

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235346**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **419216**

(22) Data zgłoszenia: **21.10.2016**

(51) Int. Cl.
B09B 3/00 (2006.01)
C01B 39/02 (2006.01)
A62D 3/30 (2007.01)
A62D 101/08 (2007.01)

(54)

Sposób przetwarzania odpadów wtórnych ze spalarni

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

17.07.2017 BUP 15/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

29.06.2020 WUP 08/20

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

MICHAŁ ŁACH, Kraków, PL
JANUSZ MIKUŁA, Kraków, PL
ANNA MOKRZYCKA, Nowy Sącz, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Lilianna Krawczyk

PL 235346 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób przetwarzania odpadów wtórnych ze spalarni, odpadów komunalnych, osadów ściekowych, spalarni odpadów przemysłowych i niebezpiecznych, poprzez stabilizację kompozycji odpadów kompleksową obróbką hydrotermalną w środowisku alkalicznym w wieloetapowym procesie przetwarzania odpadów.

Podstawowym celem działania w gospodarce odpadami, a w szczególności odpadami niebezpiecznymi powinno być zmniejszenie ich ilości przez wprowadzanie technologii bezodpadowych lub generujących minimalne ilości odpadów. Jednakże nie zawsze jest to możliwe, dlatego niezbędne jest poszukiwanie możliwości przetwarzania tych odpadów w sposób jak najbardziej efektywny.

Procesy unieszkodliwiania odpadów powinny być zgodne z najlepszymi praktykami technologicznymi oraz przepisami prawa, przy zachowaniu jednoczesnej efektywności ekonomicznej.

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, chociaż nie jest to normą.

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.

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 często różne odpady komunalne, odpady medyczne, odpady organiczne np. pochodzenia zwierzęcego, komunalne osady ściekowe. 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 stanu techniki znane są metody unieszkodliwiania lub przetwarzania odpadów powstałych w procesie termicznego przetwarzania, które to metody można podzielić na metody polegające na wiązaniu odpadów przy wykorzystaniu spoiw hydraulicznych, lub na przetwarzaniu odpadów do postaci bardziej bezpiecznej, a następnie wytwarzaniu z nich produktów użytecznych.

Z polskiego opisu patentowego PL 175280 pt.: „Sposób utylizacji odpadów zawierających chemiczne związki metali” znany jest sposób utylizacji różnorodnego rodzaju odpadów zwłaszcza odpadów komunalnych, który charakteryzuje się tym, że 1,0 część masową odpadu w postaci żużli i/lub popiołów, i/lub pyłów, przeliczoną na zawartość związków metali miesza się do uzyskania jednorodnej mieszanki z osadową skałą krzemionkową w ilości od 0,25 do 12,5 części masowych, wodnym roztworem surowca alkalicznego w ilości od 0,0 do 1,5 części masowych w przeliczeniu na suchy R_2O , surowcem ilastym w ilości do 5,0 części masowych oraz składnikiem organicznym w ilości do 3,2 części masowych, a następnie sporządzoną masę zbryla się, korzystnie granuluje do uziarnienia od 4 do 12 mm, granule korzystnie sezonuje przez czas do 12 godzin i/lub podsusza, po czym wypala i pozostawia do swobodnego schłodzenia lub korzystnie przedmucha gazem o temperaturze stopniowo malejącej od 1000 K i w czasie od 30 do 200 minut.

Również z europejskiego opisu patentowego nr EP 0 427 899 znany jest sposób i urządzenie do utylizacji materiałów odpadowych z wykorzystaniem mineralizacji chemicznej, polegający na usunięciu z odpadów kawałków metali ferrytowych, sortowaniu, a następnie wstępnym rozdrobnieniu materiałów odpadowych, nawilżeniu wsadu do wartości od 20% do 40% wilgotności względnej, wprowadzeniu do niego: wapna palonego, węgla wapnia o zawartości od 30% do 40%, i sody kaustycznej, najkorzystniej w podwyższonej temperaturze, i pod obniżonym ciśnieniem.

Znane są, ze stanu techniki, metody pozwalające uzyskać z popiołów lotnych kompozyty geopolimerowe w procesie, w którym rozdrobniony materiał puculanowy miesza się z wodnym roztworem krzemianu metalu alkalicznego z dodatkiem silnej zasady.

