

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **236410**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **419629**

(22) Data zgłoszenia: **29.11.2016**

(51) Int. Cl.

C01B 39/00 (2006.01)

C01B 33/46 (2006.01)

B01J 20/10 (2006.01)

B01J 20/18 (2006.01)

(54) **Sposób przetwarzania odpadów poprocesowych ze spalarni odpadów
poprzez syntezę zeolitów**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

04.06.2018 BUP 12/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

11.01.2021 WUP 01/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA KRAKOWSKA
IM. TADEUSZA KOŚCIUSZKI, Kraków, PL
MOBRUK SPÓŁKA AKCYJNA, Niecaw, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

JANUSZ MIKUŁA, Kraków, PL
DARIUSZ MIERZWIŃSKI, Kraków, PL
ANNA MOKRZYCKA, Nowy Sącz, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Lilianna Krawczyk

PL 236410 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób przetwarzania odpadów podprocesowych ze spalarni odpadów poprzez syntezę zeolitów w procesie obróbki hydrotermalnej w środowisku alkalicznym. Odpady skierowane do przetwarzania pochodzą z procesów spalania osadów ściekowych oraz komunalnych i są sklasyfikowane jako żużle i popioły paleniskowe oraz odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych. Na bazie wymienionych odpadów poprzez ich odpowiednią syntezę w warunkach hydrotermalnych możliwe jest otrzymywanie różnego typu zeolitów.

Spalanie odpadów jest metodą ich utylizacji pozwalającą na odzysk zawartej w odpadach energii jak również na zmniejszenie ilości odpadów, a często na uzyskanie nowej formy odpadu, która może być mniej uciążliwa dla środowiska. Utylizacja odpadów poprzez metody termicznego przetwarzania pozwala na redukcję ich objętości o około 80%, należy jednak zauważyć, że w wyniku tych procesów powstają nowe odpady w postaci popiołów lotnych i żużli. Termicznej utylizacji poddawane są bardzo różne odpady, odpady medyczne, odpady organiczne np. pochodzenia zwierzęcego, komunalne osady ściekowe. Popioły lotne i żużle powstają również w procesach spalania paliw węglowych w procesach hutniczych, w cementowniach i w wielu jeszcze innych procesach. Każdy z tak otrzymanych popiołów i żużli charakteryzuje się określonymi parametrami i właściwościami charakterystycznymi dla surowca z którego powstał jak również dla procesu w wyniku którego powstał.

Ze względu na ciągły wzrost ilości wytwarzanych odpadów poprocesowych ze spalania odpadów komunalnych, ściekowych oraz oczyszczania gazów odlotowych poszukuje się nowych sposobów ich zagospodarowania. Zawartość glinokrzemianów w produktach poprocesowych ze spalania odpadów, daje możliwość, przy zastosowaniu odpowiedniej obróbki cieplno-chemicznej, przekształcenia ich w materiały o krystalicznej strukturze zeolitowej.

Zeolity należą do związków, które ze względu na występowanie w ich strukturze krystalicznej licznych kanałów i komór o różnych rozmiarach (rzędu kilku angstromów), posiadają doskonałe właściwości sorpcyjne, jonowymienne, molekularno-sitowe i katalityczne. Dzięki temu zeolity znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle, rolnictwie, technologii chemicznej, ochronie środowiska i medycynie.

Budowa strukturalna oraz zawartość SiO_2 stanowi podstawę do podziału zeolitów na grupy. Ze względu na zawartość SiO_2 zeolity możemy podzielić na trzy typy:

- Typ A – zeolity nieskokrzemowe, gdzie $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2$;
- Typ X – zeolity średniokrzemowe, gdzie $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,2 \div 3,3$;
- Typ Y – zeolity wysokokrzemowe, gdzie $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,1 \div 6,0$ [1].

Hydrotermalna synteza zeolitów wymaga dostarczenia składników będących

źródłem Si i Al (np. w postaci łatwo rozpuszczalnych związków) oraz czystych lub mieszanych roztworów zasad. Syntezy prowadzone są w środowisku alkalicznym (pH 14÷8,5). Przy niższym pH synteza jest także możliwa, lecz jest procesem znacznie bardziej długotrwałym. Temperatura reakcji wynosi od 80÷350°C.

W literaturze zostały opisane badania dotyczące syntezy zeolitów. Zwraca uwagę znaczne zróżnicowanie metod uzyskiwania tych samych zeolitów. Stosowane są różne zakresy temperaturowe, proporcje składników, etapy postępowania. Opisano mnogość form zeolitycznych możliwych do wyprodukowania w oparciu o proces hydrotermalnej obróbki w środowisku alkalicznym.

Spalanie odpadów jako główna metoda ich utylizacji niesie za sobą wiele korzyści energetycznych oraz wiąże się z architekturą krajobrazu przez zmniejszenie ilości wysypisk śmieci. W aspekcie środowiskowym nie można jednak zapomnieć o odpadach pochodzących z procesu termicznej obróbki, które mogą być w niemniejszym stopniu uciążliwe.

