Japonia, charakteryzuje się najwyższymi wartościami adsorpcji zarówno dla SO_2 jak i dla NO . Wynika to z większych średnic otworów wlotowych mikroporów w jego strukturze (tab. 2-2). Przeważającą fazą zeolityczną był tu zeolit Phillipsite, którego struktura w temperaturze 200°C jest stabilna, a w temperaturze 130°C następuje skokowo całkowite usunięcie wody zeolitycznej.

Dla porównania podano dane dla zeolitu otrzymanego w niniejszej pracy (próbka nr 209). W przypadku adsorpcji SO_2 (rys. 5-110), wielkość adsorpcji A_b w czasie przebiecia złoża t_b dla tej próbki była mniejsza niż dla zeolitu Kimura oraz większa niż wielkość adsorpcji zarejestrowanej dla próbek A3 i A4 - wielkość adsorpcji A_f natomiast była nieznacznie większa niż w przypadku Kimura. W przypadku adsorpcji NO (rys. 5-111) całkowita wielkość adsorpcji NO była mniejsza niż dla próbki nr 22, jednak nieznacznie większa niż w przypadku zeolitu A4.

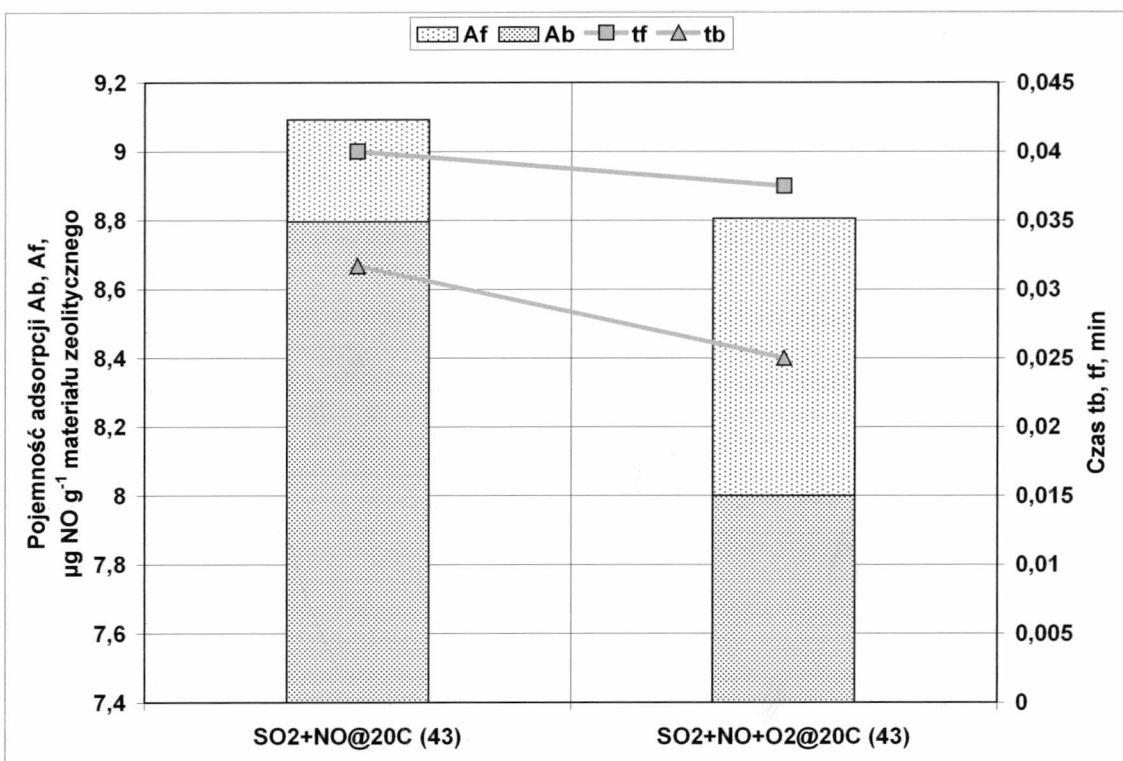
5.2.5 ADSORPCJA W UKŁADZIE SO_2 - NO - CO_2 - O_2

Warunki w jakich przeprowadzono pomiary jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO przy obecności CO_2 i O_2 na stałym złożu zeolitów zostały przedstawione w rozdziale 5.2.1. Należy zaznaczyć, że użyte stężenia gazów były zbliżone do stężeń występujących w gazach odlotowych po spalaniu węgla kamiennego.

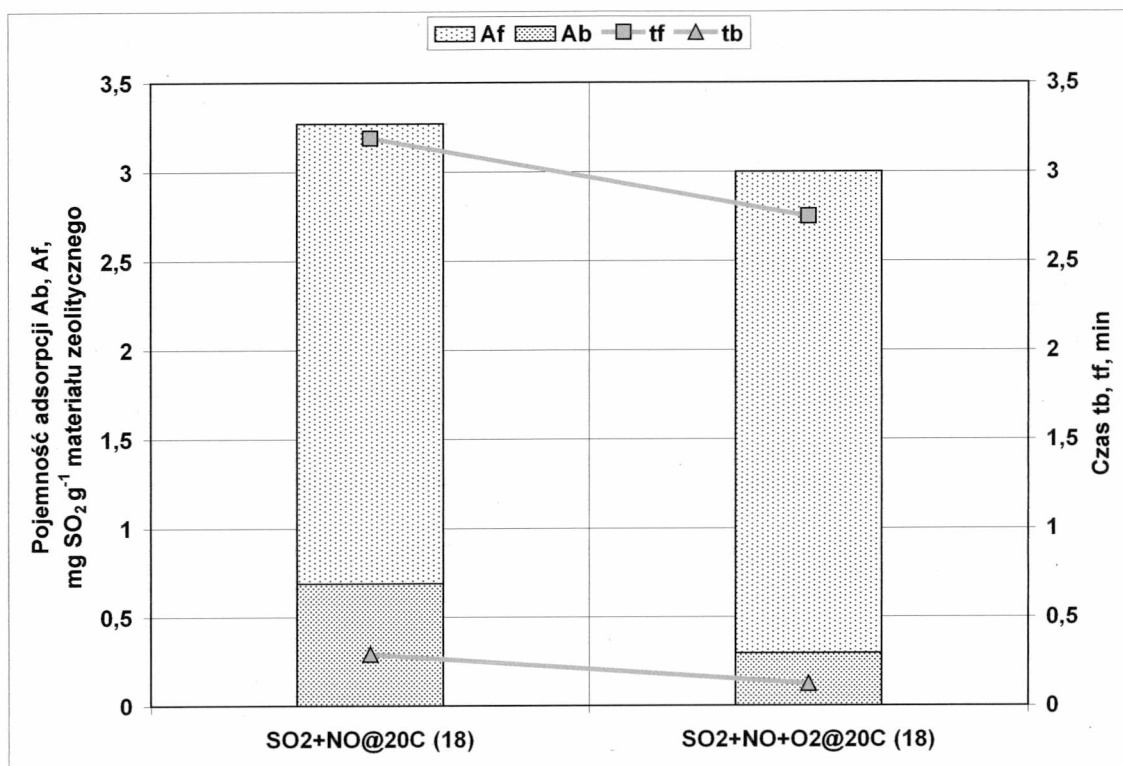
Wyniki badań zaprezentowano na rysunkach 5-112 ÷ 5-121. Otrzymane dla każdej z próbek wartości pozwoliły na wykazanie różnic pomiędzy uzyskanymi wielkościami pojemności sorpcyjnej złoża dla SO_2 i NO w przypadku serii pomiarowych jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO bez obecności O_2 oraz z obecnością O_2 . Pomiary adsorpcji przeprowadzone w wyższych temperaturach pozwoliły dodatkowo na wykazanie relacji pomiędzy odpowiednimi warunkami prowadzenia procesu adsorpcji a uzyskanymi wielkościami pojemności sorpcyjnej złoża dla SO_2 i NO .



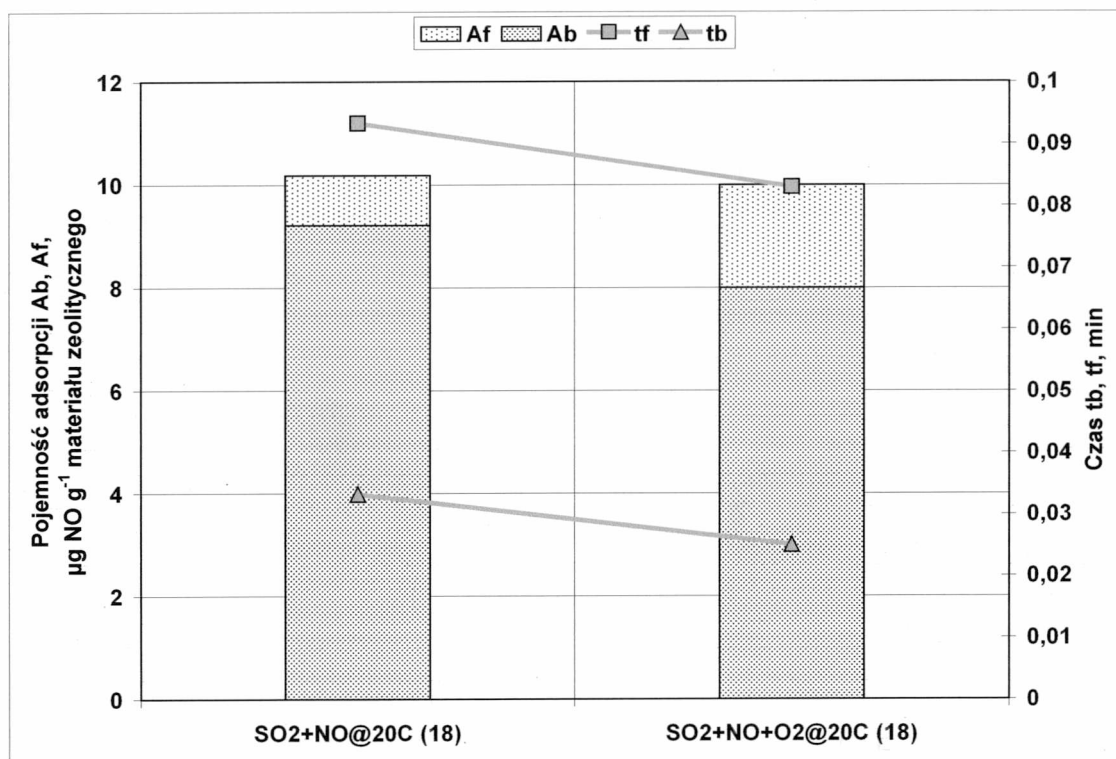
Rysunek 5-112. Wpływ obecności O_2 na kinetykę adsorpcji SO_2 przy jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO w temperaturze otoczenia - próbka nr 43.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.