Znane są ze stanu techniki rozwiązania polegające na wytwarzaniu zeolitów różnego typu z popiołów lotnych.

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°C na okres co najmniej 10 dni.

Z polskiego opisu patentowego PL 195545 znany jest sposób otrzymywania zeolitów z popiołów lotnych, zwłaszcza pochodzących ze spalania paliw węglowych w kotłach fluidalnych i pyłowych, polegający na alkalicznej hydrotermalnej aktywacji, charakteryzujący się tym, że do popiołu lotnego zawierającego w swym składzie chemicznym od 28–45% wag. SiO_2 i od 25–37% wag. Al_2O_3 dodaje się NaOH w stanie stałym w stosunku wagowym od 1 do 2 części wagowych NaOH na 1 część wagową popiołu lotnego i ewentualnie czynniki modyfikujące w ilości 0–50% wag., 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 przemycza się wodą destylowaną i suszy się go w temperaturze 100–200°C przez 12–24 h.

Z danych literaturowych wiadomo, że mineralne dodatki, takie jak metakaolinit, mogą być stosowane jako częściowy zamiennik cementu, szczególnie w zaprawach i betonach narażonych na agresywne działanie środowiska. Badania świadczą o tym, że metakaolinit może być efektywnym dodatkiem poprawiającym mikrostrukturę, a tym samym trwałość betonu. (Budownictwo i Inżynieria Środowiska rocznik 2015 Vol. 6, no. 2 Autor: Dorota Małaszkiwicz „Metakaolinit jako puculanowy dodatek do betonu – przegląd stanu wiedzy”).

Znane ze stanu techniki sposoby utylizacji odpadów uzyskanych w procesach termicznej utylizacji zwykle przetwarzają te odpady nie likwidując ich całkowicie. Istotą tych rozwiązań jest przebieg konkretnych etapów utylizacji odpadów lub wykorzystanie kompozycji umożliwiającej proces unieszkodliwiania, nie zaś proces ich kompleksowego unieszkodliwiania, obejmujący problem likwidacji odpadów powstałych w wyniku termicznej utylizacji odpadów niebezpiecznych.

Nieoczekiwanie okazało się, że możliwe jest prowadzenie procesu przetwarzania odpadów poprocesowych ze spalarni odpadów, w którym odpady do procesu komponuje się z różnych odpadów, wstępnie rozdrabnia, poddaje procesowi stabilizacji a następnie zestalania, w którym proces stabilizacji odpadów prowadzony jest poprzez obróbkę hydro termalną w środowisku alkalicznym, przy czym proces stabilizacji prowadzony jest bez konieczności wprowadzania czynników modyfikujących poprzez właściwe skomponowanie mieszaniny odpadów kierowanych do procesu.

Celem wynalazku jest sposób kompleksowego przetwarzania odpadów wtórnych ze spalarni, który nie wymaga stosowania substancji modyfikujących w procesie stabilizacji odpadów, a jednocześnie jest atrakcyjny ekonomicznie, pozwala uzyskiwać produkty bezpieczne ekologicznie i pozwala na ograniczanie ilości produkowanych odpadów w tym odpadów uznanych za niebezpieczne.

Sposób przetwarzania odpadów wtórnych ze spalarni, takich jak popioły lotne, żużle, mieszaniny popiołowo-żużlowe, w tym odpadów niebezpiecznych, według wynalazku polega na tym, że kompozycję odpadów wtórnych wstępnie rozdrobnionych, pochodzących z termicznej utylizacji odpadów, w tym odpadów niebezpiecznych, w której stosunek wagowy zawartości tlenku krzemu do tlenku aluminium wynosi od 10:1 do 1:10, korzystnie 4:1, miesza się z czynnikiem alkalicznym – wodorotlenkiem metalu alkalicznego w ilości od 4 do 14 moli, w reaktorze z mieszadłem, do którego również wprowadza się wodę w takiej ilości, iż stosunek ciecz ciało stałe w układzie reakcyjnym wynosi 1:1 do 10:1, intensywnie miesza, korzystnie termicznie inicjuje rozpoczęcie reakcji hydrotermalnej obróbki, a następnie prowadzi ten proces w temperaturze nie wyższej niż 80°C przez okres od 1–4 godzin, a w czasie jego trwania, w sposób ciągły, wyprowadza gazowe produkty reakcji i nadmiar energii, następnie produkty reakcji chemicznej zawierające zeolity kieruje się do układu przemycania, gdzie wydziela się rozpuszczalne chlorki i siarczany, a także metale ciężkie, następnie uzyskany i przemycany produkt odsacza się i kieruje do ostatecznego przerobu w procesie geopolimeryzacji lub zestalania przy wykorzystaniu substancji puculanowych, odsącz kieruje się do zagęszczania i dalszej obróbki, w wyniku której wydziela się z niego NaCl, i/lub gips, przy czym energia otrzymana poprzez odbiór ciepła z układu reakcyjnego oraz