Jako efekty termicznej utylizacji odpadów wymienić należy:

- odzysk energii,
- zmniejszenie zagrożenia ze strony substancji niebezpiecznych lub szkodliwych w nich zawartych,
- zmniejszenie ilości i objętości odpadów po procesie spalania,
- uzyskanie postaci odpadu dających szansę na otrzymanie produktów użytkowych lub odpadu nadającego się do składowania.

Na podstawie analizy literatury ujawniono metody syntezy zeolitów z popiołów lotnych powstałych w procesie spalania węgla w warunkach hydrotermalnych w środowisku alkalicznym w obecności roz-

tworu NaOH lub KOH (Michalik M., Wilczyńska-Michalik W.: Synteza zeolitów z popiołów lotnych wytwarzanych w elektrowniach jako próba rozszerzenia możliwości utylizacji odpadów; Przegląd Geologiczny, vol. 46 (1998), nr 5).

Proces syntezy zeolitów może być realizowany jedno lub wielostopniowo. Wyróżnić można cztery metody otrzymywania zeolitów z popiołów lotnych:

- klasyczna – alkaiczna konwersja popiołu lotnego,
- alkaiczne – fuzja + klasyczna alkaiczna konwersja popiołu lotnego,
- konwersja suchych lub stopionych soli,
- dwustopniowa synteza.

Patent polski PL-195545 ujawnia sposób wytwarzania zeolitów z popiołów lotnych, zwłaszcza pochodzących ze spalania paliw węglowych w kotłach fluidalnych i pyłowych polegający na tym, że do popiołu lotnego zawierającego w swym składzie chemicznym od 28÷45% wagowych SiO_2 i od 25÷37% wagowych Al_2O_3 dodaje się NaOH w stanie stałym w stosunku wagowym od 1 do 2 części NaOH na 1 część wagową popiołu lotnego i ewentualnie czynniki modyfikujące w ilości 0÷50% wagowych i tak powstałą mieszaninę miele się, a następnie ogrzewa wstępnie w temperaturze 300÷500°C przez 0,5÷1 h, po czym poddaje się ogrzaną wstępnie mieszaninę chłodzeniu do temperatury pokojowej, miele się ją, następnie dodaje się do niej wodę w stosunku 5 do 15 części objętościowych wody na 1 część wagową popiołu lotnego, wodną mieszaninę poddaje się wstrząsaniu w temperaturze pokojowej przez 8÷15 h, a następnie ogrzewaniu w temperaturze 90÷100°C przez 5÷24 h z ewentualnym ciągłym wstrząsaniem, po czym usuwa się zużyte NaOH, a otrzymany zeolit przemywa wodą destylowaną i suszy się go w temperaturze 100÷200°C przez 12÷24 h.

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

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

Z polskiego opisu patentowego PL 196132 znany jest sposób według którego popiół lotny, w którym stosunki molowe SiO_2 do Al_2O_3 wynoszą od 1,7 do 2,8 aktywuje się wstępnie w warunkach normalnych roztworem NaOH o stężeniu w przedziale 4÷36% Na_2O , a następnie sporządza jego zawiesinę wodną, stosując korzystnie 1 część wagową popiołu na 6 części wagowych wody i doprowadzając do jej homogenizacji oraz prowadzi się właściwą syntezę zawiesiny popiołowej w instalacji z autoklawem. Syntezę prowadzi się w zakresie temperatur 130÷200°C, przez 3 do 48 godzin, pod ciśnieniem odpowiadającym ciśnieniu pary wytwarzanej w trakcie i czasie ogrzewania mieszaniny w autoklawie, przy stałym intensywnym mieszaniu jego zawartości. Otrzymaną mieszaninę zawierającą zeolity chłodzi się do temperatury pokojowej, dekantuje roztwór wodny oraz poddaje materiał przemianowi gorącą wodą destylowaną dla usunięcia nadmiaru zużytego NaOH i suszy w znany sposób.

W naturze sita molekularne pozwalające na wytworzenie zeolitów zwykle tworzą się podczas przechodzenia ogrzanej geotermalnie wody poprzez krzemianowy popiół wulkaniczny. Wczesne podejścia do syntezy zeolitów skupiały się wokół odtworzenia warunków wysokiego ciśnienia i wysokiej temperatury, występujących w naturze. Barrer (J. Chem. Soc., 1948, str. 127) przedstawił pierwszą zakończoną sukcesem syntezę zeolitu, natomiast Milton (patent US nr 2.882.243 (1959)) opracował syntezę zeolitu na dużą skalę w warunkach niskich temperatur i ciśnień, co umożliwiło zdobycie przez zeolity znaczenia przemysłowego.

