

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **227763**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **402415**

(51) Int.Cl.
B09B 3/00 (2006.01)
C09K 17/06 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **11.01.2013**

(54) **Sposób przeróbki odpadów poprodukcyjnych z przemysłu sodowego
na produkty użyteczne**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
21.07.2014 BUP 15/14

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.01.2018 WUP 01/18

(73) Uprawniony z patentu:

**LEWANDOWSKI ROMAN ZAKŁAD
USŁUGOWO-HANDLOWY INOWAP,
Inowrocław, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

ROMAN LEWANDOWSKI, Inowrocław, PL

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Maria Czerwińska

PL 227763 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób przeróbki odpadów poprodukcyjnych z przemysłu sodowego na produkty użyteczne, znajdujące zastosowanie jako środki poprawiające właściwości gleby.

Wiadomo, że w produkcji sody metodą amoniakalną powstają odpady poprodukcyjne, głównie pochodzące z regeneracji amoniaku, z oczyszczania solanki oraz wapno przepalone tak zwany przepeał kamienia wapiennego powstający w procesie lasowania wypalonego kamienia wapiennego, które należą do najbardziej uciążliwych. Ze względu na duże ilości tych odpadów i problemy z ich składowaniem oraz związane z tym wysokie koszty, konieczna jest ich ciągła utylizacja i przemiana w użyteczne produkty, by skutecznie ograniczyć powierzchnię składowisk i poprawić ekonomikę procesu.

Znany jest z polskiego opisu patentowego PL 100 943 sposób uzdatniania produktów odpadowych powstających w produkcji sody metodą amoniakalną dla dalszej ich przeróbki na produkty użyteczne. W procesie tym zawieszinę wodną pochodzącą z regeneracji amoniaku, zawieszinę wodną z operacji oczyszczania solanki oraz zawieszinę wodną tzw. "przepeału" z operacji wypalania kamienia wapiennego miesza się razem i poddaje zagęszczaniu w znanych urządzeniach do stężenia 8 do 12% ciała stałego, dodając ewentualnie flokulant, po czym zagęszczony osad filtruje się dwu lub wielostopniowo i przemywa wodą pozbawioną jonów chlorkowych, a filtrat z końcowego stopnia filtracji łączy się z produktami odpadowymi przed ich zagęszczaniem. Możliwe jest dodawanie zawiesziny wodnej tak zwanego „przepeału” do osadu z pierwszej filtracji lub filtruje się go oddzielnie, a odfiltrowany osad miesza się z osadem z końcowej filtracji produktów odpadowych, przy czym filtrat miesza się z osadem z pierwszej filtracji. Otrzymany placek pofiltracyjny, zawierający głównie węglan wapnia, poddawany jest suszeniu. Tak uzyskane wapno po sodowe posiada parametry kwalifikujące je jako nawóz wapniowy posodowy znajdujący zastosowanie w rolnictwie jako substancja odkwaszająca glebę.

Znany sposób uzdatniania produktów odpadowych z przemysłu sodowego nie rozwiązuje w pełni problemu związanego z tymi najbardziej uciążliwymi odpadami poprodukcyjnymi, ponieważ jest to proces bardzo czaso- i energochłonny, nie nadąża za produkcją oraz nie jest procesem bezodpadowym. Płyny podekantacyjne i pofiltracyjne zawierają jeszcze chlorki wapnia i sodu oraz drobną zawieszinę: wapniową, które przed odprowadzeniem do zlewisk wodnych kierowane są najpierw na stawy (tzw. klarowniki). Powstają w ten sposób osady wapniowe, zawierające jeszcze ok. 10% wapnia w przeliczeniu na CaO, 70% H₂O i 3,5% chlorków, które ze względu na bardzo niską zawartość wapnia, duży stopień uwodnienia i zawartość chlorków, nie nadają się do samodzielnej sprzedaży jako nawóz wapniowy, gdyż nie spełniają warunków określonych w załączniku nr 6 do Rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 8 września 2010 r. (Dz.U. nr 183 poz. 1229). Stanowią więc bezużyteczny i zalegający na składowisku odpad.

