

Andrzej NOWORYTA, Antoni CZAJKOWSKI
Instytut Inżynierii Chemicznej
i Urządzeń ciepłych, Politechnika Wrocławska

Józef CYGANEK
Centralny Ośrodek Badawczo-Projektowy Górnictwa
Odkrywkowego "POLTEGOR", Wrocław

ODPADY PRZEMYSŁU PAPIERNICZEGO JAKO SUROWIEC DO PRODUKCJI ZEOLITU TYPU "A"

1. Wprowadzenie

Zeolity znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Dość powiedzieć, że ponad połowę ropy naftowej przerabia się w USA przy wykorzystaniu katalizatorów zeolitowych w takich procesach jak: reforming, kraking katalityczny, izomeryzacja n-parafin, uwodornienie, dehydroksylacja itd.[1]. Szerokie zastosowanie znalazły zeolity typu 4A jako substytuty polifosforanów w środkach piorących. Wykorzystuje się je również z dużym powodzeniem jako środki do głębokiego osuszania i oczyszczania gazów oraz par substancji organicznych.

Zeolity występują w stanie naturalnym, jednak ich znaczną część uzyskuje się syntetycznie. Stosowane technologie opierają się na klasycznej syntezie Barrera wykorzystując różne surowce glino- i krzemiośne[2,9].

W Polsce nie produkuje się zeolitów na skalę przemysłową. Główną przyczyną opóźnień w dziedzinie wdrożenia produkcji zeolitów jest ujemny bilans surowcowy. Najbardziej zaawansowane technologie bazują na tlenku glinowym (import) lub deficytowym kaolinie, przeznaczonym głównie dla innych gałęzi przemysłu.

Przeprowadzone badania[4,5] wskazują, że stosunkowo duże (kilkanaście tysięcy Mg/rok) ilości kaolinu można pozyskiwać z odpadów przemysłu papierniczego, który wykorzystuje importowany kaolin jako wypełnienie masy papierowej. Odpady te powstają w procesie odwadniania masy papierowej na sitach maszyny formującej wstęgę papieru i ze względów technologicznych nie nadaje się do ponownego zastosowania w zakładach papierniczych. Obecnie, wspomniane odpady są składowane na terenie zakładów papierniczych, stanowiąc uciążliwy balast.

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań nad możliwością

zastosowanie odpadów przemysłu papierniczego jako surowca kaolinowego do produkcji zeolitów typu 4A. Krajowe zapotrzebowanie na tego typu zeolity szacowane jest na 30-40 tys. Mg/rok.

2. Charakterystyka surowca

Surowiec używany w badaniach stanowił wstępnie odwodniony odpad celulozowo-kaolinowy pochodzący z maszyny papierniczej, zwany żargonowo "masą łapaną". W jego skład wchodzi: włókna celulozowe, wypełniacz mineralny, kleje i żywice, woda. Roztwór stanowiący o wilgotności surowca posiada odczyn praktycznie obojętny ($\text{pH} = 7,3$).

Udział kaolinu w masie "łapanej" uzyskiwanej w poszczególnych zakładach papierniczych jest zróżnicowany i przedstawia się następująco [4]:

Kostrzyn	- 50% wag.,	Miłków	- 29% wag.,
Głucholazy	- 40% wag.,	Piechowice	- 21% wag.,
Rudawa	- 30% wag.,	Szczecin	- 14% wag.
Myszków	- 30% wag.,		

Skład chemiczny surowca po skaleniu celulozy i kalcynacji przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Skład surowca po kalcynacji w % masowych [6]

Pochodz. surowca Składnik	Kostrzyn	Głucholazy	Rudawa	Miłków	Myszków Z-d nr 1	Myszków Z-d nr 2	Skolwin k/Szczecina
SiO_2	53,07	54,35	47,70	52,77	54,57	51,73	53,35
Al_2O_3	36,50	40,66	43,50	34,76	39,37	42,36	34,91
Fe_2O_3	1,85	0,96	1,36	0,96	1,28	1,10	3,04
TiO_2	0,20	nb	nb	nb	1,05	0,05	nb
CaO	3,58	nb	nb	nb	1,61	1,25	nb
MgO	0,50	nb	nb	nb	0,65	0,39	nb
K_2O	2,24	nb	nb	nb	1,20	2,34	nb
Na_2O	0,24	nb	nb	nb	0,14	0,32	nb
Strata prażenia	0,70	nb	nb	nb	0,05	0,08	nb

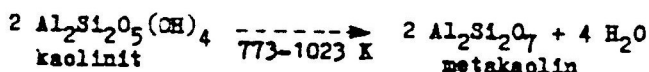
Do badań używano surowca pochodzącego z Myszkowskich Zakładów Papierniczych w Myszkowie.