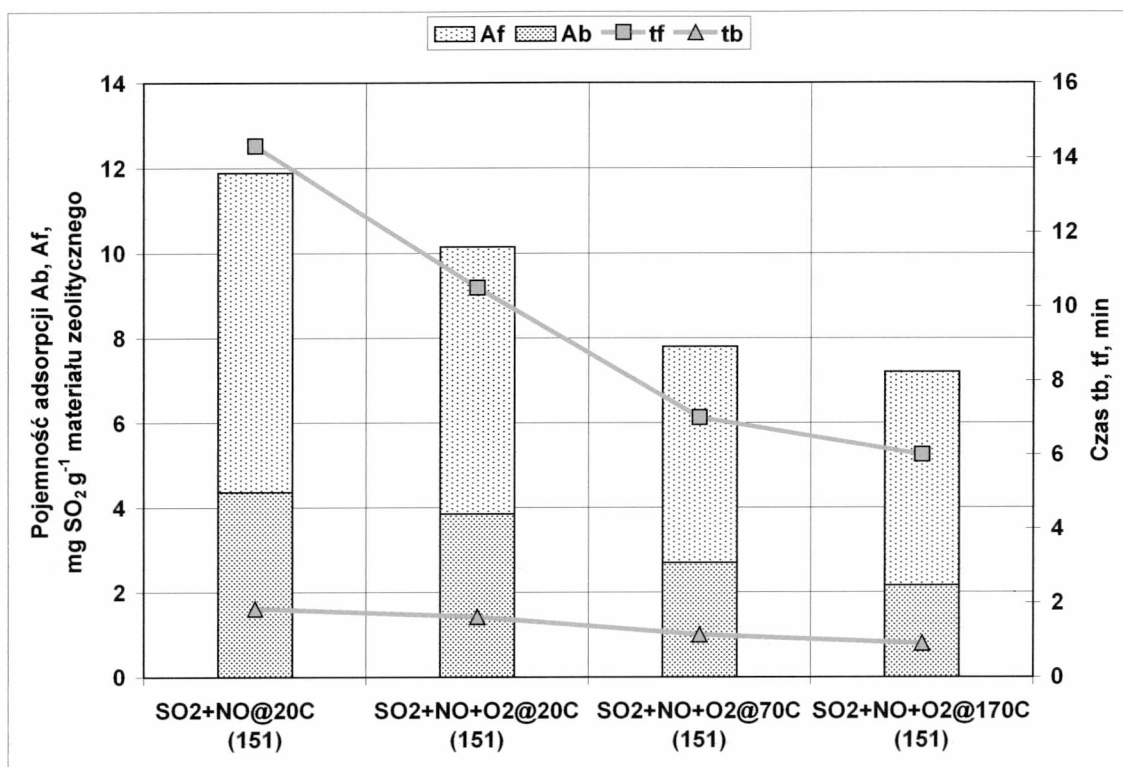
Rysunek 5-113. Wpływ obecności O_2 na kinetykę adsorpcji NO przy jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO w temperaturze otoczenia - próbka nr 43.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.



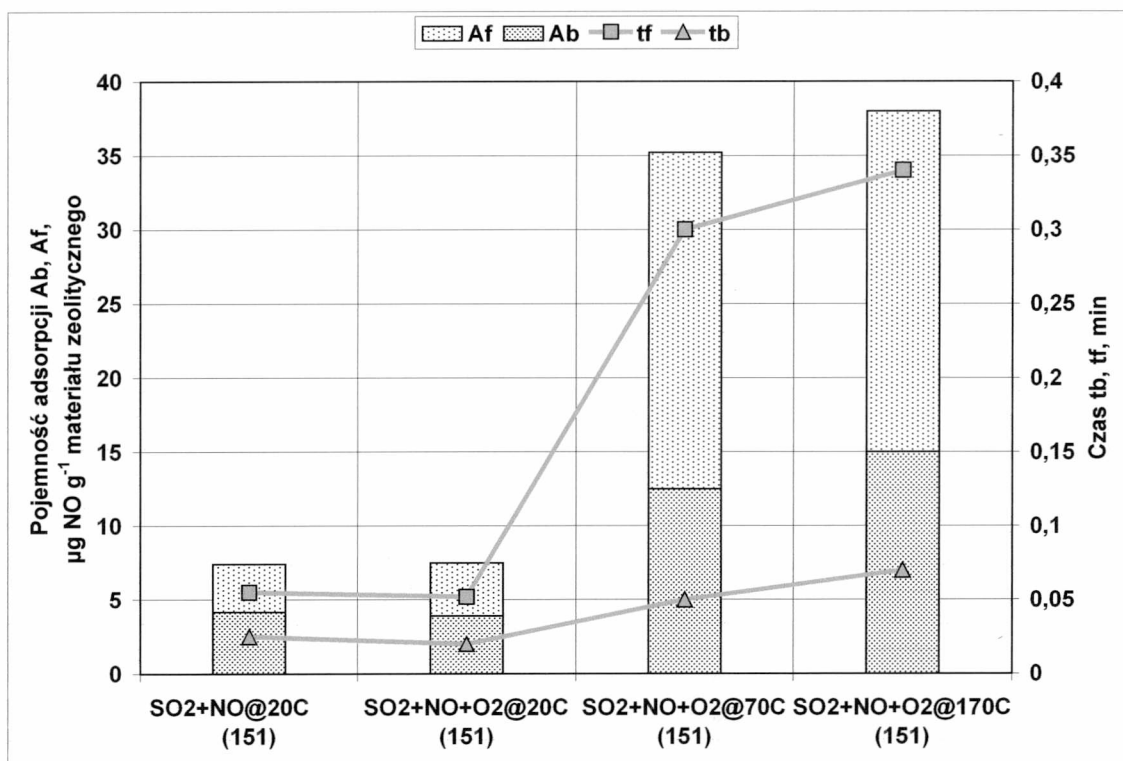
Rysunek 5-114. Wpływ obecności O_2 na kinetykę adsorpcji SO_2 przy jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO w temperaturze otoczenia - próbka nr 18.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.



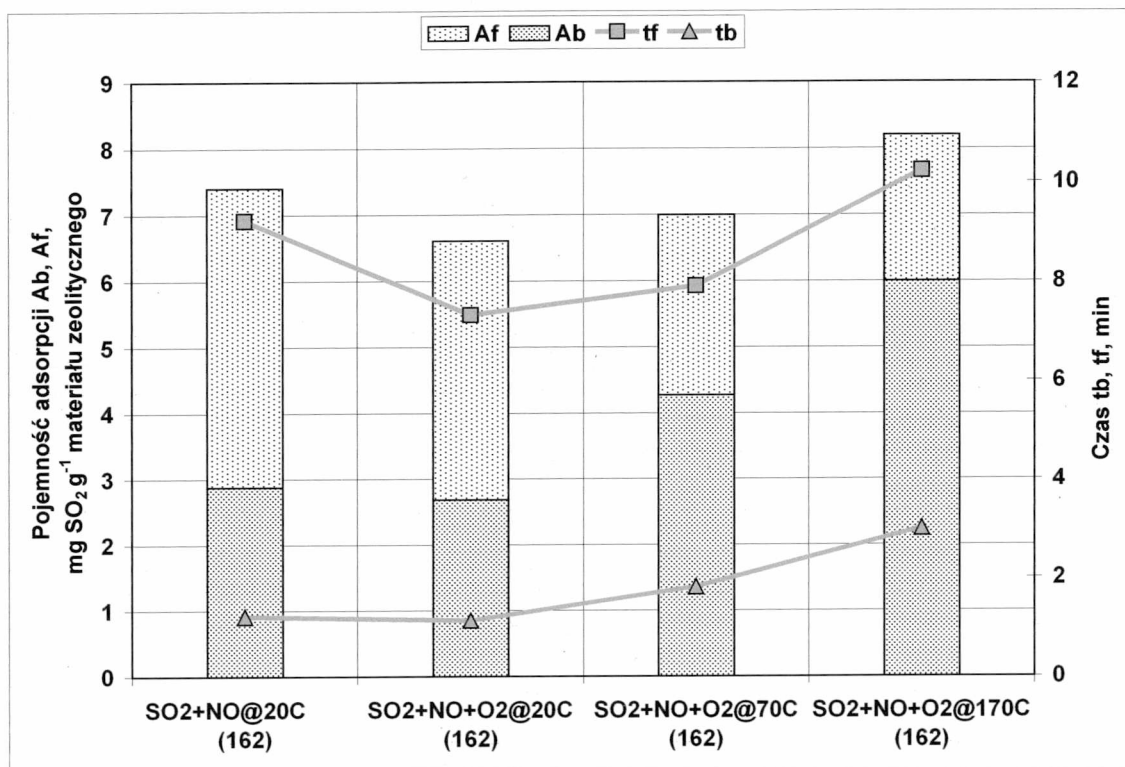
Rysunek 5-115. Wpływ obecności O_2 na kinetykę adsorpcji NO przy jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO w temperaturze otoczenia - próbka nr 18.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.



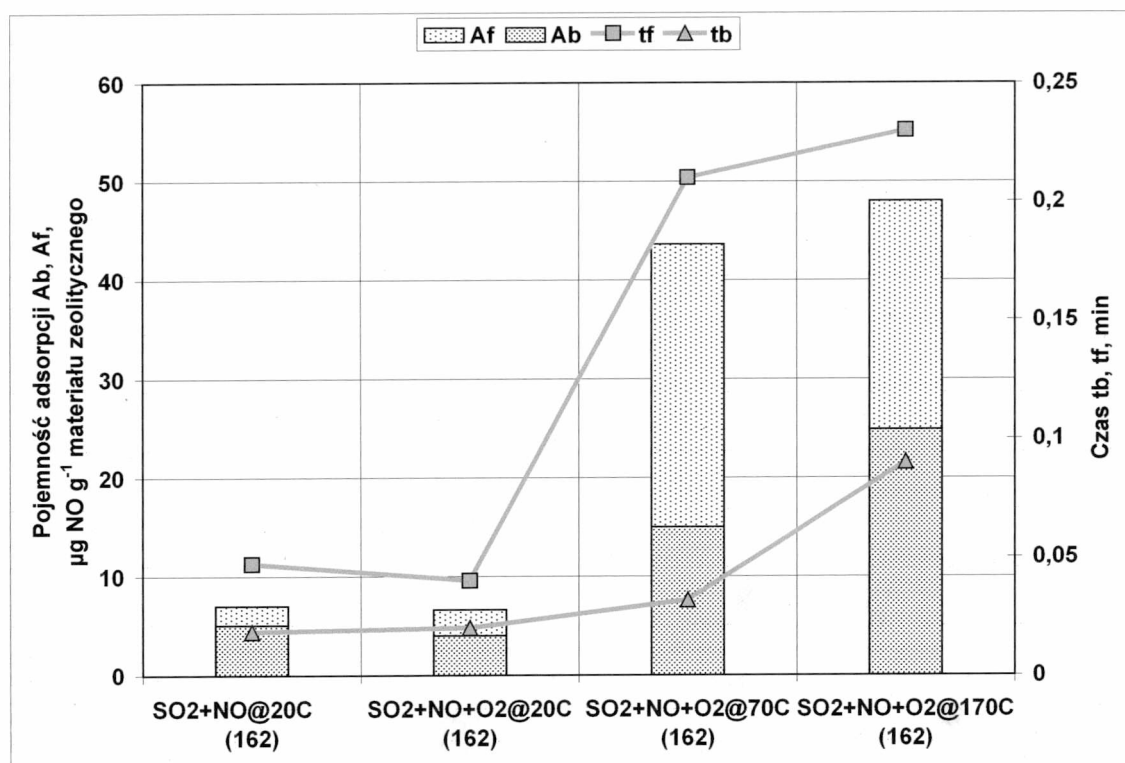
Rysunek 5-116. Wpływ obecności O_2 na kinetykę adsorpcji SO_2 przy jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO w temperaturze 20, 70 i 170°C - próbka nr 151.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.