Według wynalazku US394748 syntetyczne zeolity o wysokiej czystości mające otwarte struktury, niezanieczyszczone wykrywalnymi śladami innych zeolitów, mogą być syntetyzowane w reakcji hydrotermalnej źródła krzemionki, źródła tlenu glinu, wodorotlenku sodu i/lub wodorotlenku potasu w obecności zawiesiny zarodkowania zeolitu zsyntetyzowanej z mieszaniny źródła krzemionki, źródła tlenu glinu, wodorotlenku sodu i/lub wodorotlenku potasu i organicznego środka matrycowego. Korzystnymi organicznymi środkami matrycowymi są czwartorzędowe związki, w których pierwiastek centralny stanowi jeden z grupy 5A układu okresowego i różne sprzężone związki aromatyczne. Sama mieszanina do syntezy zeolitów nie zawiera żadnego wzorca jonów organicznych. Ponieważ ten organiczny czynnik matrycowy nie jest wymagany, zawiesinę zarodkowania stosuje się w celu promowania krystalizacji mieszaniny syntezowej do typu zeolitu o otwartej strukturze.

Sposób wytwarzania glinokrzemianów o strukturze N zeolitu, według WO2006096930, obejmuje następujące etapy: (i) połączenie rozpuszczalnego w wodzie monowalentnego kationu metalu alkalicznego lub amonu z roztworem odpowiednich anionów w roztworze zasadowym i glinokrzemianu z wytworzeniem powstałej mieszaniny o pH większym niż 12 i molowość KOH większa niż 1,30; (ii) ogrzewanie i mieszanie powstałej mieszaniny do temperatury między 100°C a 250°C, z wyłączeniem temperatury wrzenia mieszaniny przez okres od 1 minuty do 100 godzin, aż do utworzenia krystalicznego produktu o strukturze N zeolitu, jak określono za pomocą promieniowania rentgenowskiego dyfrakcja lub inna odpowiednia cecha; i (iii) oddzielenie produktu od mieszaniny, przy czym wspomniany produkt jest ciałem stałym o strukturze zeolitu N.

Publikacja JP7109117A dotyczy wytwarzanie zeolitu typu A z wysoką wydajnością przez obróbkę w stosunkowo niskiej temperaturze. Mieszanina popiołu lotnego i wodorotlenku sodu jest poddawana obróbce cieplnej w temperaturze 90÷180°C przez około 60 minut. Według ujawnienia produkt zawieszono w wodorotlenku sodu i wodzie i poddano obróbce hydrotermalnej w celu wytworzenia zeolitu typu A. W rozwiązaniu tym w przeciwieństwie do konwencjonalnego procesu, w którym nie można bezpośrednio wytworzyć zeolitu z popiołu lotnego.

Rozwiązania opisane w stanie techniki nie ujawniają procesu przetwarzania odpadów podprocesowych ze spalarni odpadów poprzez syntezę zeolitów w procesie hydrotermalnej obróbki w środowisku alkalicznym, realizowanego przy podwyższonym ciśnieniu.

Celem rozwiązania będącego przedmiotem wynalazku jest opracowanie metody wytwarzania zeolitów, pozwalającej na programowanie właściwości produktu końcowego – zeolitu w procesie hydrotermalnej obróbki w środowisku alkalicznym wykorzystującej popioły i żużle pochodzące ze spalania odpadów komunalnych jako surowce procesu, przy czym zakłada się, że opracowana metoda będzie metodą atrakcyjną ekonomicznie w odniesieniu do znanego stanu techniki.

Sposób, według wynalazku przetwarzania odpadów podprocesowych ze spalarni odpadów poprzez syntezę zeolitów w procesie hydrotermalnej obróbki w środowisku alkalicznym, w którym odpady rozdrabnia się, komponuje mieszaninę surowca, kontaktuje surowiec z czynnikiem alkalicznym w środowisku podwyższonej temperatury, prowadząc proces obróbki hydrotermalnej, następnie układ reakcyjny chłodzi się i wydziela otrzymane zeolity, charakteryzuje się tym, że kompozycję odpadów pochodzących z termicznej utylizacji odpadów o wielkości frakcji poniżej 0,2 mm, w której zawartość SiO₂ wynosi od 10 do 40% wagowych, a zawartość Al₂O₃ wynosi od 5 do 25% wagowych, kontaktuje się z czynnikiem alkalicznym, korzystnie wodorotlenkiem metalu alkalicznego, w ilości od 1 do 8 moli, korzystnie od 1 do 5 moli, w reaktorze ciśnieniowym, przy czym stosunek ilości czynnika alkalicznego do ilości odpadów maksymalnie wynosi 2:1, po czym podnosi się ciśnienie wewnątrz reaktora od 0,1÷1 MPa jednocześnie podnosząc temperaturę środowiska reakcji do temperatury nie wyższej niż 200°C, a temperatura reakcji wzrasta z prędkością 2÷5°C/min., następnie utrzymuje się mieszaninę reakcyjną w tych warunkach przez okres czasu niezbędny do przereagowania, korzystnie czas obróbki hydrotermalnej wynosi od 1 do 12 godzin, przy jednoczesnym wzroście ciśnienia w środowisku reakcji od 1 do 2 MPa, następnie mieszaninę reakcyjną chłodzi się, usuwa nadmiar nieprzereagowanego czynnika alkalicznego, otrzymany produkt – zeolit płucze się wodą i suszy.