uzyskana ze spalania gazowych produktów reakcji chemicznej wykorzystywana jest do procesu odparowania – zagęszczenia NaCl lub też do procesów geopolimeryzacji.

Korzystnie, do przetwarzania kieruje się popioły o ziarnistości poniżej 2 mm, korzystnie poniżej 0,8 mm.

Korzystnie, jako czynnik alkaliczny stosuje się wodorotlenek sodu lub potasu w ilości, korzystnie od 6 do 14 moli.

Korzystnie, stosunek ciecz/ciało stałe w układzie reakcyjnym wynosi 1:1 do 10:1 i jest uzależniony od składu kompozycji odpadów.

Korzystnie, czas obróbki hydrotermalnej wynosi do 34% czasu trwania procesu przetwarzania.

Korzystnie, jako produkty gazowe powstają gazy palne, korzystnie wodór.

Korzystnie, jako produkty gazowe powstają gazy palne – węglowodory, korzystnie metan.

Korzystnie, czas trwania całego procesu przetwarzania wynosi nie dłużej niż 12 h, a jego temperatura nie przekracza 80°C.

Korzystnie, jako produkt końcowy procesu obróbki hydrotermalnej otrzymuje się zeolity, których budowa i skład uzależniony jest od składu kompozycji odpadów i ilości wprowadzanego czynnika alkalicznego.

Wydzielony w sposób według wynalazku NaCl i gips mogą zawierać znaczne ilości metali ciężkich i innych substancji niebezpiecznych, dlatego też przed skierowaniem ich do gospodarczego wykorzystania konieczne jest dokładne ich przebadanie.

Odpady podprocesowe ze spalarni odpadów komunalnych, przemysłowych i niebezpiecznych, jako kompozycja, zostają zasypane do zbiornika – reaktora do którego podawana jest ciecz – wodny roztwór wodorotlenku metalu alkalicznego (sodu lub potasu) o stężeniu molowym od 4 do 14 moli. Stosunek ciecz/ciało stałe, wagowo waha się w granicach 1:1 do 10:1 w zależności od rodzaju – składu kompozycji odpadu. Zalane odpady są intensywnie mieszane w zbiorniku. Do przyspieszenia inicjacji reakcji możliwe jest podgrzewanie zbiornika – termiczne inicjowanie procesu obróbki hydrotermalnej. W wyniku zachodzących reakcji chemicznych wydzielają się substancje gazowe. Przykładowe zestawienie ilości i rodzajów wydzielających się gazów dla wybranych rodzajów odpadów ze spalarni i parametrów procesu aktywacji przedstawione są w tabeli.

T a b e l a

Rodzaj odpadu, parametry procesu	Ilość wydzielanego gazu [%]				
	Wodór	Azot	Tlen	Ditlenek węgla	Metan
190112, 4M NaOH	23,73	56,52	14,43	0,07	0,02
190111, 4M NaOH	2,7	75,6	14,5	0,02	0,0018
190112, 6M NaOH	27,45	50,86	13,57	0,02	0,01
100320, 6M NaOH	26,29	54,14	13,97	0,08	0,013

Wyjaśnienie użytych w tabeli kodów.