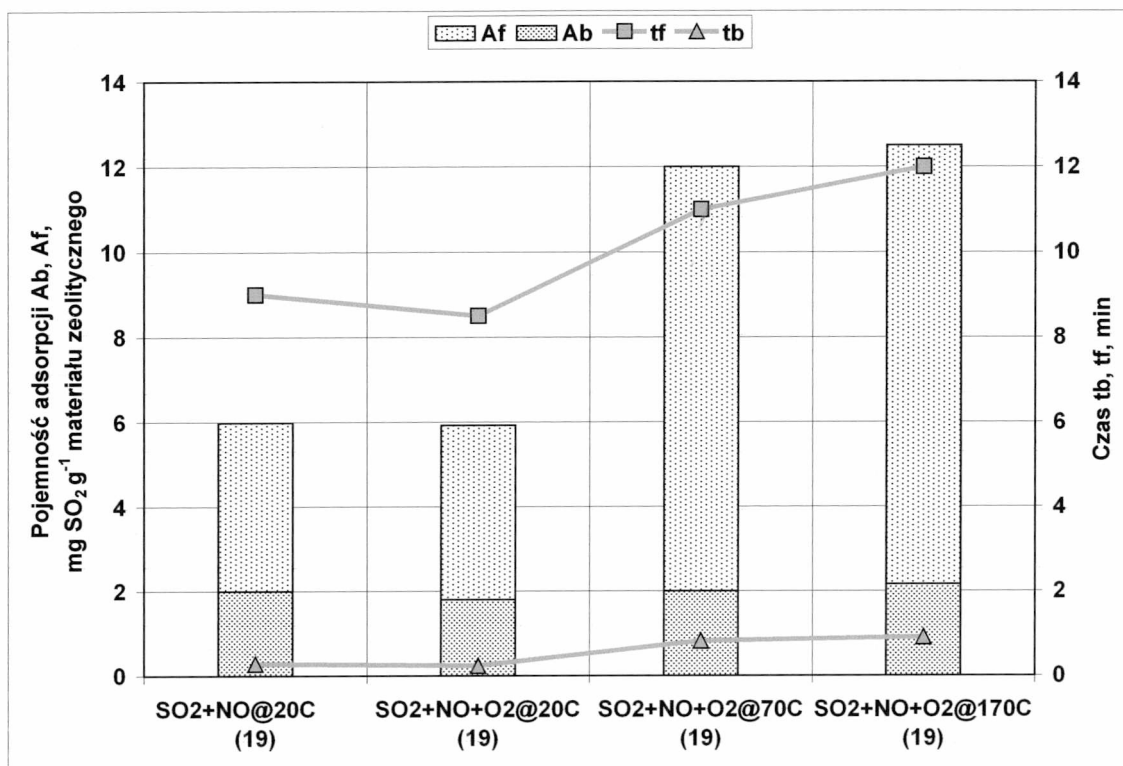
Rysunek 5-117. Wpływ obecności O_2 na kinetykę adsorpcji NO przy jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO w temperaturze 20, 70 i 170°C - próbka nr 151.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.



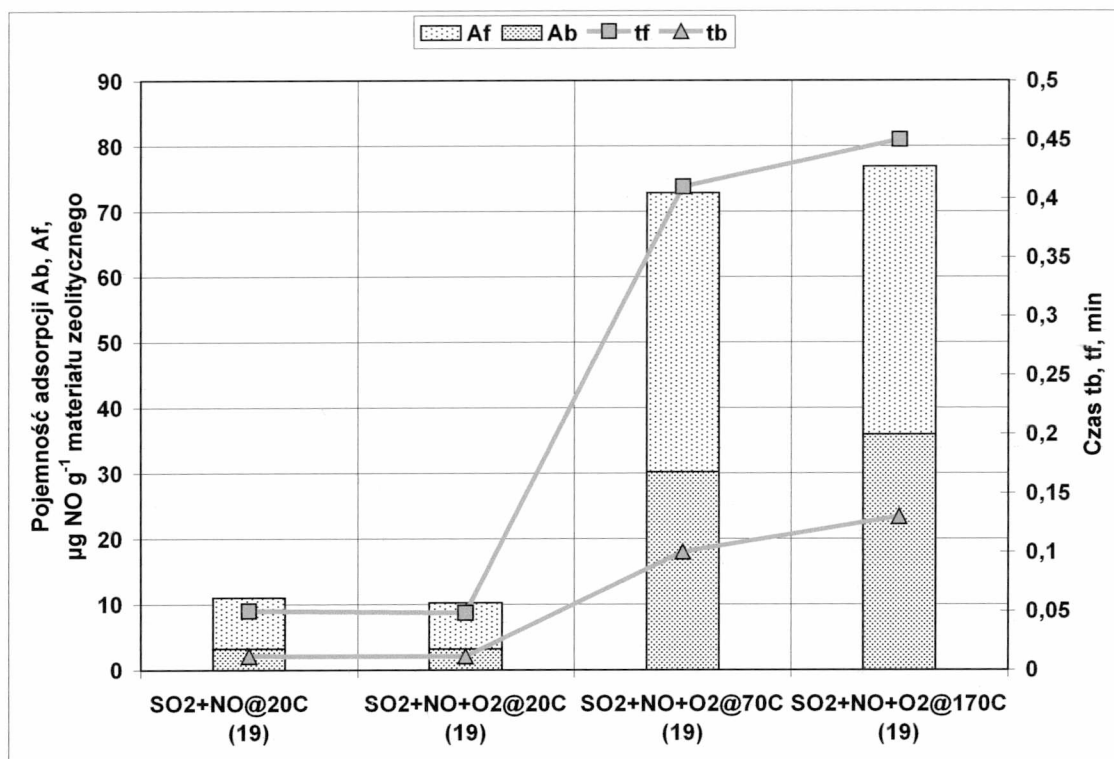
Rysunek 5-118. Wpływ obecności O_2 na kinetykę adsorpcji SO_2 przy jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO w temperaturze 20, 70 i 170°C - próbka nr 162.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.



Rysunek 5-119. Wpływ obecności O_2 na kinetykę adsorpcji NO przy jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO w temperaturze 20, 70 i 170°C - próbka nr 162.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.



Rysunek 5-120. Wpływ obecności O₂ na kinetykę adsorpcji SO₂ przy jednoczesnej adsorpcji SO₂ i NO w temperaturze 20, 70 i 170°C - próbka nr 19.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.



Rysunek 5-121. Wpływ obecności O₂ na kinetykę adsorpcji NO przy jednoczesnej adsorpcji SO₂ i NO w temperaturze 20, 70 i 170°C - próbka nr 19.
Numeracja próbek wg tab. 5-1.

W większości pomiarów przedstawionych na rysunkach 5-112 ÷ 5-121 zauważa się, że w temperaturze 20°C obecność tlenu w gazie modelowym powodowała zmniejszenie pojemności adsorpcyjnej SO₂ i NO. Dotyczyło to zarówno zeolitu 4A, jak i zeolitów otrzymanych z popiołu lotnego. Jedynie w przypadku zeolitu SM-27 (rys. 5-121) wielkości adsorpcji zarówno SO₂ jak i NO pozostawały niezmiennie w pomiarach bez i z obecnością O₂. Efekt ten może być wyjaśniony wiązaniem się jonów Na⁺ z tlenem i dezaktywacją tym samym aktywnych centrów adsorpcji. Z danych przedstawionych na rysunkach wynika, że proces ten w przypadku zeolitów zawierających jony Na⁺ w strukturze sieci krystalicznej najwyraźniej zachodzi dużo łatwiej niż w przypadku zeolitów zawierających jony Co²⁺ bądź Cu⁺. Efekt ten mianowicie został tu zaobserwowany przy adsorpcji przeprowadzanej w temperaturze pokojowej, natomiast w przypadku zeolitów, gdzie została przeprowadzona wymiana jonowa na Co²⁺ lub Cu⁺ efekt ten widoczny był dopiero w temperaturach wyższych niż odpowiednio 130 i 100°C (Zhu et al., 1996; Gervasini, 1997).

Na rysunkach 5-116 ÷ 5-121 przedstawione zostały różnice w wielkości adsorpcji przebiegającej w temperaturze otoczenia oraz w temperaturach 70 i 170°C. W seriach prowadzonych w podwyższonych temperaturach przedstawiono wyniki dotyczące dwóch próbek materiału zeolitycznego otrzymanego w niniejszej pracy (próbki nr 151 i 162) oraz zeolitu SM-27 (nr 19).

Próbka nr 151 charakteryzuje się spadkiem wielkości adsorpcji SO₂ wraz ze wzrostem temperatury procesu adsorpcji (rys. 5-116). Można to tłumaczyć tym, że w podwyższonej temperaturze przy jednoczesnej obecności SO₂, NO i O₂ zachodzić powinna reakcja:



gdzie aluminium obecne w tetraedrach zeolitów pełni rolę katalizatora (Tsuchiai et al., 1996a).

Reakcja ta biegnie szybciej niż opisane w przypadku adsorpcji w temperaturze otoczenia wiązanie się jonów Na⁺ z tlenem i dezaktywacja tym samym aktywnych centrów adsorpcji. Jej szybkość zależy wprost proporcjonalnie od temperatury. Ze względu na typ zeolitu (Hydroksy-Sodalit), w którym średnica wlotowa mikroporów wynosi 0,4 nm, SO₃ (średnica kinetyczna cząstki 0,43 nm) nie będzie podlegał adsorpcji. Tłumaczy to spadek rejestrowanej wielkości adsorpcji SO₂ wraz ze wzrostem temperatury procesu adsorpcji.