Kolejną niedogodnością jest zużywanie dużych ilości wody na wymywanie jonów chlorkowych z końcowego produktu, wapna posodowego. Podnosi to koszty procesu oraz powoduje wzrost ilości odcieków, a tym samym większe ich zrzuty na klarowniki. Znacząca ilość chlorków pochodzi ze szlamów z oczyszczalni solanki.

Wadą opisanego sposobu utylizacji odpadów jest także dodawanie do szlamów zawiesziny przepeału wapniowego, który ma granulację w granicach 0,1–30,0 mm i dopiero po rozdrobnieniu na mokro może być składnikiem w procesie utylizacji odpadów lub po podsuszeniu i rozdrobnieniu może być mieszany z produktem końcowym, wapnem posodowym. W jednym i drugim przypadku są to operacje bardzo uciążliwe i wymagające niemałych nakładów finansowych na rozbudowę instalacji. Powstają więc jego nadwyżki, a w konsekwencji zwały niezagospodarowanego przepeału.

W praktyce dokonano modyfikacji opisanego sposobu utylizacji odpadów dla poprawy ekonomiki procesu. Polega ona na zastosowaniu, w miejsce kilku stopniowej filtracji osadów prowadzonej na wirówkach, automatycznych pras filtracyjnych, na których dodatkowo prowadzi się podsuszanie otrzymanego osadu strumieniem sprężonego powietrza. Pozwoliło to jedynie na większą skuteczność rozdziału fazy i wyeliminowanie kosztownego suszenia otrzymywanego w procesie wapna posodowego.

Wychodząc z tego stanu techniki zadaniem wynalazku jest stworzenie takiego sposobu dalszej przeróbki odpadów posodowych na produkty użyteczne, by w sposób nieskomplikowany i możliwie tanio zagospodarować odpady te najbardziej uciążliwe oraz te zalegające już na składowiskach.

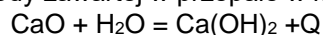
Sposób przeróbki odpadów poprodukcyjnych z przemysłu sodowego na produkty użyteczne, polegający na mieszaniu odpadów zawierających wapń oraz ich odwodnieniu, według wynalazku, charakteryzuje się tym, że pobrany bezpośrednio z produkcji przepeał kamienia wapiennego, o uziarnieniu w granicach 0,1–30 mm i odmyty ciepłą wodą od nadmiaru mleka wapiennego, usypuje się

w hałdy i poddaje sezonowaniu w temperaturze wynikającej z wydzielającego się ciepła podczas zachodzącej wewnątrz hałdy egzotermicznej reakcji, jednocześnie prowadzi się jego okresowe przegarnianie i naturalne napowietrzanie, by przy pomocy powietrza odprowadzić wydzielającą się parę wodną, osuszyć i wychłodzić rozdrobniony przepał, po czym miesza się go w stosunku wagowym nie mniejszym niż 1,5 : 1 z wapnem z klarowników lub z osadem wapniowym, uzyskanym po odfiltrowaniu solanki w procesie jej oczyszczania, a powstałą mieszaninę poddaje się mechanicznemu rozdrabnianiu, uzyskując środek poprawiający właściwości gleby, przy czym cały proces przebiega bezodpadowo.

Mieszanie składników prowadzi się przy użyciu aeratora łopatkowego lub ślimakowego. Korzystnie, gdy końcowe mieszanie dodatkowo prowadzi się przy użyciu łyżki rozdrabniająco-przesiewającej.

Sposób według wynalazku pokazuje, że możliwy jest sposób przeróbki odpadów poprodukcyjnych na produkty użyteczne bez zużywania dodatkowych ilości wody, w przypadku, gdy bazowym składnikiem będzie przepał kamienia wapiennego, posiadający jeszcze znaczną aktywność chemiczną.

