

January Bień*, Katarzyna Wystalska*

**EFEKTY TERMICZNEGO PRZEKSZTAŁCANIA ŻUŻLA
POCHODZĄCEGO Z PROCESU UNIESZKODLIWIANIA
ODPADÓW MEDYCZNYCH**

**THE EFFECTS OF THERMAL TREATMENT OF SLAG DERIVED FROM
PYROLISYS PROCESS OF MEDICAL WASTES**

Słowa kluczowe: odpady medyczne, piroliza, żużel, popiół, odpady komunalne, wityfikacja.
Key words: medical wastes, pyrolysis, slag, ash, municipal wastes, vitrification.

The slag received after medical wastes utilization (according to Purotherme Pyrolise) is difficult material for vitrification. Obtaining the product with glass-like properties require applying of oxygen to the zone of reaction or applying materials supporting vitrification process. In the carried out test slag and ash after combustion process were used as additives supporting vitrification process. In effect of treatment substrat with additives obtained vitrification products. Their quality were varied and depending on participation of the following components in the mixture. The best quality vitrification products (taking under consideration density, hardness and morphology of surface) in result of treatment of mixture of slag from medical wastes pyrolysis and ash from municipal wastes combustion process, consisting 50% of each component were obtained.

1. WPROWADZENIE

Kompleksowa gospodarka odpadami powinna obejmować nie tylko prawidłowe zagospodarowanie odpadów, ale również odpowiednie unieszkodliwienie pozostałości po termicznych procesach ich przekształcania. Pozostałości te mogą zawierać duże ilości substancji toksycznych, pochodzących z materiałów wejściowych lub wytworzonych w trakcie realizacji procesu unieszkodliwiania.

* **Prof. dr hab. inż. January Bień i dr inż. Katarzyna Wystalska – Instytut Inżynierii Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60 A, 42-200 Częstochowa; tel.: 34 372 13 04; e-mail: kawyst@is.pcz.czyst.pl**

Stosowane sposoby zestalania tego typu odpadów nie zawsze czynią je bezpiecznymi dla środowiska i powodują zwiększenie ich objętości. Lepsze efekty daje zastosowanie procesu wityfikacji, który pozwala osiągnąć dużą redukcję objętości odpadów (co jest szczególnie istotne przy perspektywie wzrostu ilości odpadów przekształcanych metodami termicznymi), zniszczenie komponentów organicznych i wbudowanie metali ciężkich w amorficzną strukturę.

2. SUBSTRATY BADAŃ

Przedmiotem badań był żużel (ŻK) pobrany z Zakładu Utylizacji Odpadów Szpitalnych i Komunalnych, w którym realizuje się unieszkodliwianie odpadów medycznych według technologii Purotherm Pyrolise. W procesie technologicznym wykorzystuje się sposób przetwarzania odpadów, który przebiega dwuetapowo. W pierwszym etapie po załadunku odpadów do komory pirolizy następuje ich przemiana w palny gaz w temperaturze ok. 800°C, który następnie, w drugim etapie, zostaje dokładnie spalony w komorze dopalania. Proces ten przebiega w temperaturze ok. 1200°C i w czasie minimum 2 sekund. Powstałe w tych warunkach gazy spalinowe po schłodzeniu w wymienniku do temperatury 250°C przechodzą do 3-stopniowego układu oczyszczania na mokro.

Pobrany żużel charakteryzowała ciemnoszara barwa i niejednolite uziarnienie, zawierał także niedopalone ampułki, igły i skalpele, a nawet resztki bandaży (rys.1).



Rys. 1. Żużel (ŻK) uzyskany w procesie unieszkodliwiania odpadów medycznych w technologii Purotherm Pyrolise

Fig. 1. Slag (ŻK) obtained after medical wastes treatment according to Purotherm Pyrolise technology

Żużel pochodzący z procesu pirolizy odpadów medycznych jest materiałem trudnym do wityfikacji [Bień, Białczak, Wystalska 2005] dlatego w badaniach wykorzystano dodatkowo żużel i popiół po procesie spalania odpadów komunalnych w piecu rusztowym jako materiały wspomagające proces zeszkliwiania.

Żużel (ŻW) i popiół (PW) po spalaniu odpadów komunalnych pobrano z Zakładu Unieszkodliwiania Stałych Odpadów Komunalnych, w którym termicznie przekształca się wysegregowane odpady komunalne nienadające się do wtórnego odzysku. Odpady przeznaczone

do spalania kieruje się do leja zasypowego pieca rusztowego, skąd są dozowane na ruszt pieca. Odpady są spalane w temperaturach 850–1150°C. Żużel zsypuje się do leja z kurtyną wodną, gdzie następuje jego schłodzenie. Żużel miał bardzo niejednorodne uziarnienie i szarą barwę. Popiół miał barwę jasno beżową z ziarnami o białym zabarwieniu, uziarnienie drobniejsze i bardziej jednorodne.



