



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: 310762

(22) Data zgłoszenia: 02.10.1995

(51) IntCl⁶:
B09B 3/00
C04B 18/00

(54)

Sposób wiązania metali ciężkich z odpadów przemysłowych

(43)

Zgłoszenie ogłoszono:

14.04.1997 BUP 08/97

(45)

O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.11.1999 WUP 11/99

(73)

Uprawniony z patentu:

Akademia Górniczo-Hutnicza
im.Stanisława Staszica, Kraków, PL

(72)

Twórcy wynalazku:

Jan Małolepszy, Kraków, PL
Jan Deja, Kraków, PL
Witold Brylicki, Kraków, PL
Andrzej Bobrowski, Kraków, PL
Leszek Nowak, Skawina, PL
Andrzej Szewczyk, Kraków, PL
Bartosz Kopia, Kraków, PL

(74)

Pełnomocnik:

Kopta Barbara, Akademia Górniczo-Hutni-
cza im.Stanisława Staszica

(57)

1. Sposób wiązania metali ciężkich z odpadów przemysłowych, polegający na związaniu metali przy użyciu granulowanego żużla wielkopiecowego, **znamienny tym**, że odpady przemysłowe w ilości od 10 do 50% wagowych miesza się z granulowanym żużlem wielkopiecowym w ilości od 50 do 90% lub mieszaniną granulowanego żużla wielkopiecowego i popiołu lotnego, w ilości do 50% wagowych, spoiwo dodatkowo aktywuje się Na_2CO_3 , NaOH lub szkłem wodnym w ilości do 10% wagowych, po czym mieszaninę granuluje się i poddaje się procesowi naparzania lub autoklawizacji.

Sposób wiązania metali ciężkich z odpadów przemysłowych

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wiązania metali ciężkich z odpadów przemysłowych, polegający na związaniu metali przy użyciu granulowanego żużla wielkopiecowego, **znamienny tym**, że odpady przemysłowe w ilości od 10 do 50% wagowych miesza się z granulowanym żużlem wielkopiecowym w ilości od 50 do 90% lub mieszaniną granulowanego żużla wielkopiecowego i popiołu lotnego, w ilości do 50% wagowych, spoiwo dodatkowo aktywuje się Na_2CO_3 , NaOH lub szkłem wodnym w ilości do 10% wagowych, po czym mieszaninę granuluje się i poddaje się procesowi naparzania lub autoklawizacji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że granulat poddaje się procesowi naparzania w temperaturze do 373 K.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że granulat poddaje się procesowi autoklawizacji w temperaturze od 373 do 473 K.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób wiązania metali ciężkich z odpadów przemysłowych.

Do takich odpadów przemysłowych zaliczyć można błoto pochromowe powstające przy produkcji dwuchromianu sodowego, szlamy pogalwaniczne, odpady górnicze powstające przy wydobyciu rud ołowiu, cynku i in. Odpady te zawierają takie metale ciężkie jak Cr^{6+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} i inne.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 163 712 sposób wiązania odpadów galwanicznych pochodzących z procesów oksydowania, polega na tym, że przygotowuje się w znany sposób mieszaninę mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego z kruszywem w odpowiednio dobranym stosunku, dodając do niej od 0,8 do 5,0% wagowych odpadów galwanicznych oraz uzupełniając wodą do żądanej konsystencji. Z otrzymanej zaprawy lub mieszanki betonowej wykonuje się w znany sposób elementy budowlane.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 163 945 sposób unieszkodliwiania odpadów skażonych rtęcią polega na tym, że odpady zawierające rtęć metaliczną, zwłaszcza stłuczkę szklaną z lamp rtęciowych, rozdrabnia się, miesza się je z siarką lub z rudą siarkową mieloną z 3-5 krotnym nadmiarem wagowym w porównaniu z siarką elementarną lub z kekiem mielonym, lub rozpuszczonym w wodzie chlorkiem żelazowym w ilości 0,1-5 wagowych w stosunku do masy odpadów i tak przygotowaną mieszaninę składników wprowadza się do zaprawy cementowej dla unieruchomienia ich w elementach betonowych.