W trakcie badań stwierdzono, że przepał kamienia wapiennego, pobrany bezpośrednio po operacji lasowania wypalonego kamienia wapiennego i odmyciu ciepłą wodą od nadmiaru Ca(OH)_2 , o granulacji 0,1–30 mm, zawierający aktywny CaO i ok. 30% wilgoci, poddany w hałdach sezonowaniu ulega stopniowo silnemu samorozpadowi. Dzieje się tak na skutek egzotermicznego procesu łączenia się tlenku wapnia z częścią wody zawartej w przepale w myśl reakcji:



W warunkach przebiegającej reakcji, bez udziału wody z zewnątrz, i wzrastającej temperatury wewnątrz hałdy od ok. 30°C do temperatury nawet 96°C, bryłki przepału pęczniały i ulegały silnemu rozdrobnieniu. Ilość wydzielającego się ciepła zostaje częściowo spożytkowana na odparowanie wody nie biorącej udziału w reakcji, a nadmiar ciepła został odprowadzony przez naturalne przewietrzenie hałdy w wyniku okresowego jej przegarniania, co dodatkowo usprawniło proces usuwania wilgoci z wnętrza hałdy (osuszanie) oraz wychładzanie się przepału. Z analiz wynika, że wysezonowany przepał, ma granulację w zakresie 0,1–8,0 mm i zawiera średnio: 50% wapnia w przeliczeniu na CaO , 13% H_2O i 0,20% chlorków. Wykazuje jeszcze dużą aktywność chemiczną i wysokie pH (ok. 12), co świadczy, że zawiera wapń w formie tlenkowo-wodorotlenkowej i doskonale nadaje się do dalszego mieszania z wilgotnymi odpadami posodowymi, celem uzyskania produktów rolniczo użytecznych.

Wdrożenie sposobu według wynalazku eliminuje największe trudności związane z zagospodarowaniem odpadów posodowych i znacząco poprawia ekonomikę produkcji sody amoniakalnej. Bardzo istotnym efektem jest również czynne rekultywowanie składowiska poprzez przetwarzanie odpadów tam zalegających, co skutkować będzie możliwością dalszej jego eksploatacji bez konieczności zwiększania jego powierzchni, czy budowy nowych osadników. Jest to znaczący efekt środowiskowy oraz działania zgodne z wymogami UE. Kolejnym efektem tego sposobu, z punktu widzenia zarówno środowiskowego jak i ekonomiki produkcji, jest także to, że jest to bezodpadowy i suchy sposób dalszego zagospodarowania odpadów posodowych, który wraz z utylizacją szlamów z regeneracji amoniaku znanym sposobem, stanowi zamknięty cykl przeróbki tych najbardziej uciążliwych odpadów w przemyśle sodowym.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony poniżej w przykładach jego wykonania.

P r z y k ł a d 1

Przepał kamienia wapiennego, otrzymany w procesie lasowania wypalonego kamienia wapiennego i przemyty ciepłą wodą od resztek mleka wapiennego, zawierający ok. 30% H_2O , ok. 40% wapnia w przeliczeniu na CaO oraz granulację 0,1–30,0 mm, pobrano bezpośrednio z produkcji, szybko usypano w hałdy i poddano sezonowaniu przez okres min. 3 dni w okresie letnim (min. 7 dni w okresie zimowym). W tych warunkach, bez doprowadzenia wody z zewnątrz, przebiegał proces hydratacji przepału, a temperatura w hałdzie wzrosła od 30°C do 96°C. Raz na dobę hałdę przegarniano, kontaktując jednocześnie przepał z powietrzem atmosferycznym. W ten sposób odprowadzono nadmiar wydzielającego się ciepła, co dodatkowo usprawniło proces usuwania wilgoci z wnętrza hałdy (osuszanie i wychładzanie się hałdy). Po wychłodzeniu się rozdrobnionego przepału jego sezonowanie przerwano. Otrzymano osuszoną i rozdrobnioną tlenkowo-wodorotlenkową postać przepału o granulacji 0,1–8,0 mm, który zawierał ok. 50% wapnia w przeliczeniu na CaO , ok. 13% H_2O i ok. 0,2% chlorków. Następnie odważono 1,5 tony wysezonowanego przepału i 1 tonę wapnia z klarowników, zawierającego ok. 10% wapnia w przeliczeniu na CaO , ok. 70% H_2O i ok. 3,5% chlorków,

które uprzednio sezonowano przez okres ok. 3 m-cy. Z obu składników usypano pryzmę w wysokości 1,2 m, którą mieszano przy użyciu aeratora łopatkowego.