Rys. 2. Pozostałości po spalaniu odpadów komunalnych w piecu rusztowym: a – żużel (ŻW), b – popiół (PW)

Fig. 2. The wastes derived after municipal wastes combustion process: a – slag, (ŻW) b – ash (PW)

W substratach oznaczono straty prażenia oraz skład tlenkowy. Znaczne różnice w oznaczonych startach prażenia: ŻK – 38,79%; ŻW – 8,13% i PW – 2,54%, wynikają głównie z charakteru procesu stosowanego do unieszkodliwiania odpadów. W substracie ŻK jako dominujący oznaczony został CaO – 27,13%, SiO₂ oznaczono na poziomie 13,70%, Fe₂O₅ – 2,09%, MgO – 5,1%, Al₂O₃ – 4,0%. Przeprowadzona analiza składu tlenkowego wykazała, że głównymi składnikami ŻW i PW są: SiO₂ (48,64% – ŻW oraz 40,89% – PW) oraz CaO (21,52% – ŻW oraz 37,87% – PW). Zawartość Fe₂O₅ w popiele (PW) wynosiła 1,67%, zaś w ŻW – 4,88%. Zawartość MgO w PW wynosiła 4,6% zaś dla ŻW – 2,3%.

Substraty badań ze względu na potencjalną obecność metali ciężkich poddano testom wmywania metali. Wyniki przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wartości stężeń metali w wyciągach wodnych sporządzonych z substratów

Table 1. The values of metal concentration in the water extract received from substrates

| Lp. | Wskaźnik | Jednostka | ŻK | ŻW | PW |
|-----|----------|-----------|--------|--------|--------|
| 1 | cynk | mg Zn/l | <0,010 | 0,170 | 0,015 |
| 2 | miedź | mg Cu/l | <0,005 | 0,048 | <0,005 |
| 3 | kadm | mg Cd/l | <0,010 | <0,010 | <0,010 |
| 4 | nikiel | mg Ni/l | <0,005 | <0,005 | <0,005 |
| 5 | ołów | mg Pb/l | 0,011 | 0,079 | <0,010 |
| 6 | chrom | mg Cr/l | 0,052 | 0,028 | 7,100 |

Wartości stężeń metali w wyciągach wodnych sporządzonych z żużli po pirolizie odpadów medycznych są nieco mniejsze (Zn, Cu i Pb), bądź są na tym samym poziomie (Cd i Ni) w porównaniu do wartości stężeń metali w wyciągach wodnych sporządzonych z żużli i popiołów po spalaniu odpadów komunalnych. Zasadnicza różnica uwidacznia się w przypadku chromu.

Oznaczone wartości stężeń metali w wyciągach wodnych sporządzonych z substratów porównano z najwyższymi dopuszczalnymi wartościami wskaźników zanieczyszczeń oczyszczonych ścieków przemysłowych, które mogą być wprowadzane do wód lub do ziemi [Rozporządzenie Ministra Środowiska ... 2006]. Porównanie to pozwoliło na stwierdzenie, że stężenia metali w wyciągach wodnych wykonanych z żużli i popiołów nie przekraczają najwyższych dopuszczalnych stężeń zanieczyszczeń, które mogą być wprowadzane do wód lub do ziemi, z wyjątkiem stężenia chromu w wyciągu wodnym, wykonanym z popiołu wytworzonego podczas spalania odpadów komunalnych w piecu rusztowym.

3. METODYKA BADAŃ

Odważone substraty umieszczono w tyglu grafitowym i wstawiono do pieca plazmowego. Witryfikację prowadzono przez 12 minut, wykorzystując jako gaz plazmotwórczy argon o natężeniu przepływu 14 l/min. Długość łuku plazmowego wynosiła 0,15 m.

Parametry prądowo-napięciowe pracy reaktora plazmowego dobrano na podstawie wcześniej prowadzonych badań [Bień, Białczak, Wystalska 2005; Bień, Wystalska 2007; Wystalska; Bień 2007]. Substraty przekształcano samodzielnie oraz w postaci mieszanek z żużlami i popiołami po spalaniu odpadów komunalnych.