3. Badania podstawowe

Zasada otrzymywania zeolitów typu 4A z kaolinu polega na zniszczeniu struktury krystalicznej kaolinitu, a następnie traktowaniu uzyskanego metakaolinu wodnym roztworem NaOH. Własności otrzymywanego tym sposobem zeolitu zależą od jakości stosowanego surowca kaolinowego oraz parametrów procesu krystalizacji.

Przeprowadzone badania laboratoryjne, które miały na celu określenie przydatności stosowanego surowca do otrzymywania zeolitów typu 4A oraz dobór parametrów operacji jednostkowych występujących w tym procesie.

Surowiec odpadowy o wilgotności 78% wagowych poddawano suszeniu na wolnym powietrzu, a następnie spalono zawartą w nim celulozę. Otrzymany kaolin o module $SiO_2/Al_2O_3 = 2,8$ [7] poddawano procesowi dehydroksylacji w temperaturze 773–1023 K w czasie około trzech godzin. W tych warunkach w atmosferze powietrza następowało przekształcenie krystalicznego kaolinitu do bezpostaciowego metakaolinu.



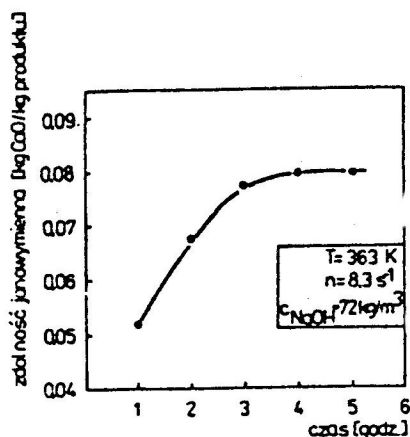
Stopień przemiany substratu w procesie dehydroksylacji określono metodą rentgenograficzną [6], uzyskując wartości w zakresie 90–100%.

Tak otrzymany metakaolin poddawano działaniu wodnego roztworu NaOH, co prowadziło do wytworzenia rekrytalizacji zeolitu. Uzyskany zeolit oddzielano od roztworu pokrytalizacyjnego, a następnie suszono w temperaturze 378 K.

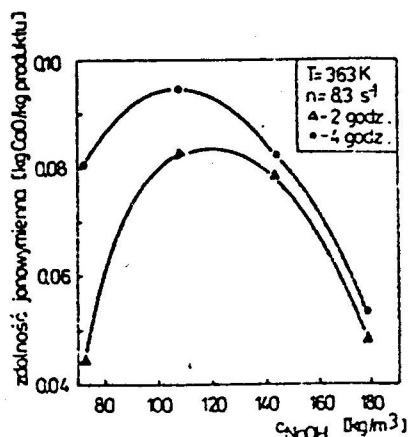
Ze względu na jakość uzyskiwanego produktu oraz wydajność całego procesu najistotniejszy jest proces rekrytalizacji zeolitu. Do najważniejszych parametrów wpływających na przebieg rekrytalizacji należą: temperatura, stężenie roztworu wodorotlenku sodowego, intensywność mieszania, stosunek faz reagentów. Jakość uzyskiwanego zeolitu określono poprzez oznaczanie: zdolności jonowymiennej, rozkładu ziarnowego, struktury zewnętrznej kryształów, zdolności sorpcyjnej, rentgenograficzne produktu rekrytalizacji.

Stwierdzono wyraźną zależność przebiegu procesu rekrytalizacji od temperatury. Wraz ze wzrostem temperatury obserwowano wzrost zdolności jonowymiennej otrzymanego produktu. Funkcja ta osiąga stałą wartość dla temperatur wyższych od 365 K.

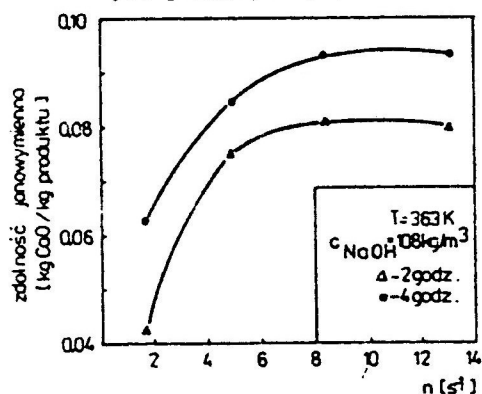
W celu uzyskania pełnego stopnia przereagowania niezbędny jest odpowiedni czas reakcji metakaolinu z roztworem wodorotlenku sodu. Pokazana na rys. 1 zależność jest typowa dla wszystkich badanych przypadków.