Kod odpadu 190111: Żużle i popioły paleniskowe zawierające substancje niebezpieczne

Kod odpadu 190112: Żużle i popioły paleniskowe inne niż wymienione w 190111

Kod odpadu 100320: Pyły z gazów odlotowych inne niż wymienione w 100319

Gazy palne takie jak wodór, palne węglowodory, po przejściu przez osuszacz kierowane są do generatora energii elektrycznej, a energia wytworzona dzięki nim wykorzystywana jest następnie do

ogrzewania komór do produkcji materiałów budowlanych i kruszyw, komór dojrzewania betonu. Ciepło wydzielające się w wyniku reakcji chemicznych w zbiorniku jest odbierane z płaszcza zbiornika poprzez wymiennik ciepła i wykorzystywane do procesu odparowania cieczy po przepłukaniu odpadów zawierających znaczne ilości rozpuszczalnych w wodzie chlorków. Przereagowane popioły i żużle jako masa poreakcyjna kierowane są ze zbiornika – reaktora do systemu odsączania. Odsączony materiał poddawany jest dalszej obróbce w procesach geopolimeryzacji lub stabilizacji, przy wykorzystaniu konwencjonalnych betonów na bazie cementu portlandzkiego. Przereagowane i odsączone odpady poreakcyjne (popioły i żużle) pozbawione są znacznej części substancji wymywanych itp. i stanowią materiał do dalszej obróbki. Ciecz powstała po odsączeniu zawiera wymywane z popiołów i żużli metale ciężkie i inne substancje i pierwiastki niebezpieczne. Jest ona kierowana do systemu odparowania, a wyodrębnione pozostałości, których ilość wynosi poniżej 0,1–3% w stosunku do masy początkowej przetworzonych popiołów i żużli, przeznacza się do dalszych procesów immobilizacji lub składowania na składowiskach.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest kompleksowość sposobu unieszkodliwiania odpadów, charakteryzująca się nietypowym powiązaniem poszczególnych etapów, z wykorzystaniem w procesie przetwarzania nieoczywistych rozwiązań – stabilizacja odpadów w procesie obróbki hydrotermalnej, jak i potencjału ubocznych procesów zachodzących przy przetwarzaniu.

Zastosowanie procesu geopolimeryzacji w unieszkodliwianiu odpadów niebezpiecznych daje szansę na wykorzystanie procesów unieszkodliwiania, które byłyby zgodne z najlepszymi praktykami technologicznymi oraz przepisami prawa, przy jednoczesnym zachowaniu efektywności ekologicznej. W wielu przypadkach stanowi on najlepsze i najtańsze rozwiązanie długofalowe w gospodarce odpadami. Posiada liczne zalety, w porównaniu z alternatywnymi technologiami i wypełnia lukę rynkową w tym zakresie. Dodatkowo uzyskany materiał daje możliwości praktycznego zastosowania np. w budownictwie. Wysoka odporność na warunki środowiskowe pozwala na wykorzystanie go np. w zabezpieczeniu składowisk odpadów, gdzie może stanowić warstwę nieprzepuszczalną dla kontaktu odpadów ze środowiskiem. Jednak by procesy geopolimeryzacji mogły skutecznie przebiegać niezbędne jest właściwe przygotowanie materiału, który ma być poddany temu procesowi a, ten problem rozwiązuje zastosowanie procesu obróbki hydrotermalnej do przygotowania materiału przeznaczonego do geopolimeryzacji.

Wynalazek objaśniono w przykładach wykonania.

Przykład 1

Do procesu skierowano mieszaninę skomponowaną z następujących odpadów:

- odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych – 100% wagowych (kod odpadu 190107).

Zawartości tlenków w mieszaninie skierowanej do reakcji przedstawiono w tabeli:

Składnik	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Cl	SO ₃	Inne
Zawartość [% wag.]	2,47	0,97	0,39	6,77	2,99	43,62	0,54	18,55	5,80	17,9

Odpad w stanie dostawy zalano wcześniej sporządzonym roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 6 M w ilości takiej, że stosunek objętościowy roztworu do materiału sypkiego wyniósł 4:1. Masę reakcyjną mieszano intensywnie w mieszalniku – reaktorze przez okres 1 godziny. Przy czym przez okres 15 min reaktor był podgrzewany do temperatury 40°C, a przez pozostały okres trwania reakcji z układu reakcyjnego odbierano ciepło w takiej ilości by temperatura reakcji nie była wyższa niż 80°C.