W przypadku adsorpcji NO na próbce nr 151 w podwyższonych temperaturach (rys. nr 5-117), obserwuje się większe ilości zaadsorbowanego gazu. W podwyższonej temperaturze przy jednoczesnej obecności SO₂, NO i O₂ zachodzi reakcja 5-2, i powstająca cząstka NO₂ o silniejszej polaryzacji niż cząstka NO łatwo podlega adsorpcji na zeolicie typu Hydroksy-Sodalit. Średnica kinetyczna cząstki NO₂ jest wciąż mniejsza niż średnica wlotowa mikroporów zeolitu. Należy zauważyć, że utlenianie NO do NO₂ zachodzi powoli, dużo wolniej niż utlenianie SO₂. Tak więc duży wzrost wielkości adsorpcji NO należy tu raczej wiązać z faktem, że związane na centrach aktywnych adsorpcji cząstki O₂ z łatwością mogą być zastąpione przez cząstki NO w temperaturach nieznacznie nawet większych niż 20°C (Gervasini, 1997).

Próbka nr 162 charakteryzuje się wzrostem wielkości adsorpcji zarówno SO₂ jak i NO wraz ze wzrostem temperatury procesu adsorpcji (rys. 5-118 i 5-119). Mechanizm zachodzącej reakcji będzie tu analogiczny jak w przypadku opisu próbki nr 151. Materiał zeolityczny próbki nr 162 składa się z faz Na-P i Na-P1, co oznacza że zarówno w przypadku SO₃ jak i ewentualnie NO₂ selektywna adsorpcja może zachodzić bez przeszkód ze względu na większe średnice wlotowe mikroporów powyższych faz aniżeli średnice kinetyczne obu cząstek gazów.

Analogiczną jak w przypadku próbki nr 162 sytuację obserwujemy na przykładzie zeolitu SM-27, którego średnice wlotowe mikroporów wynoszą $0,51 \times 0,55$ nm (rys. 5-120 i 5-121).

5.2.6 PODSUMOWANIE ADSORPCJI SO₂ i NO

W przypadku adsorpcji SO₂ na zeolitach otrzymanych z popiołu lotnego masa zaadsorbowanego gazu:

- jest wprost proporcjonalna do stopnia transformacji popiołu lotnego w materiał zeolityczny, na który mają wpływ parametry prowadzenia procesu syntezy: czas i temperatura reakcji, koncentracja NaOH i popiołu lotnego w roztworze, oraz procesy obróbki wstępnej popiołu: separacja frakcyjna i magnetyczna, dopalanie,
- zależy od typu faz zeolitycznych jakie występują w produkcji, ze względu na średnice wlotowe mikroporów; fazy Na-P, Na-P1 i Linde-B1 są najbardziej przydatne, natomiast fazy Hydroksy-Sodalit, JCPDS 42-0216 i JCPDS 38-0021 posiadają mniejsze zdolności adsorpcji SO₂,
- jest wprost proporcjonalna do stopnia dehydratacji materiału zeolitycznego; czas suszenia okazał się mieć znaczący wpływ na proces dehydratacji, większy niż podnoszenie temperatury powyżej pewnej wartości w przypadku zeolitów o skokowym przebiegu procesu dehydratacji. W procesie dehydratacji następować może również zmiana średnic wlotowych mikroporów wynikająca ze zmian położenia jonów Na⁺ w tetraedrach zeolitów. Przy przekroczeniu temperatury zmiany struktury nastąpić może początek destruktywnej zmiany struktury krystalicznej,
- jest odwrotnie proporcjonalna do temperatury prowadzenia procesu adsorpcji pod warunkiem że nie występują jednocześnie dodatkowe reakcje chemiczne,
- jest proporcjonalny do ilości NaOH w próbkach zeolitów, jednak tylko do temperatury 70°C.

W przypadku próbek zeolitów komercyjnych decydujący wpływ na wielkość i przebieg adsorpcji SO₂ mają wymiary średnic wlotowych mikroporów oraz stopień dehydratacji próbki. Zeolitu 3A adsorbował zdecydowanie mniej SO₂ niż zeolity SM-27 i Kimura.

Zarejestrowane maksymalne wielkości adsorpcji SO₂ na materiale zeolitycznym z popiołu lotnego wynosiły:

- dla próbki nr 148 (suszonej w 100°C) 11,5 mg SO₂ g⁻¹ materiału zeolitycznego,
- dla próbki nr 149 (suszonej w 400°C) 16,5 mg SO₂ g⁻¹ materiału zeolitycznego.

Wartości adsorpcji w przypadku próbek niepoddawanych płukaniu wynosiły:

- dla próbki nr 118 (adsorpcja prowadzona w temperaturze 20°C) 12,3 mg SO₂ g⁻¹ materiału zeolitycznego,
- dla próbki nr 90 (adsorpcja w temperaturze 70°C) 29 mg SO₂ g⁻¹ materiału zeolitycznego.

W przypadku adsorpcji NO na zeolitach otrzymanych z popiołu lotnego wielkość adsorpcji gazu:

- jest wprost proporcjonalna do stopnia transformacji popiołu lotnego w materiał zeolityczny, jednak w mniejszym stopniu niż miało to miejsce w przypadku adsorpcji SO₂,
- zależy od typu faz zeolitycznych jakie występują w produkcji; ze względu na średnice wlotowe mikroporów oraz przemieszczanie jonów Na⁺ przy dehydratacji wszystkie stwierdzone w materiale zeolitycznym fazy posiadają korzystne ze względu na adsorpcję

- NO właściwości - średnica kinetyczna cząstki NO we wszystkich przypadkach jest mniejsza niż średnica wlotowa mikroporów zeolitów,
- jest wprost proporcjonalna do stopnia dehydratacji jaki zachodził w materiale zeolitycznym w procesie suszenia próbek.

Dla przebadanych zeolitów komercyjnych widoczny jest przede wszystkim wpływ wymiarów średnic wlotowych mikroporów oraz stopnia dehydratacji próbki na wielkość i przebieg adsorpcji NO. Zeolity 3A, SM-27 i Kimura posiadały zbliżone własności adsorpcji NO.

Maksymalne wielkości adsorpcji NO na materiale zeolitycznym z popiołu lotnego wynosiły:

- dla próbki nr 135 (suszonej w 100°C) 22 $\mu\text{g NO g}^{-1}$ materiału zeolitycznego,
- dla próbki nr 139 (suszonej w 170°C) 41 $\mu\text{g NO g}^{-1}$ materiału zeolitycznego.

W przypadku równoczesnej adsorpcji SO_2 i NO przy obecności CO_2 na zeolitach z popiołu lotnego wielkości adsorpcji podlegają takim samym zależnościom, jak miało to miejsce w przypadku każdej z serii oddzielnej adsorpcji poszczególnych adsorbatów. CO_2 obecne w gazie modelowym w dwóch seriach pomiarowych nie oddziałuje na procesy adsorpcji SO_2 i NO na materiale zeolitycznym w żadnym stopniu, ponieważ słabo adsorbowana w procesie adsorpcji fizycznej cząstka CO_2 jest wypierana przez SO_2 lub NO. Zatem obecność CO_2 o stężeniu 10% nie wpływa na proces adsorpcji SO_2 i NO.

Maksymalne wielkości adsorpcji SO_2 i NO na materiale zeolitycznym z popiołu lotnego wynosiły:

- dla próbki nr 140 (suszonej w 100°C) 13,9 mg $\text{SO}_2 \text{ g}^{-1}$ materiału zeolitycznego i 10 $\mu\text{g NO g}^{-1}$ materiału zeolitycznego,
- dla próbki nr 144 (suszonej w 170°C) 15,1 mg $\text{SO}_2 \text{ g}^{-1}$ materiału zeolitycznego i 11 $\mu\text{g NO g}^{-1}$ materiału zeolitycznego,
- dla próbki nr 42 (niepoddawanej płukaniu) 34 mg $\text{SO}_2 \text{ g}^{-1}$ materiału zeolitycznego i 9,2 $\mu\text{g NO g}^{-1}$ materiału zeolitycznego.

W przypadku równoczesnej adsorpcji SO_2 i NO przy obecności CO_2 i O_2 na otrzymanych zeolitach stwierdzono, że:

- w temperaturze otoczenia wielkość adsorpcji SO_2 jak i NO ulegała zmniejszeniu w stosunku do pomiarów bez O_2 ,
- przy wzroście temperatury adsorpcji do 70 i 170°C na zeolitach Hydroksy-Sodalit, JCPDS 42-0216 i JCPDS 38-0021 obserwowano zmniejszanie adsorpcji SO_2 . Uwidaczniało się katalityczne działanie aluminium w strukturze zeolitu (reakcja nr 5-2), co prowadziło do powstania cząstek SO_3 oraz NO_2 .

Obecność O_2 i zachodzące przy podwyższonych temperaturach reakcje powodowały, że bezwzględne wartości adsorpcji SO_2 i NO były większe niż wartości uzyskane w seriach adsorpcji prowadzonych dla każdego adsorbatu oddzielnie. Różnice te są zdecydowanie wyraźne dla NO, gdzie wielkości adsorpcji w seriach z udziałem O_2 były 7 ÷ 8 krotnie większe niż miało to miejsce w przypadku adsorpcji prowadzonej oddzielnie.

W przypadku zeolitu SM-27 potwierdzają się również powyższe zależności, ze względu na średnicę otworów wlotowych mikroporów w strukturze tego typu zeolitu. Brak natomiast spadku wielkości adsorpcji SO_2 i NO w temperaturze otoczenia w stosunku do serii gdzie O_2 nie występował w gazie modelowym tłumaczony jest tym, że przy obecności jonów innych metali niż Na wiązanie O_2 z centrami aktywnymi adsorpcji występuje zazwyczaj przy temperaturach wyższych niż 100°C.

Zarejestrowane w tej serii maksymalne wielkości adsorpcji SO_2 i NO na materiale zeolitycznym otrzymanym z popiołu lotnego wynosiły:

- dla próbki nr 42 (próbka niepoddawana płukaniu) 34 mg SO₂ g⁻¹ materiału zeolitycznego (adsorpcja w temperaturze 20°C) i 94 µg NO g⁻¹ materiału zeolitycznego (adsorpcja w temperaturze 170°C),
- dla próbki nr 209 (najdrobniejsze frakcje popiołu z elektrofiltra) 45 mg SO₂ g⁻¹ materiału zeolitycznego (adsorpcja w temperaturze 20°C) i 169 µg NO g⁻¹ materiału zeolitycznego (adsorpcja w temperaturze 170°C).