Korzystnie, jako czynnik alkaliczny wykorzystuje się wodorotlenek sodu lub potasu. Korzystnie, stosunek ciecz ciało stałe w układzie reakcyjnym wynosi 1÷2 części wagowych roztworu alkalicznego na 1 część wagową odpadu skierowanego do przetwarzania i jest uzależniony od składu kompozycji odpadów.

Korzystnie, do przetwarzania kieruje się odpady o ziarnistości mniejszej lub równej 0,2 mm.

Korzystnie, jako produkt końcowy otrzymuje się zeolity: niskokrzemowe typu A, wysokokrzemowe typu Y, średniokrzemowe typu X, których budowa i skład uzależniony jest od składu kompozycji odpadów i ilości wprowadzanego czynnika alkalicznego.

Korzystnie, czas obróbki hydrotermalnej wynosi od 1 do 12 godzin a temperatura reakcji wynosi od 100÷200°C.

Korzystnie, proces hydrotermalnej obróbki jest inicjowany termicznie.

Korzystnie, mieszanina reakcyjna jest ochładzana z prędkością 0,1÷0,5°C/min.

Korzystnie, całkowity czas trwania procesu przetwarzania odpadów podprocesowych ze spalarni odpadów poprzez syntezę zeolitów w procesie hydrotermalnej obróbki w środowisku alkalicznym wynosi do 24 godzin.

Korzystnie, proces przemycania produktów reakcji przetwarzania jest kontynuowany do momentu uzyskania stężenie jonów wodoru na poziomie pH 8÷10.

Korzystnie, produkt reakcji suszy się w temperaturze 100÷150°C przez 12÷24 godzin.

Zastosowanie rozwiązania według wynalazku pozwala na otrzymywanie różnych typów zeolitów: niskokrzemowych typu A, wysokokrzemowych typu Y, średniokrzemowych typu X w zależności od składu kompozycji odpadów kierowanych do procesu jak i od ilości wprowadzanego czynnika alkalicznego jak również parametrów poszczególnych etapów procesu,

Zastosowanie rozwiązania według wynalazku skutkuje przyspieszeniem technologicznych aspektów i skróceniem czasu trwania procesu zeolityzacji oraz w konsekwencji stosowania procesu zmniejszeniem ilości składowanych odpadów na składowiskach odpadów niebezpiecznych lub innych niż niebezpieczne. Podwyższenie ciśnienia w procesie wytwarzania zeolitów wpływa na skrócenie czasu ich wytwarzania w stosunku do stosowanych dotychczas metod. Wiąże się to również ze zmniejszeniem stosowanych dotychczas zakresów temperaturowych co korzystnie wpływa na ekonomiczny wymiar procesu.

Wytwarzanie zeolitów z odpadów poprocesowych termicznego spalania odpadów takich jak osady ściekowe oraz odpady komunalne jest możliwe przy wykorzystaniu procesów hydrotermalnych zachodzących w reaktorze ciśnieniowym.

Sterując składem surowca kierowanego do procesu i parametrami procesu możemy programować właściwości otrzymywanego produktu – zeolitu, zgodnie z jego przyszłym przeznaczeniem.

Wynalazek został przedstawiony w przykładach wykonania i zilustrowany na rysunkach, które przedstawiają postaci krystalograficzne zeolitów otrzymanych w przykładach wykonania:

Fig. 1 – zeolit niskokrzemowy typu A otrzymany, według wynalazku, z przekształcenia odpadów powstałych podczas termicznej utylizacji odpadów (kod odpadu 19 01 12 – żużle i popioły paleniskowe inne niż wymienione w 19 01 11),

Fig. 2 – zeolit wysokokrzemowy typu Y otrzymany, według wynalazku, z przekształcenia odpadów powstałych w procesie termicznej utylizacji (kod odpadu 19 01 11 – żużle i popioły paleniskowe zawierające substancje niebezpieczne),

Fig. 3 – zeolit niskokrzemowy typu A otrzymany, według wynalazku, z przekształcenia odpadów powstałych w procesie termicznej utylizacji (kod odpadu 19 01 14 – popioły lotne inne niż wymienione w 19 01 13).

Przykład 1

Do ciśnieniowego reaktora chemicznego wprowadzono odpad poprocesowy z termicznego przekształcania odpadów oznaczony jako 19 01 12 – żużle i popioły paleniskowe inne niż wymienione w 19 01 11. Zawartości składników tlenkowych odpadzie wynosiła: SiO_2 – 18,67% wagowych, Al_2O_3 – 10,27% wagowych. Odpad podprocesowy, przed wprowadzeniem do reaktora zmielono w celu uzyskania frakcji $\leq 0,2$ mm. Do odpadu dodano roztwór NaOH o stężeniu 2M w ilości 1000 ml roztworu na 250 g odpadu. Tak otrzymaną mieszaninę zamknięto w reaktorze chemicznym, w którym zwiększono ciśnienie do poziomu 0,5 MPa a następnie po upływie 10 minut rozpoczęto podgrzewanie do temperatury 140°C z prędkością 2°C/min. Czas wygrzewania w zadanej temperaturze wynosił 6 h a ciśnienie robocze wynosiło 1,1 MPa. Po wygrzewaniu chłodzono cały układ z prędkością 0,3°C/min. Całkowity czas procesu wynosił 24 h. Po tym czasie usunięto zużyty roztwór NaOH do odpowiedniego zbiornika. Otrzymane zeolity umieszczono w zbiorniku z wodą podgrzaną do temperatury 30°C i wykorzystując myjkę ultradźwiękową płukano je przez 30 minut. Po odlaniu cieczy popłucznej kontynuowano płukanie zeolitów wodą do momentu uzyskania pH odcieku poniżej 9. Następnie suszono przepłukane zeolity w temperaturze 100°C przez 12 h.