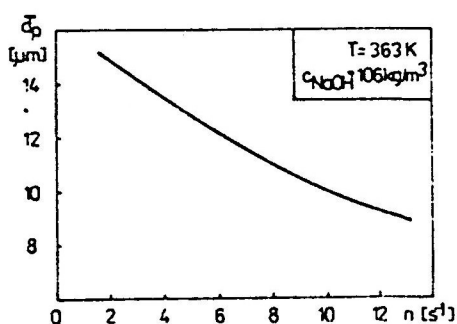
Rys. 1. Zależność zdolności jonowymiennej zeolitu od czasu trwania procesu rekrytalizacji w reaktorze periodycznym.



Rys. 2. Zależność zdolności jonowymiennej zeolitu od stężenia wodorotlenku sodu.



Rys. 3. Zależność zdolności jonowymiennej produktu od częstotliwości obrotów mieszadła.



Rys. 4. Zależność średniego wymiaru cząstek wg rozkładu LN od częstotliwości obrotów mieszadła.

Zależność zdolności jonowymiennej uzyskiwanego zeolitu od początkowego stężenia roztworu wodorotlenku sodowego wykazuje charakterystyczne maksimum (rys. 2), które występuje przy stężeniu NaOH równym około 110 kg/m^3 i wynosi około $0,085$ do $0,095\text{ kg CaO/kg produktu}$. Zwiększenie początkowego stężenia NaOH ponad 110 kg/m^3 powoduje spadek zdolności jonowymiennej, co jest prawdopodobnie wynikiem rekrytalizacji do struktur o gorszych właściwościach jonowymiennych.

Stwierdzone również znaczny wpływ intensywności mieszania na zdolność jonowymienną produktu (rysunek 3). Wpływ efektu mieszania na zdol-

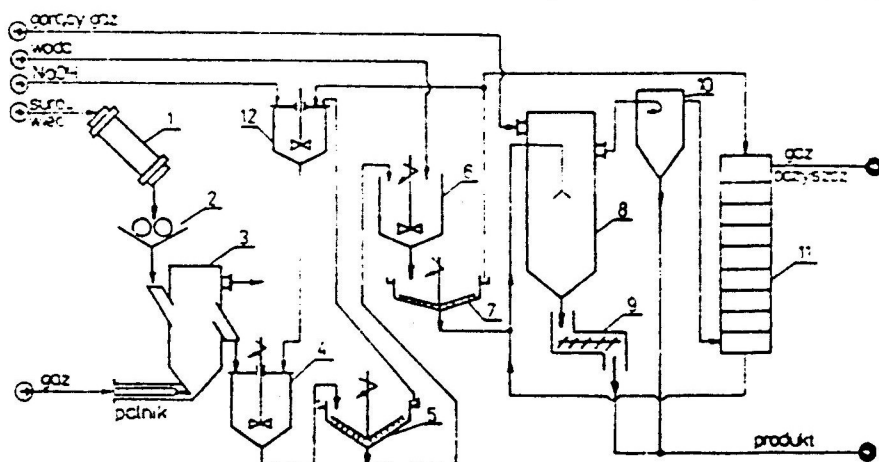
ność jonowymienną można tłumaczyć podwójnie: jako rozdrabnianie cząstek ciała stałego oraz jako odnawianie powierzchni kontaktu faz. Sumarycznie powoduje to wzrost reaktywności otrzymywanego zeolitu, obserwowany jako wzrost zdolności jonowymiennej. Efekt rozdrabniania cząstek zeolitu potwierdzają badania granulometryczne. Pokazana na rysunku 4 zależność wskazuje, że wraz ze wzrostem intensywności mieszania wymiar cząstek zeolitu wyraźnie maleje. Dobrą jakość zeolitu otrzymanego z w/w surowca potwierdzają badania zdolności sorpcyjnej. Chłonność pary wodnej na zeolicie oznaczana metodą dynamiczną, określana jako efektywność dynamiczna wynosiła od 10 do 12,5% wagowych.

Wykorzystując wyniki przeprowadzonych badań opracowano koncepcję ciągłego sposobu otrzymywania zeolitu z wymienionego wyżej surowca odpadowego.

4. Koncepcja ciągłego sposobu produkcji zeolitu typu A

Instalacja do ciągłego otrzymywania zeolitów z odpadowych surowców kaolinowych, według zaproponowanej koncepcji, składa się z następujących węzłów technologicznych: przygotowania surowca, dehydroksylacja kaolinu, przygotowanie roztworu NaOH, rekryształizacja zeolitu, suszenie produktu krystalicznego. Na rysunku 5 przedstawiono schemat ideowy otrzymywania zeolitu typu 4A z badanego surowca [7,8].