Odpad kierowany do procesu posiadał ziarnistość od 0,0001 do 0,8 mm, przy czym frakcja o ziarnistości poniżej 0,056 mm stanowiła 72% masy odpadu, a frakcja o ziarnistości 0,056–0,8 mm stanowiła pozostałą część masy odpadu.

W trakcie reakcji nastąpiło wypłukanie z masy reakcyjnej chlorków i siarczanów, których odpad skierowany do przetwarzania zawierał ponad 18%. Po 1 godzinie prowadzenia obróbki hydrotermalnej w roztworze NaOH, odpad został odsączony, a otrzymany roztwór popłuczny skierowano do zagęszczenia (odparowania). Z roztworu popłuczego, w procesie krystalizacji otrzymano krystaliczny NaCl.

Produkt ten może być gospodarczo wykorzystany po uprzednim upewnieniu się i przebadaniu go, czy jest bezpieczny dla środowiska.

Masa poreakcyjna zawiera zeolity z grupy sodalitu, faujazytu, oraz zeolity NaPl, X i Y. Przesączona masa poreakcyjna zawierająca otrzymane zeolity – kierowana jest do procesu stabilizacji poprzez geopolimeryzację przy wykorzystaniu metakaolinu. Dzięki zastosowaniu sposobu według wynalazku proces geopolimeryzacji prowadzi do skutecznej immobilizacji metali ciężkich i innych substancji niebezpiecznych. Geopolimery na bazie metakaolinu wytwarza się według znanych ze stanu techniki receptur. Procentowy udział odpadów w masie geopolimeru wynosi 70%.

Produkt otrzymany po procesie geopolimeryzacji charakteryzuje się następującymi wartościami wymywalności:

70% odpadu i 30% metakaolinu	
	Wartości wymywania w mg/kg
Ołów	<1
Cynk	<1
Miedź	<1
Nikiel	<1
Chrom	<1
Kadm	<1
Bar	<0.5
Molibden	<0.5
Selen	<0.5
Antymon	1,47
Arsen	<0.5
Chlorki	2 460
Siarczany	617
Fluorki	18.6
TDS (Stałe związki rozpuszczone)	21 200
DOC (Rozpuszczony węgiel organiczny)	<300
Chrom 6 ⁺	<0.5
pH	12.0
Przewodność elektryczna właściwa (mS/cm)	5.31
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	5.7

Otrzymany produkt może znaleźć zastosowanie jako materiał na podsypki, kruszywa i tym podobne. Charakteryzuje się on wytrzymałością na ściskanie na poziomie 5,7 MPa.

Przykład 2

Do procesu skierowano mieszaninę skomponowaną z następujących odpadów:

- popioły lotne zawierające substancje niebezpieczne – 50% wagowych (kod odpadu 190113),
- odpady pochodzące ze spalarni odpadów komunalnych – 50% wagowych (kod odpadu 190107).

Zawartości tlenków w mieszaninie skierowanej do reakcji przedstawiono w tabeli:

Składnik	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Cl	SO ₃	Inne
Zawartość [% wag.]	10,13	7,18	1,01	5,40	2,20	41,58	1,81	6,85	13,98	10,13

Odpad w stanie dostawy zalano wcześniej sporządzonym roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 10 M w ilości takiej, że stosunek objętościowy roztworu do materiału sypkiego wyniósł 3:1. Masę reakcyjną mieszano intensywnie w mieszalniku – reaktorze przez okres 1 godziny. Przy czym przez okres 15 min reaktor był podgrzewany do temperatury 60°C, a przez pozostały okres trwania reakcji z układu reakcyjnego odbierano ciepło w takiej ilości by temperatura reakcji nie była wyższa niż 80°C.

W wyniku reakcji zachodzących podczas hydrotermalnej obróbki, w układzie reakcyjnym wydzielają się gazy w ilości 17–18 l/kg odpadu, które w sposób ciągły wyprowadzane są z układu reakcyjnego. Gazy kierowane do układu oczyszczającego, a następnie do spalania i generatora energii elektrycznej.