W wyniku przeprowadzonego procesu uzyskano zeolit niskokrzemowy typu A – Fig. 1.

Przykład 2

Do ciśnieniowego reaktora chemicznego wprowadzono odpad poprocesowy z termicznego przekształcania odpadów oznaczony jako 19 01 11* – żużle i popioły paleniskowe zawierające substancje niebezpieczne. Odpad zawierał składniki tlenkowe: SiO_2 – 38,02% wagowych, Al_2O_3 – 10,50% wagowych. Odpad podprocesowy, przed wprowadzeniem do reaktora został zmielony w celu uzyskania frakcji $\leq 0,2$ mm. Do odpadu dodano roztwór NaOH o stężeniu 2M w ilości 1000 ml roztworu na 250 g odpadu. Tak otrzymaną mieszaninę zamknięto w reaktorze chemicznym, w którym zwiększono ciśnienie do poziomu 0,5 MPa a następnie po upływie 5 minut rozpoczęto podgrzewanie do temperatury 140°C z prędkością 2°C/min jednocześnie podwyższając ciśnienie robocze w reaktorze. Czas wygrzewania w temperaturze reakcji wynosił 6 h a ciśnienie robocze wynosiło 1,1 MPa. Po wygrzewaniu chłodzono układ reakcyjny z prędkością 0,3°C/min. Całkowity czas procesu wynosił 24 h. Po tym czasie

usunięto zużyty roztwór NaOH do odpowiedniego zbiornika. Otrzymane zeolity umieszczono w zbiorniku z wodą destylowaną podgrzaną do temperatury 30°C i wykorzystując myjkę ultradźwiękową płukano je przez 30 minut. Po odlaniu cieczy popłucznej płukano zeolity wodą do momentu uzyskania pH odcieku poniżej 9. Następnie zeolity suszono w temperaturze 100°C przez 12 h.

W wyniku przeprowadzonego procesu uzyskano zeolit wysokokrzemowy typu Y – Fig. 2.

Przykład 3

Do ciśnieniowego reaktora chemicznego wprowadzono odpad poprocesowy ze spalania odpadów oznaczony jako 19 01 11* – żużle i popioły paleniskowe zawierające substancje niebezpieczne. Odpad zawierał składniki tlenkowe: SiO₂ – 36,61% wagowych, Al₂O₃ – 8,95% wagowych. Odpad podprocesowy przed wprowadzeniem do zbiornika został zmielony w celu uzyskania frakcji ≤ 0,2 mm. Do odpadu dodano roztwór NaOH o stężeniu 2M w ilości 1000 ml roztworu na 250 g odpadu. Tak otrzymaną mieszaninę zamknięto w reaktorze chemicznym, w którym zwiększono ciśnienie do poziomu 0,5 MPa a następnie po upływie 10 minut rozpoczęto podgrzewanie do temperatury 140°C z prędkością 2°C/min. W czasie podgrzewania zwiększano w reaktorze ciśnienie do ciśnienia roboczego. Czas wygrzewania w temperaturze reakcji wynosił 6 h a ciśnienie robocze wynosiło 1,1 MPa. Po wygrzewaniu chłodzono cały układ z prędkością 0,3°C/min. Całkowity czas procesu wyniósł 24 h. Po tym czasie usunięto zużyty roztwór NaOH do odpowiedniego zbiornika. Otrzymane zeolity umieszczono w zbiorniku z wodą podgrzaną do temperatury 30°C i wykorzystując myjkę ultradźwiękową płukano je przez 30 minut. Po odlaniu cieczy popłucznej, kontynuowano płukanie zeolitów wodą do momentu uzyskania pH odcieku poniżej 9. Następnie zeolity suszono w temperaturze 100°C przez 12 h.

W wyniku przeprowadzonego procesu uzyskano zeolit wysokokrzemowy typu Y.