Surowiec kaolinowy poddawany jest procesowi suszenia 1, miele-
nia 2 a następnie dehydroksylacji 3 w temperaturze 500-650 °C. Otrzy-



Rys. 5. Schemat ideowy instalacji do wytwarzania zeolitów z surowców kaolinowych. 1-suszenie, 2-rozdrabnianie, 3-metakaolinizacja, 4-rekryształizacja, 5-rozdzielacz faz, 6-odmywanie, 7-rozdzielacz faz, 8-suszenie, 9-transport produktów, 10-odpylenie, 11-oczyszczanie gazu, 12-przygotowanie roztworu NaOH.

many metakaolinit kierowany jest do procesu rekrytalizacji 4. Proces ten przebiega w wyniku zmieszania metakaolinitu z wodnym roztworem wodorotlenku sodowego. Stosuje się roztwór o zawartości 11% masowych NaOH. Proces przebiega w temperaturze 368 K, przy masowym stosunku fazy ciekłej do stałej równym 5 : 1.

Otrzymany zeolit oddziela się od żużu macierzystego 5, po czym poddaje operacji płukania 6,7 od NaOH. Odpłukany zeolit kieruje się do suszenia 8 za pomocą gorących gazów. Unoszone z gazami cząstki zeolitu wyłapuje się częściowo w cyklonach 10 i łączy z głównym strumieniem produktu. Ostatecznie oczyszczanie gazów wylotowych od cząstek zeolitu realizuje się w absorberze 11 zraszany częścią strumienia popłuczyn, po czym zawiesina zwracana jest do procesu suszenia 8.

Proponowany proces otrzymywania zeolitów charakteryzuje się:

- możliwością wykorzystania odpadów przemysłu papierniczego jako głównego surowca,
- stosunkowo łagodnymi warunkami technologicznymi,
- typową i nieskomplikowaną aparaturą,
- niesagresywnym środowiskiem umożliwiającym stosowanie taniej aparatury,
- brakiem odpadów, ścieków, zrzutów.

Przeprowadzone badania oraz zaproponowana koncepcja procesu stanowić mogą podstawę dla dalszych prac badawczo-wdrożeniowych w kierunku zagospodarowania odpadu kaolinowego przemysłu papierniczego.

Literatura

1. Molecular Sieves Adr. Chem. Ser. 101, 102, Am. Soc., Washington, 1973.
2. R.M., Barrer, J. Chem. Soc., 127, 1948.
3. R.M., Barrer, J. Chem. Soc., 2158, 1948.
4. S. Lewowicki, Odpady przemysłu papierniczego jako kaolinowy surowiec wtórny, Referat w materiałach konferencyjnych "Kierunki rozwoju krajowej bazy surowców kaolinowych", Książ k/Wałbrzycha, 14-15. 09.1980, str. 62-71.
5. J. Cyganek, Możliwości rozszerzenia produkcji kaolinów w Polsce w gatunkach dotychczas importowanych, Raport Polskiej Izby Handlu Zagranicznego, 1982, niepublikowany.
6. M. Rutkowski, A. Noworyta, A. Czajkowski, J. Cyganek, Przeprowadzenie badań i opracowanie wytycznych do procesu ciągłego wytwarzania zeolitu A z wylotu kaolinowego ze szczególnym uwzględnieniem otrzy-

- maniz produktu o uziarnieniu poniżej 10 μ m, Opracowanie ORPOT, Wrocław 1982, niepublikowane.
7. J. Cyganek, M. Rutkowski, A. Noworyta, A. Czajkowski, G. Baran, S. Lasko, Sposób utylizacji wstępnie odwodnionych odpadów celulozowo-kaolinowych z maszyny papierniczej, Zgłoszenie patentowe, 1983.
 8. A. Noworyta, A. Czajkowski, M. Rutkowski, J. Cyganek, Bezstrutowy i bezściolkowy sposób ciągłego wytwarzania drobnouziarnistego zeolitu typu A, Zgłoszenie patentowe, 1983.
 9. D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves; A. Wiley Interscience Publication, New York, 1974.

WASTE PRODUCTS FROM PAPER INDUSTRY AS A RAW MATERIAL FOR TYPE A ZEOLITES PRODUCTION

The paper describes laboratory studies on utilization of partly dehydrated cellulose-kaoline waste products from paper-making machine. It was shown that the production of type A zeolites which can be used as a component for laundry detergents is possible. The wastes were dehydrated and roasted at 550-900 °C. The continuous process of recrystallization of metakaoline obtained to type A zeolite was developed. The grain-size of zeolites obtained was below 10 μ m and cation exchange capacity was equal to 90-100 mg CaO/g. Conditions of unit processes for possible future commercial scale production were proposed.