Mieszaninę końcowo poddano dodatkowemu rozdrabnianiu przy użyciu łyżki rozdrabniająco-przesiewającej w celu zwiększenia stopnia jednorodności mieszanki.

W ten sposób otrzymano 2,5 tony mineralnego środka poprawiającego właściwości gleby, zawierającego co najmniej 25% CaO, najwyżej 40% H₂O, chlorków nie więcej niż 3,5%.

Przykład 2

Przepał kamienia wapiennego, otrzymany w procesie lasowania wypalonego kamienia wapiennego i przemyty ciepłą wodą od resztek mleka wapiennego, zawierający ok. 30% H₂O, ok. 40% wapnia w przeliczeniu na CaO oraz granulację 0,1–30,0 mm, pobrano prosto z produkcji, szybko usypano w hałdy i poddano sezonowaniu na takich samych warunkach jak w przykładzie 1. Po okresie sezonowania otrzymano rozdrobnioną i osuszoną tlenkowo-wodorotlenkową postać przepału o granulacji 0,1–8,0 mm, który zawiera ok. 50% wapnia w przeliczeniu na CaO, ok. 13% H₂O i ok. 0,2% chlorków, jak w przykładzie 1. Następnie odważono 1,5 tony wysezonowanego przepału oraz 1 tonę osadu wapniowego w postaci placków, uzyskanego po odfiltrowaniu solanki w procesie jej oczyszczania, zawierającego ok. 35% wapnia w przeliczeniu na CaO, ok. 26% H₂O i ok. 5% chlorków. Z obu składników usypano pryzmę w wysokości 1,2 m, którą mieszano przy użyciu aeratora ślimakowego.

Mieszaninę końcowo poddano dodatkowemu rozdrabnianiu przy użyciu łyżki rozdrabniająco-przesiewającej w celu zwiększenia stopnia jednorodności mieszanki.

W ten sposób otrzymano mineralny środek poprawiający właściwości gleby, zawierający co najmniej 35% CaO, najwyżej 30% H₂O, chlorków nie więcej niż 3,5%.

Produkty opisane w przykładach wykonania mają sypką i jednorodną postać, która gwarantuje łatwość rozsiewu. Są przeznaczone do stosowania na gleby mineralne i organiczne o odczynie bardzo kwaśnym, kwaśnym i obojętnym we wszystkich uprawach rolniczych na gruntach ornych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przeróbki odpadów poprodukcyjnych z przemysłu sodowego na produkty użyteczne, polegający na mieszaniu odpadów zawierających wapń oraz ich odwodnieniu, **znamienny tym**, że pobrany bezpośrednio z produkcji przepał kamienia wapiennego, o uziarnieniu w granicach 0,1–30 mm i odmyty ciepłą wodą od nadmiaru mleka wapiennego, usypuje się w hałdy i poddaje sezonowaniu w temperaturze wynikającej z wydzielającego się ciepła podczas zachodzącej wewnątrz hałdy egzotermicznej reakcji, jednocześnie prowadzi się jego okresowe przegarnianie i naturalne napowietrzanie, by przy pomocy powietrza odprowadzić wydzielającą się parę wodną, osuszyć i wychłodzić rozdrobniony przepał, po czym miesza się go w stosunku wagowym nie mniejszym niż 1,5 : 1 z wapnem z klarowników lub z osadem wapniowym, uzyskanym po odfiltrowaniu solanki w procesie jej oczyszczania, a powstałą mieszaninę poddaje się mechanicznemu rozdrabnianiu, uzyskując środek poprawiający właściwości gleby, przy czym cały proces przebiega bezodpadowo.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszanie odpadów prowadzi się przy użyciu aeratora łopatkowego lub ślimakowego.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że w końcowym etapie mieszanie odpadów prowadzi się przy użyciu łyżki rozdrabniająco-przesiewającej.