Przykład 4

Do ciśnieniowego reaktora chemicznego wprowadzono odpad poprocesowy ze spalania odpadów oznaczony jako 19 01 14 – popioły lotne inne niż wymienione w 19 01 13 o zawartości składników tlenkowych: SiO₂ – 20,04% wag.; Al₂O₃ – 24,84% wag. Odpad podprocesowy przed wprowadzeniem do reaktora przesiano do frakcji ≤ 0,2 mm. Do odpadu dodano roztwór NaOH o stężeniu 2M w ilości 1000 ml roztworu na 250 g odpadu. Tak otrzymaną mieszaninę zamknięto w reaktorze chemicznym, w którym zwiększono ciśnienie do poziomu 0,5 MPa a następnie po upływie 5 minut rozpoczęto podgrzewanie mieszaniny reakcyjnej do temperatury 140°C z prędkością 2°C/min. W czasie podgrzewania mieszaniny reakcyjnej zwiększano również ciśnienie wewnątrz reaktora aż do ciśnienia roboczego, które wynosiło 1,2 MPa. Czas wygrzewania mieszaniny reakcyjnej w zadanej temperaturze wynosił 6 h. Po wygrzewaniu chłodzono cały układ z prędkością 0,3°C/min. Całkowity czas procesu wynosił 24 h. Po tym czasie usunięto zużyty roztwór NaOH do odpowiedniego zbiornika. Otrzymane zeolity umieszczono w zbiorniku z wodą podgrzaną do temperatury 30°C i wykorzystując myjkę ultradźwiękową płukano przez 30 minut. Po odlaniu cieczy popłucznej, kontynuowano płukanie zeolitów wodą do momentu uzyskania pH odcieku poniżej 8. Następnie zeolity suszono w temperaturze 110°C przez 12 h.

W wyniku przeprowadzonego procesu uzyskano zeolit niskokrzemowy typu A – Fig. 3.

Przykład 5

Do ciśnieniowego reaktora chemicznego wprowadzono odpad poprocesowy ze spalania odpadów oznaczony jako 19 01 07* – odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych. Odpad skierowany do przekształcania zawierał następujące ilości składników tlenkowych: SiO₂ – 2,47% wagowych, Al₂O₃ – 0,97% wag. Odpad poprocesowy przed wprowadzeniem do reaktora przesiano do frakcji ≤ 0,2 mm. Do odpadu dodano roztwór NaOH o stężeniu 2M w ilości 1000 ml roztworu na 250 g odpadu. Tak otrzymaną mieszaninę zamknięto w reaktorze chemicznym, w którym zwiększono ciśnienie do poziomu 0,8 MPa a następnie po upływie 5 minut rozpoczęto podgrzewanie do temperatury 140°C z prędkością 2°C/min. w czasie podgrzewania jednocześnie zwiększano ciśnienie w reaktorze do ciśnienia roboczego, które wynosiło 1,2 MPa. Czas wygrzewania w zadanej temperaturze i przy ciśnieniu roboczym wynosił 6 h. Po wygrzewaniu chłodzono cały układ z prędkością 0,3°C/min. Całkowity czas procesu wyniósł 24 h. Po tym czasie usunięto zużyty roztwór NaOH do odpowiedniego zbiornika. Otrzymane zeolity umieszczono w zbiorniku z wodą podgrzaną do temperatury 30°C i wykorzystując myjkę ultradźwiękową płukano je przez 30 minut. Po odlaniu cieczy popłucznej, kontynuowano płukanie zeolitów wodą do momentu uzyskania pH odcieku poniżej 10. W następnym etapie suszono zeolity w temperaturze 110°C przez 12 h.

W wyniku przeprowadzonego procesu uzyskano zeolit średniokrzemowy typu X.

Przykład 6

Do ciśnieniowego reaktora chemicznego wprowadzono odpad poprocesowy z termicznego przetwarzania odpadów oznaczony jako 19 01 13* – popioły lotne zawierające substancje niebezpieczne. W odpadzie skierowanym do przetwarzania zawartości składników tlenkowych wynosiła: SiO_2 – 10,13% wagowych, Al_2O_3 – 7,18% wagowych. Odpad poprocesowy przed wprowadzeniem do reaktora został zmielony w celu uzyskania frakcji $\leq 0,2$ mm. Do reaktora, w którym znajdował się odpad, dodano roztwór NaOH o stężeniu 2M w ilości takiej, że na 250 g odpadu wprowadzono 1000 ml roztworu NaOH. Tak otrzymaną mieszaninę zamknięto w reaktorze, w którym zwiększono ciśnienie do poziomu 0,5 MPa a następnie po upływie 5 minut rozpoczęto podgrzewanie do temperatury 140°C z prędkością $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Czas wygrzewania w zadanej temperaturze wynosił 6 h, a ciśnienie robocze w czasie wygrzewania wynosiło 1,1 MPa. Po wygrzewaniu chłodzono cały układ z prędkością $0,3^\circ\text{C}/\text{min}$. Całkowity czas procesu wynosił 24 h. Po tym czasie usunięto zużyty roztwór NaOH do odpowiedniego zbiornika. Otrzymane zeolity umieszczono w zbiorniku z wodą destylowaną podgrzaną do temperatury 30°C i wykorzystując myjkę ultradźwiękową płukano je przez 30 minut. Po odlaniu cieczy płukano zeolity wodą do momentu uzyskania pH odcieku poniżej 10. Następnie oczyszczone zeolity były suszone w temperaturze 100°C przez 12 h.