Mieszaninę gazową poza tlenem, azotem i ditlenkiem węgla stanowią gazy palne powstałe w procesie hydrotermalnej obróbki mieszaniny odpadów, tj. wodór w ilości 26,3% mol/mol i metan w ilości 0,013% mol/mol.

Odpad kierowany do procesu posiadał ziarnistość od 0,0001 do 0,8 mm, przy czym frakcja o ziarnistości poniżej 0,056 mm stanowiła 26% masy odpadu, a frakcja o ziarnistości 0,056–0,8 mm stanowiła pozostałą część masy odpadu.

W trakcie reakcji nastąpiło wypłukanie z masy reakcyjnej chlorków, których odpad skierowany do przetwarzania zawierał ponad 6%. Po 1 godzinie prowadzenia obróbki hydrotermalnej w roztworze NaOH, odpad został odsączony, a otrzymany roztwór popłuczny skierowano do zagęszczenia (odparowania). Z roztworu popłucznego w procesie krystalizacji otrzymano krystaliczny NaCl. Produkt ten może być gospodarczo wykorzystany.

Masa poreakcyjna zawiera zeolity z grupy sodalitu, faujazytu oraz zeolity NaPI, X i Y. Przesączona masa poreakcyjna zawierająca otrzymane zeolity kierowana jest do procesu stabilizacji poprzez geopolimeryzację na bazie metakaolinu. Dzięki zastosowaniu sposobu według wynalazku proces geopolimeryzacji prowadzi do skutecznej immobilizacji metali ciężkich i innych substancji niebezpiecznych. Geopolimery na bazie metakaolinu wytwarza się według znanych ze stanu techniki receptur. Procentowy udział odpadów w masie geopolimeru wynosi 90%.

Produkt otrzymany po procesie geopolimeryzacji charakteryzuje się następującymi wartościami wymywalności:

90% odpad + 10% metakaolin	
	Wartości wymywania w mg/kg
Ołów	<1
Cynk	<1
Miedź	<1
Nikiel	<1
Chrom	4.86
Kadm	<1
Bar	<0.5
Molibden	0.54
Selen	<0.5
Antymon	<0.5
Arsen	<0.5
Chlorki	5400
Siarczany	17070
Fluorki	62
TDS (Stale związki rozpuszczone)	50 440
DOC (Rozpuszczony węgiel organiczny)	615
Chrom 6 ⁺	5.89
pH	12.1
Przewodność elektryczna właściwa (mS/cm)	9,62
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	14.4

Otrzymany produkt może znaleźć zastosowanie jako materiał na podsypki, kruszywa. Charakteryzuje się on wytrzymałością na ściskanie na poziomie 14,4 MPa.

Przykład 3

Do procesu skierowano mieszaninę skomponowaną z następujących odpadów:

- odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych i ze spalarni odpadów komunalnych – 50% (kod odpadu 190112),
- popioły lotne zawierające substancje niebezpieczne – 50% wagowych (kod odpadu 190114).

Odpad w stanie dostawy (o składzie chemicznym według przykładu 1 i 2) zalano wcześniej sporządzonym roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 14M w ilości takiej, że stosunek objętościowy roztworu do materiału sypkiego wyniósł 5:1. Masę reakcyjną mieszano intensywnie w mieszalniku – reaktorze przez okres 0,5 godziny. Temperatura reakcji utrzymywana była na poziomie 50–70°C.

W wyniku reakcji zachodzących podczas hydrotermalnej obróbki, w układzie reakcyjnym wydzielają się gazy w ilości 20–24 l/kg mieszaniny odpadu, które w sposób ciągły wyprowadzane są z układu reakcyjnego. Mieszaninę gazową, poza tlenem, azotem i ditlenkiem węgla, stanowią gazy palne powstałe w procesie hydrotermalnej obróbki mieszaniny odpadów: wodór w ilości 26,3% mol/mol i metan w ilości 0,013% mol/mol.

Masa poreakcyjna zawiera zeolity z grupy sodalitu, faujazytu oraz zeolity NaPl, Xi Y.