5.3 APLIKACJE TECHNOLOGICZNE

Istnieje możliwość zastosowania otrzymanego materiału zeolitycznego jako adsorbentu w procesach stałego oczyszczania gazów. Dostępne w literaturze opisy badań przeprowadzanych w tym zakresie są obiecujące, choć w przypadku zastosowań przemysłowych tego typu rozwiązań, np. w energetyce, pojawia się problem zatruwania adsorbenta przez niektóre związki występujące w gazach odlotowych. Mianowicie niektóre zanieczyszczenia organiczne, zwłaszcza monomery, np. styren, mogą podczas regeneracji polimeryzować w porach adsorbentu, uniemożliwiając powtórne jego stosowanie. Podczas regeneracji sorbentu prowadzonej w wysokich temperaturach substancje organiczne obecne w spalinach ulegać mogą rozkładowi (krakingowi), odkładając się na powierzchni sorbentu w postaci smoły lub tzw. nalotów, co powoduje dezaktywację powierzchni. Dodatkowo należy wspomnieć, że w trakcie regeneracji adsorbentu biorącego udział w procesie chemisorpcji wymagane jest dostarczenie dużo większej energii niż w przypadku adsorpcji fizycznej, co wiąże się zwykle z niszczeniem struktury wiązań sorbentu. Na podstawie niniejszej pracy można zasugerować, że skoro desorpcja SO₂ na pewno nie zachodzi przy ogrzewaniu próbki do temperatury 200°C, to dalsze ogrzewanie może prowadzić do zniszczenia struktury zeolitu i wówczas proponowane przez Srinivasana i Grutzecka uzdatnianie gleby tym materiałem traci sens (Srinivasan, Grutzeck, 1999). Możliwość taka zależeć więc będzie od typu otrzymanego zeolitu i od charakterystycznej dla danego typu zeolitu temperatury zmian strukturalnych. Praktycznie więc można zastosować zaproponowane przez Srinivasana i Grutzecka rozwiązanie, co jednak wymaga badań w konkretnych przypadkach syntez. Wydaje się też możliwe zagospodarowywanie „wypełnionego” w procesie adsorpcji materiału zeolitycznego tak, jakby to był zwykły popiół lotny - zawartość zaadsorbowanego SO₂ i NO nie może się uwolnić podczas składowania w temperaturze do 200°C, czyli wszystkie stosowane sposoby składowania są dla tego materiału odpowiednie. Sorbent taki może również zostać poddany procesowi desorpcji, jednak należy się tu liczyć z możliwością zniszczenia struktury zeolitu w wysokich temperaturach koniecznych do przeprowadzenia procesu desorpcji.

W układzie duct-injection istotnymi parametrami procesu są: stopień rozdrobnienia sorbentu, temperatura procesu, czas kontaktu, rodzaj sorbentu i jego nadmiar. Szczegółowo wpływ poszczególnych parametrów na sprawność procesu opisała w pracy doktorskiej Ziaja (Ziaja, 2002). Jednym z najistotniejszych parametrów jest tu stopień rozdrobnienia sorbentu. Przy stosowaniu nahcolitu (80% NaHCO₃) uzyskiwano sprawność sorpcyjną SO₂ rzędu 58% dla średnic cząstek sorbentu 127 µm, oraz 75% przy cząstkach mniejszych - 63,5 µm. Duży udział ziaren o średnicach mniejszych niż 56 µm w popiołach lotnych stosowanych w niniejszej pracy, oraz duży stopień przereagowania tych właśnie frakcji pozwala na oczekiwanie uzyskania wysokich sprawności adsorpcji. Czas kontaktu sorbentu z gazem w układach typu duct-injection najczęściej zmienia się w granicach 0,125 ÷ 2 s. W przyjętym w niniejszej pracy układzie czas kontaktu gazu modelowego ze złożem wynosił 0,2 s., co

również odpowiada najmnijszemu zakresowi parametrów procesowych spotykanych w układach duct-injection. Możliwa jest realizacja instalacji duct-injection w temperaturach wysokich ($400 \div 550^{\circ}\text{C}$, przed podgrzewaczem powietrza) oraz w niższych temperaturach ($110 \div 220^{\circ}\text{C}$, po podgrzewaczu powietrza). Układ w niższych temperaturach często stosowany jest w Polsce. Zakres ten w części pokrywa się z zakresem badań adsorpcji przeprowadzonych w niniejszej pracy. Reasumując - porównanie danych zaprezentowanych w pracy Ziaji (Ziaja, 2002) z danymi na temat adsorpcji uzyskanymi w niniejszej pracy pozwala wnioskować, iż materiał zeolityczny uzyskany z popiołu lotnego może być z powodzeniem zastosowany w procesach typu duct-injection. Oczywiście dane z przebiegu procesów w skali laboratoryjnej służyć mogą wstępnemu ustaleniu parametrów ruchowych instalacji i ograniczeniu zakresu eksperymentów koniecznych do przeprowadzenia w większych skalach, tak więc przy dążeniu do opracowania aplikacji technologicznych oczyszczania gazów przy użyciu materiału zeolitycznego z popiołu lotnego konieczne będzie przeprowadzenie dodatkowych badań w tym zakresie.

Przewiduje się, że największe szanse uzyskania zadowalających sprawności oczyszczania spalin osiągnięte zostaną przy zastosowaniu otrzymanego z popiołów lotnych materiału zeolitycznego w suchych metodach ze złożem fluidalnym cyrkulacyjnym. W takim układzie nie jest konieczne stosowanie sorbentu wysokiej jakości ze względu na duży stopień przereagowania. Ze względu na charakter struktury mikroporów zeolitów instalacje takie mogą być wykorzystane do przeprowadzania procesów selektywnej adsorpcji, co jest trudne a w niektórych procesach niemożliwe do przeprowadzenia przy użyciu innych materiałów. Adaptacja materiału zeolitycznego otrzymanego z popiołów lotnych do zastosowania w którejkolwiek z metod w skali większej niż laboratoryjna wymagać będzie zapewne przeprowadzenia odrębnych badań. Niemniej jednak otrzymane w niniejszej pracy wyniki badań przeprowadzonych w skali laboratoryjnej pozwolą na przyjęcie właściwych założeń i ustalenie odpowiednich parametrów procesu syntezy i adsorpcji we wstępnej fazie badań w większej skali.

Analizując różne odmiany technologii duct-injection wydaje się, że adaptacja metody duct-injection do zastosowania materiału zeolitycznego otrzymanego z popiołu lotnego może być realizowana z powodzeniem w układzie warstwy fluidalnej z recyrkulacją, z dyszą Ventouriego na wlocie spalin, w technologii TURBOSORP opracowanej przez AE Energietechnik G.m.b.H. Babcock Borsig Power (Reissner et al., 2001). W układzie technologicznym warstwy fluidalnej z recyrkulacją uzyskuje się wyższy niż w przypadku klasycznej metody duct-injection stopień przereagowania, a w związku z tym układ taki nie wymaga stosowania sorbentu wysokiej czystości.

Srinivasan i Grutzeck (Srinivasan, Grutzeck, 1999) wspominają również o możliwości użycia materiału zeolitycznego otrzymanego z popiołu lotnego w układach ze stałym złożem. Takie rozwiązanie zostało przebadane w skali laboratoryjnej w niniejszej pracy i może służyć jako podstawa do dalszych badań przy określaniu aplikacji technologicznych materiału zeolitycznego otrzymanego z popiołu lotnego. Dodatkowo przeprowadzono próby granulacji materiału zeolitycznego co mogłoby być korzystne w przypadku doświadczeń prowadzonych w większej skali na stałym złożu ze względu na zaobserwowane duże spadki ciśnień w układach ze złożem o drobnej ziarnistości. Próby granulacji zostały z powodzeniem przeprowadzone w Particulate Engineering Laboratory, Division of Materials Science & Engineering, Graduate School of Hokkaido University, Sapporo, Japonia (Suchecki, 2002). Przykładem praktycznego zastosowania zeolitów w procesie adsorpcji może być instalacja w skali pilotażowej zbudowana w 1991 roku przy Yokosuka Thermal Power Station, Tokyo, Japonia (Ishibashi et al., 1996). Przeprowadzany jest tu proces adsorpcji CO_2 z wykorzystaniem zeolitów Ca-A i Ca-X.

Obszar zastosowań przemysłowych zeolitów, a w szczególności zeolitów otrzymanych z popiołów lotnych jest przebadany w znikomym stopniu. Dalsze badania prowadzące do opracowania technologii, które mogłyby zostać wdrożone na dużą skalę wydają się być jak najbardziej celowe.

Szacunkowe kalkulacje kosztów uzyskania materiału zeolitycznego odniesione do syntez przeprowadzonych w niniejszej pracy pozwalają stwierdzić, że koszt ten w warunkach polskich kształtuje się na poziomie podobnym do ceny wykazanej przez Srinivasana i Grutzecka (Srinivasan, Grutzeck, 1999) przy założeniu, że popiół jest materiałem odpadowym i że reakcja odbywa się w miejscu zlokalizowanym w pobliżu miejsca separacji popiołu (brak kosztów transportu lub koszty znikome). Jeżeli przyjąć że produkcja zeolitów przeprowadzana jest przez elektrownię, to odjęty zostanie dodatkowo koszt ogrzewania roztworu, co w elektrowni może być realizowane z wykorzystaniem ciepła odpadowego. Pozwoli to na zmniejszenie kosztów produkcji zeolitów szacunkowo o 25%. Głównym czynnikiem kształtującym cenę pozostaje podówczas cena zakupu NaOH, która nie jest wysoka.