W wyniku przeprowadzonego procesu uzyskano zeolit niskokrzemowy typu A.

Dobierając skład surowcowy odpadów kierowanych do procesu i ilość czynnika alkalicznego oraz programując parametry procesu, zwłaszcza czas trwania procesu, jego temperaturę i ciśnienie możemy otrzymywać różne postaci zeolitów.

Przedstawione wyżej przykłady należy traktować jedynie jako szczegółowe przybliżenie wynalazku w niczym nieograniczające jego istoty ani zakresu ochrony.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przetwarzania odpadów podprocesowych ze spalarni odpadów poprzez syntezę zeolitów w procesie hydrotermalnej obróbki w środowisku alkalicznym, w którym odpady rozdrabnia się, komponuje mieszaninę surowca, kontaktuje surowiec z czynnikiem alkalicznym w środowisku podwyższonej temperatury, prowadząc proces obróbki hydrotermalnej, następnie układ reakcyjny chłodzi się i wydziela otrzymane zeolity, **znamienny tym**, że kompozycję odpadów pochodzących z termicznej utylizacji odpadów o wielkości frakcji poniżej 0,2 mm, w której zawartość SiO_2 wynosi od 10 do 40% wagowych, a zawartość Al_2O_3 wynosi od 5 do 25% wagowych, kontaktuje się z czynnikiem alkalicznym, korzystnie wodorotlenkiem metalu alkalicznego, w ilości od 1 do 8 moli, korzystnie od 1 do 5 moli, w reaktorze ciśnieniowym, przy czym stosunek ilości czynnika alkalicznego do ilości odpadów maksymalnie wynosi 2:1, po czym podnosi się ciśnienie wewnątrz reaktora od $0,1 \div 1,0$ MPa jednocześnie podnosząc temperaturę środowiska reakcji do temperatury nie wyższej niż 200°C , przy czym temperatura reakcji wzrasta z prędkością $2 \div 5^\circ\text{C}/\text{min}$, następnie utrzymuje się mieszaninę reakcyjną w tych warunkach przez okres czasu niezbędny do przereagowania, korzystnie czas obróbki hydrotermalnej wynosi od 1 do 12 godzin, przy jednoczesnym wzroście ciśnienia w środowisku reakcji od 1,0 do 2,0 MPa, następnie mieszaninę reakcyjną chłodzi się, usuwa nadmiar nieprzereagowanego czynnika alkalicznego, otrzymany produkt – zeolit płucze się wodą i suszy.
2. Sposób według zastr. 2, **znamienny tym**, że jako czynnik alkaliczny wykorzystuje się wodorotlenek sodu lub potasu.
3. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że stosunek ciecz : ciało stałe w układzie reakcyjnym wynosi $1 \div 2$ części wagowych roztworu alkalicznego na 1 część wagową odpadu skierowanego do przetwarzania i jest uzależniony od składu kompozycji odpadów.
4. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że do przetwarzania kieruje się odpady o ziarnistości mniejszej lub równej 0,2 mm.
5. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że jako produkt końcowy otrzymuje się zeolity: niskokrzemowe typu A, wysokokrzemowe typu Y, średniokrzemowe typu X, których budowa i skład uzależniony jest od składu kompozycji odpadów i ilości wprowadzanego czynnika alkalicznego.
6. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że korzystnie czas obróbki hydrotermalnej wynosi od 1 do 12 godzin a temperatura reakcji wynosi od $100 \div 200^\circ\text{C}$.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że korzystnie proces hydrotermalnej obróbki jest inicjowany termicznie.
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszanina reakcyjna jest ochładzana z prędkością $0,1 \div 0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że całkowity czas trwania procesu przetwarzania odpadów podprocesowych ze spalarni odpadów poprzez syntezę zeolitów w procesie hydrotermalnej obróbki w środowisku alkalicznym wynosi do 24 godzin.
10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces przemywania produktów reakcji przetwarzania jest kontynuowany do momentu uzyskania stężenie jonów wodoru na poziomie $\text{pH } 8 \div 10$.
11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że produkt reakcji suszy się w temperaturze $100 \div 150^{\circ}\text{C}$ przez $12 \div 24$ godzin.