Przesączona masa poreakcyjna zawierająca otrzymane zeolity – kierowana jest do procesu stabilizacji poprzez geopolimeryzację przy wykorzystaniu metakaolinu. Dzięki zastosowaniu sposobu według wynalazku proces geopolimeryzacji prowadzi do skutecznej immobilizacji metali ciężkich i innych substancji niebezpiecznych. Geopolimery na bazie – metakaolinu wytwarza się według znanych ze stanu techniki receptur. Procentowy udział odpadów w masie geopolimeru wynosi 70%.

Bardzo korzystną cechą wynalazku jest powstawanie zeolitów z popiołów i żużli poddawanych alkalicznej aktywacji.

Sterując składem surowca kierowanego do procesu jak również parametrami procesu, można programować właściwości otrzymywanego produktu, zgodnie z jego przeznaczeniem.

Otrzymany materiał charakteryzuje się wytrzymałością na ściskanie na poziomie 21,8 MPa.

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

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przetwarzania odpadów wtórnych ze spalarni, takich jak popioły lotne, żużle, mieszanina popiołowo-żużlowe, w procesie geopolimeryzacji lub zestalania, **znamienny tym**, że kompozycję odpadów wtórnych wstępnie rozdrobnionych, pochodzących z termicznej utylizacji odpadów, w tym odpadów niebezpiecznych, w której stosunek wagowy zawartości tlenku krzemu do tlenku aluminium wynosi od 10:1 do 1:10, korzystnie 4:1, miesza się z czynnikiem alkalicznym – wodorotlenkiem metalu alkalicznego w ilości od 4 do 14 moli, w reaktorze z mieszadłem, do którego również wprowadza się wodę w takiej ilości iż stosunek ciecz ciało stałe w układzie reakcyjnym wynosi 1:1 do 10:1, intensywnie miesza, korzystnie termicznie inicjuje rozpoczęcie reakcji hydrotermalnej obróbki, a następnie prowadzi ten proces w temperaturze nie wyższej niż 80°C przez okres od 1–4 godzin, a w czasie jego trwania, w sposób ciągły, wyprowadza gazowe produkty reakcji i nadmiar energii, następnie produkty reakcji chemicznej zawierające zeolity kieruje się do układu przemylwania, gdzie wydziela się rozpuszczalne chlorki i siarczany, a także metale ciężkie, następnie uzyskany i przemyty produkt odsącza się i kieruje do ostatecznego przerobu w procesie geopolimeryzacji lub zestalania przy wykorzystaniu substancji puculanowych, odsącz kieruje się do zagęszczania i dalszej obróbki, w wyniku której wydziela się z niego NaCl, i/lub gips, przy czym energia otrzymana poprzez odbiór ciepła z układu reakcyjnego oraz uzyskana ze spalania gazowych produktów reakcji chemicznej wykorzystywana jest do procesu odparowania – zagęszczenia NaCl lub też do procesów geopolimeryzacji.
2. Sposób przetwarzania według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do przetwarzania kieruje się popioły o ziarnistości poniżej 2 mm, korzystnie poniżej 0,8 mm.
3. Sposób przetwarzania według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako czynnik alkaliczny stosuje się wodorotlenek sodu lub potasu w ilości, korzystnie od 6 do 14 moli.
4. Sposób przetwarzania według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek ciecz ciało stałe w układzie reakcyjnym wynosi 1:1 do 10:1 i jest uzależniony od składu kompozycji odpadów.
5. Sposób przetwarzania według zastrz. 1, **znamienny tym**, że czas obróbki hydrotermalnej wynosi do 34% czasu trwania procesu przetwarzania.
6. Sposób przetwarzania według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako produkty gazowe powstają gazy palne, korzystnie wodór.

7. Sposób przetwarzania według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako produkty gazowe powstają gazy palne – węglowodory, korzystnie metan.
8. Sposób przetwarzania według zastrz. 1, **znamienny tym**, że czas trwania całego procesu przetwarzania wynosi nie dłużej niż 12 h, a jego temperatura nie przekracza 80°C.
9. Sposób przetwarzania według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako produkt końcowy procesu obróbki hydrotermalnej otrzymuje się zeolity, których budowa i skład uzależniony jest od składu kompozycji odpadów i ilości wprowadzanego czynnika alkalicznego.