Inny znany z polskiego opisu patentowego nr 155 676 dotyczy sposobu utylizacji odpadów przemysłowych, zawierających związki metali, poprzez ich chemiczne związanie ze skalnym surowcem krzemionkowym w procesie termicznym przy użyciu jako mineralizatora roztworu NaOH i korzystnie z zawartością związków wapnia i/lub magnezu.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu unieszkodliwiania odpadów zawierających metale ciężkie szczególnie szkodliwe dla człowieka i środowiska.

Istota wynalazku polega na tym, że odpady przemysłowe w ilości od 10 do 50% miesza się z granulowanym żużlem wielkopiecowym w ilości od 50 do 90% wagowych lub mieszaniną granulowanego żużla wielkopiecowego i popiołu lotnego, w ilości do 50% wagowych. Spoiwo aktywuje się dodatkiem Na_2CO_3 , NaOH lub szkłem wodnym w ilości do 10% wagowych, po czym mieszaninę granuluje się, a granulat poddaje się procesowi naparzania w temperaturze do 373 K lub autoklawizacji w temperaturze od 373 do 473 K. Powstający po procesie naparzania lub autoklawizacji granulat w sposób trwały wiąże ciężkie metale zawarte w odpadzie. Trwałe wiązanie ciężkich metali związane jest ze strukturą i mikrostrukturą stward-

niałego spoiwa. Produktami hydratacji są niskozasadowe, uwodnione krzemiany wapniowe, zeolity sodowo wapniowe oraz hydrogranaty predystynowane do immobilizacji metali ciężkich. Metale ciężkie zawarte w odpadach wbudowują się w strukturę powstających produktów hydratacji. Ponadto wysoka alkaliczność środowiska trudnorozpuszczalnych wodorotlenków ($\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$). Mikrostruktura stwardniałego zaczynu spoiwowego charakteryzuje się dużą zawartością bezpostaciowego żelu fazy CSH o bardzo niskim udziale porów kapilarnych.

Przykład 1.

Granulowany żużel wielkopiecowy miele się do powierzchni właściwej $3500 \text{ cm}^2/\text{g}$ według Blaine'a, po czym przygotowuje się mieszaninę zawierającą wagowo 86% mielonego żużla wielkopiecowego, 10% szlamu pogalwanicznego oraz 4% węgla sodowego. Do mieszaniny dodaje się wodę w ilości zapewniającej właściwy przebieg procesu granulacji, ujednoladnia się ją i granuluje w granulatorze talerzowym. Po zgranulowaniu produkt poddaje się procesowi naparzenia w temperaturze 358 K przez okres 12 godzin, a następnie chłodzi się do 293 K w ciągu 2 godzin. Otrzymany granulat charakteryzuje się następującymi właściwościami:

- wytrzymałość na ściskanie	marka 15	
- stopień związania metali ciężkich	Cr^{6+}	- 98,75%
	Zn^{2+}	- 99,95%
	Cd^{2+}	- 99,92%
	Pb^{2+}	- 99,94%

Przykład 2.

Zmieszano granulowany żużel wielkopiecowy do powierzchni właściwej według Blaine'a $3500 \text{ cm}^2/\text{g}$, po czym zmieszano:

- 55% wagowych żużla wielkopiecowego
- 30% wagowych szlamu lotnego z węgla kamiennego
- 10% wagowych szlamu pogalwanicznego
- 5% wagowych węgla sodowego.

Po shomogenizowaniu mieszaninę zgranulowano, a powstały granulat poddano autoklawizacji w temperaturze 453 K przez 8 godz. Po zakończeniu procesu autoklawizacji granulat schłodzono w ciągu czterech godzin do temperatury 293 K. Otrzymany granulat charakteryzuje się następującymi właściwościami:

- rodzaj frakcji	2-8 mm i 8-16 mm	
- wytrzymałość kruszywa	marka 25	
- stopień związania metali ciężkich	Cr^{6+}	- 99,90%
	Zn^{2+}	- 99,95%
	Pb^{2+}	- 99,96%
	Cd^{2+}	- 99,95%.