Rysunki

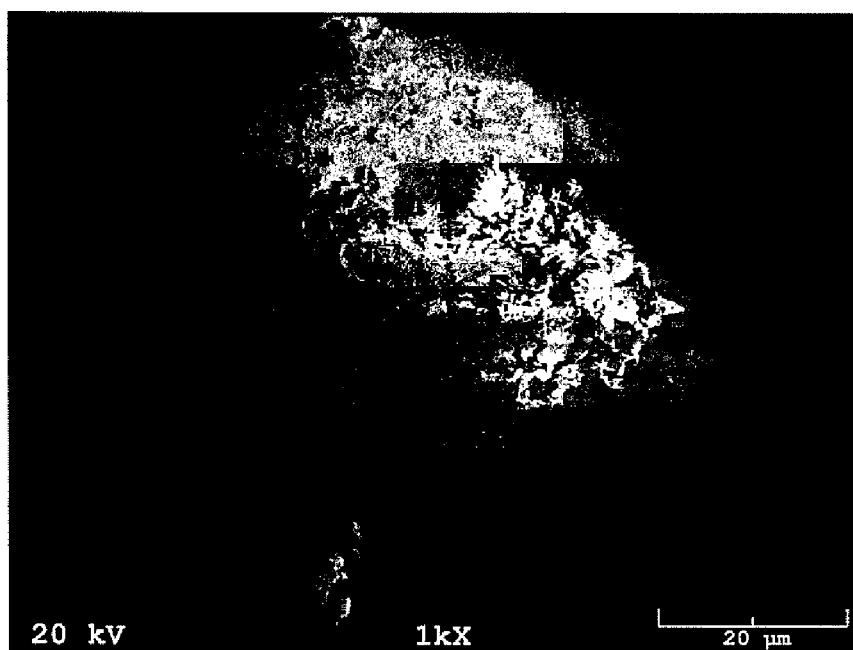


Fig.1

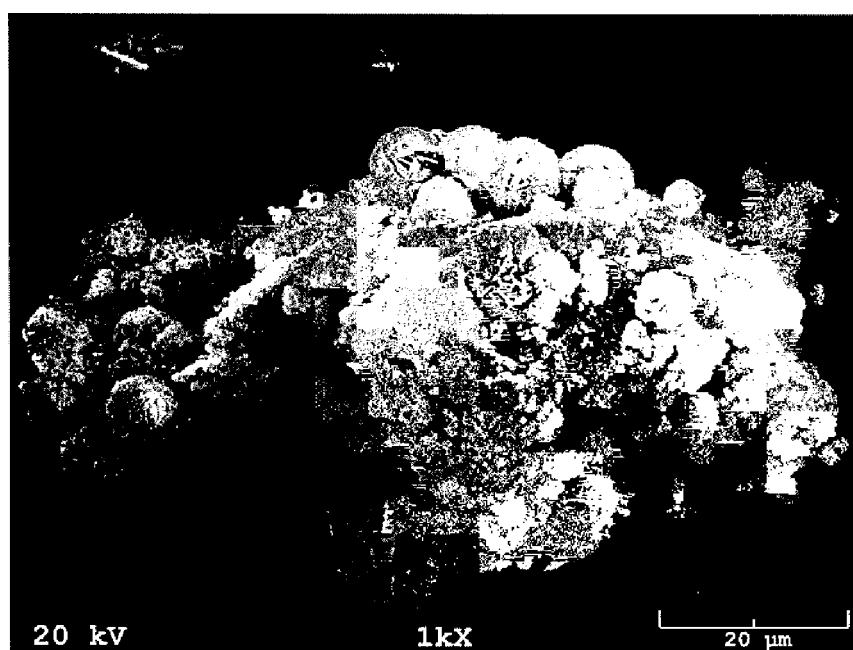


Fig.2

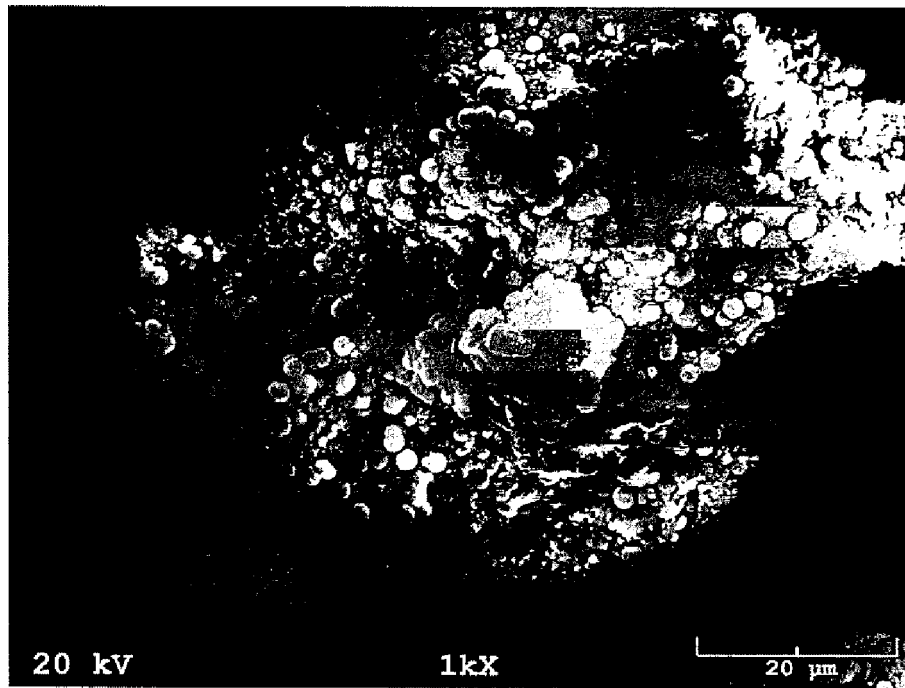


Fig.3