6 WNIOSKI KOŃCOWE

1. Istnieje możliwość wykorzystania popiołów lotnych klasy F pochodzących z elektrowni jako taniego surowca do syntezy zeolitów na drodze hydrotermicznej obróbki, a poprzez modyfikację poszczególnych parametrów procesu syntezy bądź też obróbki wstępnej materiału wyjściowego możliwe jest sterowanie procesem syntezy w sposób umożliwiający uzyskanie materiału zeolitycznego o pożądanej charakterystyce z uwzględnieniem planowanej aplikacji.
2. Najważniejszymi parametrami procesu syntezy są czas i temperatura reakcji, koncentracja NaOH i popiołu lotnego w roztworze, natomiast najważniejszym procesem obróbki wstępnej popiołu jest separacja frakcyjna. Ze względu na niewielki wzrost adsorpcji oraz duży stopień trudności w stosowaniu separacji magnetycznej, korzyści z zastosowania tego procesu nie są zbyt obiecujące. Potwierdzona została również możliwość syntezy zeolitów w temperaturze otoczenia, przy odpowiednio długim czasie reakcji.
3. Przy zastosowanym zakresie zmian parametrów procesu syntezy oraz przy różnych metodach obróbki wstępnej popiołu lotnego możliwe jest otrzymanie następujących typów faz zeolitycznych: Na-X, Na-P, Na-P1, Linde-B1, Hydroksy-Sodalit, JCPDS-42-0216, JCPDS-38-0021. Przyjęty w pracy zakres zmian poszczególnych parametrów procesu syntezy pozwolił w niektórych reakcjach na uzyskanie zeolitów w warunkach nie spotkanych w analizowanej literaturze. Praca w tym zakresie stanowi zatem poszerzenie wiedzy na temat syntez zeolitów z popiołów lotnych. Stwierdzono równocześnie zgodność typów otrzymanych faz zeolitycznych w reakcjach, gdzie parametry prowadzenia reakcji były analogiczne z warunkami prezentowanymi w pracach innych autorów.
4. Czas przebiegu złoza t_b w przypadku adsorpcji SO_2 wynosił maksymalnie 23 min a w przypadku połączenia adsorpcji SO_2 i reakcji SO_2 z pozostałościami NaOH - 48 min. W przypadku adsorpcji z obecnością O_2 czas ten wynosił 25 min. Natomiast w przypadku adsorpcji NO czas t_b wynosił 11,5 s, a przy obecności tlenu w temperaturze $170^\circ C$ 20,5 s. W przypadku adsorpcji SO_2 reakcja adsorbentu z obecnymi po procesie produkcji pozostałościami NaOH w materiale zeolitycznym oraz proces adsorpcji mogą przebiegać równolegle i się sumować.
5. Wielkość adsorpcji jaka zachodzi w czasie t_b stanowi pewien procent adsorpcji całkowitej jaka zachodzi w czasie t_f . Procent ten średnio w zarówno w przypadku adsorpcji SO_2 jak i NO wynosi 42%. W seriach jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO wynosi odpowiednio 48% w przypadku SO_2 i 40% w przypadku NO, oraz w seriach jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO w obecności O_2 jest równy 53% dla SO_2 i 57% dla NO.
6. Zeolity powstałe z popiołu lotnego mogą zostać wykorzystane w procesie adsorpcji, a wielkości adsorpcji zarejestrowane w poszczególnych seriach wynosiły maksymalnie:
 - przy adsorpcji SO_2 : $16,5 \text{ mg } SO_2 \text{ g}^{-1}$ materiału zeolitycznego, oraz w przypadku próbek niepoddawanych płukaniu (z pozostałościami poreakcyjnymi NaOH) - $29 \text{ mg } SO_2 \text{ g}^{-1}$ materiału zeolitycznego,
 - przy adsorpcji NO: $41 \text{ } \mu\text{g NO g}^{-1}$ materiału zeolitycznego,
 - przy jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO: $15 \text{ mg } SO_2 \text{ g}^{-1}$ materiału zeolitycznego i $11 \text{ } \mu\text{g NO g}^{-1}$ materiału zeolitycznego; stwierdzono również iż oba procesy przebiegają równolegle niezależnie, a wielkości adsorpcji poszczególnych adsorbatów są mniejsze niż miało to miejsce w przypadku serii adsorpcji prowadzonych dla obu adsorbatów rozdzielnie,
 - przy jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO w obecności O_2 : $45 \text{ mg } SO_2 \text{ g}^{-1}$ materiału zeolitycznego oraz dla NO $169 \text{ } \mu\text{g NO g}^{-1}$ materiału zeolitycznego; obecność O_2

powodowała w temperaturze otoczenia zmniejszenie pojemności sorpcyjnej złoża, natomiast przy podwyższonych temperaturach (70 i 170°C) wielkości adsorpcji obu adsorbatów są wyższe niż miało to miejsce w przypadku adsorpcji oddzielnych.

7. Przy prowadzeniu procesu selektywnej adsorpcji NO z mieszaniny NO i SO₂ w obecności O₂ na zeolitach otrzymanych z popiołu lotnego korzystne jest utrzymywanie warunków syntezy prowadzących do krystalizacji faz zeolitycznych Na-P, Na-P1 i Linde-B1.
8. Adsorpcja SO₂ na stałym złożu zeolitów w warunkach przyjętych w pracy zachodzi zdecydowanie szybciej niż ma to miejsce w przypadku adsorpcji NO. W związku z tym w warunkach rzeczywistych dla usuwania NO z gazu konieczne jest utrzymanie dłuższego czasu kontaktu gazu ze złożem. Porównanie danych procesowych układów duct-injection z otrzymanymi doświadczalnie wynikami pozwala stwierdzić, iż materiał zeolityczny uzyskany z popiołu lotnego może być z powodzeniem zastosowany w procesach typu duct-injection, a zwłaszcza w układach fluidalnych z recyrkulacją, gdzie czas ten ulega znacznemu zwiększeniu.

7 PODSUMOWANIE

Przebadano możliwość zastosowania popiołu lotnego pochodzącego z dwóch elektrowni opalanych węglem kamiennym jako darmowego surowca do syntezy zeolitów na drodze hydrotermicznej obróbki. Własności oraz skład chemiczny i fizyczny popiołu były zmieniane poprzez stosowanie procesów obróbki wstępnej, które obejmowały rozdział frakcyjny, separację magnetyczną i dopalanie. Uzyskano w ten sposób różne materiały wyjściowe do syntezy zeolitów. W samych procesach syntezy zmieniano parametry prowadzenia reakcji, a także stosowano różne czasy i temperatury suszenia (dehydratacji) otrzymanego materiału zeolitycznego. Poszczególne parametry procesu syntezy zmieniane były w następującym zakresie: koncentracja roztworu NaOH - $1 \div 3 \text{ mol dm}^{-3}$, stężenie popiołu w roztworze - $33 \div 300 \text{ g dm}^{-3}$, temperatura reakcji - $20 \div 100^\circ\text{C}$, czas reakcji - $1 \text{ h} \div 3 \text{ miesiące}$. Produkt reakcji pozostawał niepłukany lub był płukany wodą destylowaną $1 \div 8$ razy. Suszenie próbek produktu przebiegało w zakresie temperatur $100 \div 400^\circ\text{C}$ w czasie $6 \div 12 \text{ h}$. Uzyskane w różnych warunkach próbki materiału zeolitycznego poddawane były badaniom identyfikacji oraz analizom chemicznym i morfologicznym. Przy użyciu mikroskopu SEM wykonano obserwacje zmian powierzchniowych popiołu w trakcie reakcji. Przeprowadzono również pomiary powierzchni właściwej i izoterm adsorpcji przy zastosowaniu aparatury BET.

Stwierdzono, że badane popioły lotne mogą być z powodzeniem wykorzystane do syntezy zeolitów. Otrzymane próbki materiału zeolitycznego różniły się pomiędzy sobą rodzajem faz zeolitycznych. Zidentyfikowano fazy zeolityczne Na-P, Na-P1, Linde-B1, Na-X, Hydroksy-Sodalit, JCPDS 42-0216 i JCPDS 38-0021. Opierając się na danych literaturowych można stwierdzić, że stopień krystalizacji popiołu lotnego w materiał zeolityczny określany metodami pośrednimi wynosi $45 \div 75\%$.

Przyjęty w pracy szeroki zakres zmian wartości poszczególnych parametrów prowadzenia procesu syntezy pozwolił w niektórych przypadkach na uzyskanie zeolitów w warunkach nie opisanych w analizowanej literaturze, tak więc praca w tym zakresie stanowi poszerzenie wiedzy na temat otrzymywania zeolitów z popiołów lotnych. Równocześnie w przypadku, gdy zakres prowadzenia reakcji w niniejszej pracy pokrywał się z warunkami prezentowanymi w literaturze stwierdzono, że istnieje zbieżność otrzymanych typów faz zeolitycznych.

Ustalono wpływ zmian poszczególnych parametrów procesu syntezy na rodzaj otrzymanych faz zeolitycznych. Stwierdzono, że najważniejszymi parametrami procesu syntezy są kolejno czas i temperatura reakcji, koncentracja NaOH i popiołu lotnego w roztworze, natomiast najważniejszymi procesami obróbki wstępnej popiołu są kolejno separacja frakcyjna i magnetyczna. Poznanie tych zależności pozwoliło na próbę optymalizacji procesu syntezy zeolitów.

Na otrzymanych próbkach przeprowadzono badania adsorpcji SO_2 i NO. Serie pomiarowe adsorpcji prowadzone były na stałym złożu w temperaturach $20 \div 170^\circ\text{C}$. Czas kontaktu gazu ze złożem wynosił $0,2 \text{ s}$, co odpowiada najkrótszym czasom spotykanym w metodach typu duct-injection. Przebadano kinetykę adsorpcji w następujących układach: $\text{SO}_2\text{-N}_2$, NO-N_2 , $\text{SO}_2\text{-NO-N}_2$ oraz $\text{SO}_2\text{-NO-O}_2\text{-N}_2$. Określano pojemność sorpcyjną złoża w czasach t_b i t_f dla poszczególnych próbek. Przy adsorpcji SO_2 maksymalna pojemność złoża wynosiła $16,5 \text{ mg SO}_2 \text{ g}^{-1}$ materiału zeolitycznego, oraz w przypadku próbek niepoddawanych płukaniu (z pozostałościami poreakcyjnymi NaOH) $29 \text{ mg SO}_2 \text{ g}^{-1}$ materiału zeolitycznego. Przy adsorpcji NO pojemność sorpcyjna złoża wynosiła $41 \text{ } \mu\text{g NO g}^{-1}$ materiału zeolitycznego. Przy jednoczesnej adsorpcji SO_2 i NO wielkości adsorpcji wynosiły

15 mg SO₂ g⁻¹ materiału zeolitycznego i 11 µg NO g⁻¹ materiału zeolitycznego, a przy jednoczesnej adsorpcji SO₂ i NO w obecności O₂ - dla SO₂ 45 mg SO₂ g⁻¹ materiału zeolitycznego i dla NO 169 µg NO g⁻¹.

W przypadku przebadanych próbek przy jednoczesnej adsorpcji SO₂ i NO oba procesy przebiegają równolegle niezależnie, a wielkości adsorpcji poszczególnych adsorbatów są mniejsze niż miało to miejsce w przypadku serii adsorpcji prowadzonych oddzielnie dla każdego z adsorbatów. Obecność O₂ w gazie modelowym powodowała zmniejszenie pojemności sorpcyjnej złoża w temperaturze otoczenia, natomiast przy adsorpcji w wyższych temperaturach (70 i 170°C) wielkości adsorpcji obu adsorbatów są wyższe niż miało to miejsce w przypadku adsorpcji oddzielnych. Stwierdzono, że przy prowadzeniu procesu selektywnej adsorpcji NO z mieszaniny NO i SO₂ w obecności O₂ na zeolitach otrzymanych z popiołu lotnego korzystne jest utrzymywanie warunków syntezy prowadzących do krystalizacji faz zeolitycznych Na-P, Na-P1 i Linde-B1.

Przeprowadzono próby desorpcji SO₂ i NO ze zużytego materiału zeolitycznego (po nasyceniu adsorbentem w procesie adsorpcji). Nasycona próbka ogrzewana była do temperatury 200°C przy utrzymywanym przepływie gazu inertnego. Rejestrowane na wylocie reaktora wielkości stężenia adsorbatów wykazały stały zerowy poziom uwolnienia zarówno w przypadku SO₂ jak i NO.

Przeanalizowano możliwości aplikacji technologicznych uzyskanego materiału zeolitycznego. Parametry przepływu jakie występowały w trakcie przeprowadzonych badań adsorpcji na stałym złożu, oraz zastosowane zakresy temperatur odpowiadały w znacznym stopniu warunkom panującym przy stosowaniu metod typu duct-injection. Otrzymane wyniki pozwalają stwierdzić, że uzyskany w niniejszej pracy materiał zeolityczny z powodzeniem może zostać zastosowany przy zakresach parametrów procesów suchych adsorpcji jakie występują w spotykanych aplikacjach technologicznych.

Duże ilości nie zagospodarowanych popiołów lotnych w Polsce i na świecie powodują, że każdy kierunek utylizacji lub gospodarczego wykorzystania popiołu jest interesującym i ważnym obszarem badawczym.

8 LITERATURA

1. American Chemical Society, <http://pubs.acs.org/>
2. Amrhein Ch., Haghnia G.H., Kim T.S., Mosher P.A., Gagajena R.C., Amanios T., De La Torre L., *Synthesis and Properties of Zeolites from Coal Fly Ash*, Environ. Sci. Technol., **1996**, 3, 735-742.
3. Breck D.W., Zeolite Molecular Sieves. Structure, Chemistry, and Use., Wiley & Sons, New York, **1973**.
4. Brilhac J.-F., Sultana A., Gilot P., Martens J.A., *Adsorption and Pressure Swing Desorption of NO_x in Na-Y Zeolite: Experiments and Modelling*, Environ. Sci. Technol., **2002**, 36, 1136-1140.
5. Caputto D., De Gennaro B., Liguori B., Testa F., Carotenuto L., Picollo C., *A preliminary investigation on kinetics of zeolite. A crystallisation using optical diagnostics.*, Materials Chemistry and Physics, **2000**, 66, 120-125.
6. Centi G., Generali P., dall'Olio L., Perathoner S., *Removal of N₂O from Industrial Gaseous Streams by Selective Adsorption over Metal-Exchanged Zeolites*, Ind. Eng. Chem. Res., **2000**, 39, 131-137.
7. Chang H.L., Shih W.H., *Conversion of Fly Ash to Zeolites for Waste Treatment*, Fuel and Energy Abstracts, **1996**, 6, 422.
8. Chang H.-L., Shih W.-H., *A General Method for the Conversion of Fly Ash into Zeolites as Ion Exchangers for Cesium*, Ind. Eng. Chem. Res., **1998**, 1, 71-78.
9. Chmielewski A., *Physico-chemical mechanism and technological development of electron beam flue gas treatment*, Radiation Physics and Chemistry, **1995**, 4-6, 1057-1062.
10. Chu P., Rochelle G.T., *Removal of SO₂ and NO_x from Stack Gas by Reaction with Calcium Hydroxide Solids*, JAPCA, **1989**, 39, 175-179.
11. Cicişwili G.W., Kirow G.N., Filizowa L.D., Zeolity naturalne, WNT, Warszawa, **1990**, 163-237.
12. Concept of Coal Ash Total Treatment, National Institute for Resources and Environment, Tsukuba, Japan, **1998**, materiały niepublikowane.
13. Davini P., *Investigations of the SO₂ Adsorption Properties of Ca(OH)₂-Fly Ash Systems*, Fuel, **1996**, 6, 713-716.
14. Elsevier Science Table of Contents, <http://www.elsevier.nl/>
15. Fernandez J., Renedo J., Garea A., Viguri J., Irabien J.A., *Preparation and Characterization of Fly Ash/Hydrated Lime Sorbents for SO₂ Removal*, Powder Technology, **1997**, 94, 133-139.
16. Fukui K., Nishimoto T., Takiguchi M., Yoshida H., *Effects of NaOH Concentration on Zeolite Synthesis from Fly Ash with a Hydrothermal Treatment Method*, J. Soc. Powder Technol., **2003**, 40, 497-504.
17. Garea A., Fernandez I., Viguri J.R., Ortiz M.I., Fernandez J., Renedo M.J., Irabien J.A., *Fly-Ash/Calcium Hydroxide Mixtures for SO₂ Removal: Structural Properties and Maximum Yield*, Chemical Engineering Journal, **1997**, 66, 171-179.
18. Gasper-Galvin L.D., Atimtay A.T., Gupta R.P., *Zeolite-Supported Metal Oxide Sorbents for Hot-Gas Desulfurization*, Ind. Eng. Chem. Res., **1998**, 37, 4157-4166.
19. Gervasini A., *Desorption Study of NO and O₂ on Cu-ZSM-5*, Applied Catalysis B: Environmental, **1997**, 14, 147-159.
20. Gollakota S.V., Chriswell C.D., *Study of an Adsorption Process Using Silicalite for Sulfur Dioxide Removal from Combustion Gases*, Ind. Eng. Chem. Res., **1998**, 27, 139-143.
21. Grutzeck M.W., Siemer D.D., *Zeolites synthesized from Class F Fly Ash and Sodium Aluminate Slurry*, J. Am. Ceram. Soc., **1997**, 9, 2449-2453.

22. Hadjiivanov K.I., *IR Study of CO and NO_x Sorption on Ag-ZSM-5*, Microporous and Mesoporous Materials, **1998**, 24, 41-49.
23. Hadjiivanov K.I., Klissurski D., Ramis G., Busca G., *Fourier transform IR study of NO_x adsorption on a CuZSM-5 DeNO_x catalyst*, Applied Catalysis B: Environmental, **1996**, 7, 251-267.
24. Hernandez-Huesca R., Diaz L., Aguilar-Armenta G., *Separation and Purification Technology*, **1999**, 15, 163-173.
25. Hernandez-Huesca R., Diaz L., Aguilar-Armenta G., *Adsorption Equilibria and Kinetics of CO₂, CH₄ and N₂ in Natural Zeolites*, Separation and Purification Technology, **1999**, 15, 163-173.
26. Hollman G.G., Steenbruggen G., Janssen-Jurkovicow M., *A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash*, Fuel, **1999**, 78, 1225-1230.
27. Internet 1, <http://trigger.ch.umist.ac.uk:8081/zeolites/web/zeochap1.htm>
28. Internet 2, <http://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/course/zeolite/structure.html>
29. Ishibashi M., Ota H., Akutsu N., Umeda S., Tajika M., Izumi J., Yasutake A., Kabata T., Kageyama Y., *Technology for removing carbon dioxide from power plant flue gas by the physical adsorption method*, Energy Convers. Mgmt., **1996**, 6-8, 929-933.
30. Jastrzab K., Szarawara J., *Investigations of the SO₂ Sorption on a Carbon Sorbent I. Properties of the Process*, Polish Journal of Applied Chemistry, **1996**, 3, 187-204.
31. Karatepe N., Ersoy-Mericboyu A., Demirler U., Kucukbayrak S., *Determination of the Reactivity of Ca(OH)₂-Fly Ash Sorbents for SO₂ Removal from Flue Gases*, Thermochemica Acta, **1998**, 319, 171-176.
32. Kikuchi R., *Application of coal ash to environmental improvement. Transformation into zeolite, potassium fertilizer, and FGD absorbent*, Resources, Conservation and Recycling, **1999**, 27, 333-346.
33. Kolay P.K., Singh D.N. Murti M.V.R., *Synthesis of zeolites from a lagoon ash*, Fuel, **2001**, 80, 739-745.
34. Koniecznyński J., *Oczyszczanie gazów odlotowych*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, **1995**.
35. Kucowski J., Laudyn D., Przekwas M., *Energetyka i Ochrona Środowiska*, WNT, Warszawa, **1997**, 263-268, 274-287.
36. Kuropka J., *Usuwanie zanieczyszczeń gazowych z gazów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, **1988**, 136-138.
37. La Rosa J.L., Kwan S., Grutzeck M.W., *Zeolite Formation in Class F Fly Ash Blended Cement Pastes*, J. Am. Ceram. Soc., **1992**, 6, 1574-1580.
38. Lee H.Y., Shin B.S., *The Removal of Ammonium by Artificial Zeolite from Coal Ash*, Fuel and Energy Abstracts, **1996**, 3, 228.
39. Lee K.-Y., Watanabe K., Misono M., *Removal of NO by Adsorption and the Subsequent Reduction Method Using YBa₂Cu₃O_y and Ce-ZSM-5*, Applied Catalysis B: Environmental, **1997**, 13, 241-249.
40. Lin Ch.-F., Hsi H.-C., *Resource Recovery of Waste Fly Ash: Synthesis of Zeolite-like Materials*, Environ. Sci. Technol., **1995**, 29, 1109-1117.
41. Lin Y.S., Deng S.G., *Removal of Trace Sulfur Dioxide from Gas Stream by Regenerative Sorption Processes*, Separation and Purification Technology, **1998**, 13, 65-77.
42. LINK Springer Verlag, <http://link.springer.de/>
43. Livengood C.D., *Combined NO_x/SO₂ Removal in Spray Dryer FGD Systems*. Proceeding. Acid Rain Retrofit Seminar: The Effective Use of Lime, National Lime Association, Philadelphia, PA, **1991**.

44. Matsuoka S., Kodama T., Kumagai M., Tamura T., Izumi J., Someya H., *Development of Adsorption Process for NO_x Recycling in a Reprocessing Plant*, Journal of Nuclear Science and Technology, **2003**, 6, 410-416.
45. Mathews B., *Kinetyka redukcji jonów żelaza (III) w układach usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych*, praca doktorska, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, Zabrze, **2003**.
46. Mondragon F., Rincon F., Sierra L., Escobar J., Ramirez J., Fernandez J., *New perspectives for coal ash utilization: synthesis of zeolitic materials*, Fuel, **1990**, 69, 263-266.
47. Monticelli O., Loenders R., Jacobs P.A., Martens J.A., *NO_x Removal from Exhaust Gas from Lean Burn Internal Combustion Engines through Adsorption on FAU Type Zeolites Cation Exchanged with Alkaline Earth Metals*, Applied Catalysis B: Environmental, **1999**, 21, 215-220.
48. Moreno N., Querol X., Ayora C., Pereira C.F., Janssen-Jurkovicova M., *Utilization of Zeolites Synthesized from Coal Fly Ash for the purification of Acid Mine Waters*, Environ. Sci. Technol., **2001**, 35, 3526-3534.
49. Murayama N., Yamamoto H., Shibata J., *Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alcali hydrothermal reaction*, Int. J. Miner. Process., **2002**, 64, 1-17.
50. Nakazaki Y., Tanaka Y., Goto N., Inui T., *Mechanisms of CO₂ Separation by Microporous Crystals Estimated by Computational Chemistry*, Catalysis Today, **1995**, 23, 391-396.
51. Paderewski M.L., *Procesy adsorpcyjne w inżynierii Chemicznej*, WNT, Warszawa, **1999**, 23-25.
52. Perry R.H., Green D.W., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, The McGraw Hill Companies Inc., New York, U.S.A., **1984**.
53. *Process for Coal Ash Utilization*. National Institute for Resources and Environment, Tsukuba, Japan, **1998**, unpublished materials.
54. Querol X., Alastuey A., Fernandez-Turiel J.L., Lopez-Soler A., *Synthesis of zeolites by alkaline activation of ferro-aluminous fly ash*, Fuel, **1995**, 8, 1226-1231.
55. Querol X., Moreno N., Umana J.C., Alastuey A., Hernandez E., Lopez-Soler A., Plana F., *Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview*, International Journal of Coal Geology, **2002**, 50, 413-423.
56. Querol X., Plana F., Alastuey A., Lopez-Soler A., *Synthesis of Na-zeolites from fly ash*, Fuel, **1997**, 8, 793-799.
57. Querol X., Umana J.C., Plana F., Alastuey A., Lopez-Soler A., Medinaceli A., Valero A., Domingo M.J., Garcia-Rojo E., *Synthesis of zeolites from fly ash pilot plant scale. Examples of potential applications*, Fuel, **2001**, 80, 857-865.
58. Rachwał T., *Zagadnienia utleniania Fe^{II} edta w układach usuwania tlenków azotu i siarki z gazów odlotowych*, praca doktorska, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, Zabrze, **2003**.
59. Reissner H.K., Brunner C., Barmthaler K., Spies-Knafl K., Krammer G., *TURBOSKOP - A Dry Technology for Flue Gas Desulphurisation (FGD) and Flue Gas Cleaning (FGC)*, Materiały informacyjne firmy Austrian Energy (AE), **2001**.
60. *Rocznik Statystyczny, Główny Urząd Statystyczny*, **2003**, Warszawa, <http://www.stat.gov.pl/>.
61. Sarbak Z., Kramer-Wachowiak M., *Chemically Modified Wasted Fly Ash from the Konin Power Plant and Its Adsorption Properties*, Fuel and Energy Abstracts, **1997**, 6, 401.
62. Schmachtl M., Kim T.J., Grill W., Herrmann R., Scharf O., Schwieger W., Schertlen R., Stenzel C., *Ultrasonic monitoring of zeolite synthesis in real time*, Ultrasonics, **2000**, 38, 809-812.

63. Science Direct, <http://www.sciencedirect.com/>
64. Shigemoto N., Hayashi H., Miyaura K., *Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction*, J. Mater. Sci., **1993**, 28, 4781-4786.
65. Shigemoto N., Sugiyama S., Hayashi H., Miyaura K., *Characterization of Na-X, Na-A, and coal fly ash zeolites and their amorphous precursors by IR, MAS NMR and XPS*, J. Mater. Sci., **1995**, 30, 5777-5783.
66. Shih W.-H., Chang H.-L., *Conversion of fly ash into zeolites for ion-exchange applications*, Materials Letters, **1996**, 28, 263-268.
67. Shor A.M., Rubaylo A.I., *IR Spectroscopic Study of SO₂ Adsorption on Modified Y Zeolites*, Journal of Molecule Structure, **1997**, 410-411, 133-136.
68. Singer A., Berkgaut V., *Cation Exchange Properties of Hydrothermally Treated Coal Fly Ash*, Environ. Sci. Technol., **1995**, 29, 1748-1753.
69. Srinivasan A., Grutzeck M.W., *The Adsorption of SO₂ by Zeolites Synthesized from Fly Ash*, Environ. Sci. Technol., **1999**, 9, 1464-1469.
70. Steenbruggen G., Hollman G.G., *The synthesis of zeolites from fly ash and the properties of the zeolite products*, Journal of Geochemical Exploration, **1998**, 62, 305-309.
71. Suchecki T.T., *Granulacja materiału zeolitycznego otrzymanego z popiołów lotnych*, słowna relacja z badań, Particulate Engineering Laboratory, Division of Materials Science & Engineering, Graduate School of Hokkaido University, Sapporo, Japonia, **2002**.
72. Suchecki T.T., *Wysokotemperaturowe badania materiału zeolitycznego z popiołów lotnych*, słowna relacja z badań, Particulate Engineering Laboratory, Division of Materials Science & Engineering, Graduate School of Hokkaido University, Sapporo, Japonia, **2003**.
73. Suyama Y., *NH₄⁺-Adsorption Characteristics of Zeolites Synthesized from Fly Ash*, Fuel and Energy Abstracts, **1996**, 6, 421.
74. Tsuchiai H., Ishizuka T., Nakamura H., Ueno T., Hattori H., *Removal of Sulfur Dioxide from Flue Gas by the Absorbent Prepared from Coal Ash: Effects of Nitrogen Oxide and Water Vapor*, Ind. Eng. Chem. Res., **1996a**, 35, 851-855.
75. Tsuchiai H., Ishizuka T., Nakamura H., Ueno T., Hattori H., *Study of flue gas desulfurization absorbent prepared from coal ash: Effects of the composition of the absorbent on the activity*, Ind. Eng. Chem. Res., **1996b**, 35, 2322-2326.
76. Tsuchiai H., Ishizuka T., Ueno T., Hattori H., Kita H., *Highly Active Absorbent for SO₂ Removal Prepared from Coal Fly Ash*, Ind. Eng. Chem. Res., **1995**, 4, 1404-1411.
77. Wang Z.-M., Arai T., Kumagai M., *Adsorption Separation of Low Concentrations of CO₂ and NO_x by Synthetic Zeolites*, Energy & Fuels, **1998**, 12, 1055-1060.
78. Warych J., *Oczyszczanie gazów. Procesy i aparatura*. WNT, Warszawa, **1998**, 330-356.
79. Yang G.C.C., Yang T.-Y., *Synthesis of zeolites from municipal incinerator fly ash*, Journal of Hazardous Materials, **1998**, 62, 75-89.
80. Zhao X.S., Lu G.Q., Zhu H.Y., *Effects of Ageing and Seeding on the Formation of Zeolite Y from Coal Fly Ash*, Journal of Porous Materials, **1997**, 4, 245-251.
81. Zhdanov S.P., *Some Problems of Zeolite Crystallization*, Molecular Sieve Zeolites, vol. 1, Ed.: Gould R.F., American Chemical Society, Washington, D. C., **1971**, 20-43.
82. Zhu C.Y., Lee C.W., Chong P.J., *FT i.r. study of NO adsorption over CoZSM-5*, Zeolites, **1996**, 17, 483-488.
83. Ziaja W., *Ograniczanie emisji dwutlenku siarki przez iniekcję sorbentów do spalin przed filtrem tkaninowym*, praca doktorska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, **2002**.

WYKAZ PUBLIKACJI

Publikacje

- Wałek T., Iwata H., Ohya H., Suchecki T.T., *Synthesis of Zeolites from Polish Class-F Fly Ash*, Polish Journal of Environmental Studies, **2000**, 9, 69-72.
- Wałek T., Suchecki T.T., Iwata H., Ohya H., *Fly ash zeolites for sulfur and nitrogen oxides control*, Works & Studies of Institute of Environmental Engineering of the Polish Academy of Sciences, **2000**, 53, 249-255.
- Wałek T., Suchecki T.T., Ohya H., *Adsorption of SO₂ by Fly Ash Zeolites*, Proceedings of German-Polish Workshop, St. Marienthal, Germany, **2001**, in press.
- Suchecki T.T., Wałek T., Banasik M., Stedeford T., *Zeolite Production from Chemical and Power Plant Furnace Waste: A Practical Approach to Environmental Clean Up in Poland*, Society of Environmental Toxicology and Chemistry, Abstracts of SETAC Europe 12th Annual Meeting, **2002**, 159.
- Wałek T., Banasik M., Suchecki T.T., *Sulfur Dioxide Adsorption on Fly Ash Zeolites*, Proceedings of 1st International Mini-Symposium on Powder Science and Technology, Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, Sendai, Japan, **2003**.

Postery

- Wałek T., Iwata H., Ohya H., Suchecki T.T., *Synthesis of Zeolites from Polish Class-F Fly Ash*, 5th International Seminar on Catalytic DENOX, 8 - 10 October **1999**, Lublin - Kazimierz.
- Wałek T., Suchecki T.T., Iwata H., Ohya H., *Zeolites Production as a Way of Fly Ash Utilization*, International Workshop on Effective Utilization of Waste for Minimum Emission and Its Safety, 7 - 8 - 9 March, **2000**, Kraków.
- Wałek T., Suchecki T.T., *Fly Ash Zeolites for Sulfur and Nitrogen Oxides Control*, 3rd International Scientific Conference, Air Protection in Theory & Applications, 30 May - 1 June, **2000**, Szczyrk.
- Wałek T., Suchecki T.T., *Sulfur and Nitrogen Oxides Adsorption on Zeolites from Fly Ash*, 14th International Congress of Chemical Engineering, Chemical Equipment Design and Automation, CHISA 2000, 27 - 31 August **2000**, Prague, Czech Republic.

Referaty

- Wałek T., *Polish Energy Industry, Resources, Waste Problems*, National Institute for Resources and Environment, Tsukuba, Japan, 15 July **1999**.
- Wałek T., Suchecki T.T., Ohya H., *Adsorption of SO₂ by Fly Ash Zeolites*, German-Polish Workshop, St. Marienthal, Germany, 27 September, **2001**.
- Wałek T., *Synthesis of Zeolites from Coal Fly Ash*, Research Institute for Green Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, Japan, 11 October, **2001**.
- Wałek T., *Synthesis of Zeolites from Polish Fly Ash. SO₂ Adsorption on the Zeolites*, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, Copenhagen, Denmark, 13 September, **2002**.

- Walek T., Banasik M., Suchecki T.T., *Sulfur Dioxide Adsorption on Fly Ash Zeolites*, 1st International Mini-Symposium on Powder Science and Technology, Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, Sendai, Japan, 5 December, **2003**.