4. STANOWISKO BADAWCZE

Przekształcanie termiczne żużli i popiołów prowadzono w piecu plazmowym. Piec jest urządzeniem szczelnie zamkniętym i może pracować przy podciśnieniu oraz nadciśnieniu do 0,05 MPa, co umożliwia prowadzenie procesu w warunkach atmosfery kontrolowanej. Układ zasilany jest prądem stałym, pozwala na osiągnięcie mocy łuku plazmy do 150 kW przy płynnej regulacji natężenia prądu dla różnych wartości napięć. Palnik plazmowy ma możliwość ruchu w pionie, w celu umożliwienia regulacji długości łuku do 0,35 m. Na dolnej elektrodzie (anodzie) można umieszczać tygle ceramiczne lub grafitowe o pojemności do 10 dm³. Reaktor jest wyposażony we wzorniki ze szkłem kwarcowym, co umożliwia obserwację strefy reakcji.

Jako gaz plazmotwórczy stosowany jest argon. W strefę reakcji można wprowadzać dodatkowy gaz (np. O₂). Gazy wylotowe przez chłodnicę są wyprowadzane na zewnątrz. W skład stanowiska wchodzi również układ zasilania oraz system chłodzenia wodą.

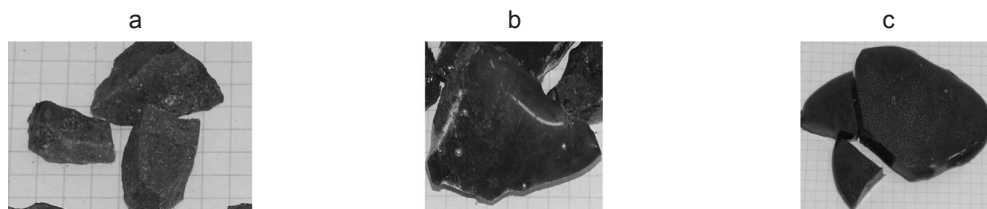
5. WYNIKI BADAŃ

W wyniku termicznego przekształcania żużła po pirolizie odpadów medycznych uzyskano produkt o matowej, niejednorodnej powierzchni (rys. 3a). Przekształcanie mieszanek substratu oraz przygotowanych dodatków przyniosło lepsze efekty w postaci materiałów zwitryfikowanych.

Podczas przekształcania mieszanek żużła wytworzonego w procesie pirolizy odpadów medycznych oraz żużła pozostałego po spalaniu odpadów komunalnych, materiał wsadowy całkowicie ulegał stopieniu, tylko w kilku przypadkach niewielka część wsadu pozostała w tyglu nieprzereagowana. Większość produktów uzyskanych z mieszanek miało szklistą powierzchnię, a także szklistą powierzchnią przełamu. Niektóre produkty jednak miały niejednorodną strukturę i chropowatą powierzchnię.

Jakość wityfikatów była zróżnicowana w zależności od udziału poszczególnych składników mieszanki. Najlepszej jakości produkty uzyskano z mieszanki zawierającej 30% żużła po pirolizie i 70% żużła po spalaniu. Przykładowy wityfikát uzyskany z tej mieszanki przedstawiono na rysunku 3b.

W procesie modyfikacji mieszanek zawierających żużel po pirolizie oraz popiół po spalaniu materiał wsadowy ulegał całkowitemu przereagowaniu w produkty posiadające cechy wityfikatów. Produkty te były szkliste na powierzchni oraz szklista była także powierzchnia ich przełamu i posiadały jednorodną strukturę. Najlepszej jakości wityfikaty uzyskano, przekształcając mieszankę zawierającą 50% żużła po pirolizie i 50% popiołu po spalaniu. Przykładowy wityfikát uzyskany z mieszanki o tych proporcjach przedstawiono na rysunku 3c.



Rys. 3. Produkty uzyskane podczas termicznej przeróbki żużła po pirolizie odpadów medycznych: a – produkt uzyskany z żużła po pirolizie odpadów medycznych, b – wityfikát uzyskany z mieszanki żużła po pirolizie i żużła po spalaniu, c – wityfikát uzyskany z żużła po pirolizie i popiołu po spalaniu

Fig. 3. The products obtained during thermal treatment of the slag from medical wastes pyrolysis: a – product obtained from the slag after medical wastes pyrolysis process, b – vitrification obtained from mixture of slag from medical wastes pyrolysis and slag from municipal wastes combustion process, c – vitrification obtained from mixture of slag from medical wastes pyrolysis and ash from municipal wastes combustion process

Najlepszej jakości wityfikaty uzyskane z mieszanek żużla po pirolizie odpadów medycznych oraz żużla i popiołu po spalaniu odpadów komunalnych poddano dalszej analizie. Oznaczono:

- twardość,
- gęstość

oraz

- stężenie metali w wyciągach wodnych sporządzonych z wityfikatów.

Twardość wityfikatów mieściła się w zakresie 6–6,5 w skali Mohsa. Twardość wityfikatów uzyskanych z mieszanki żużla po pirolizie odpadów medycznych oraz żużla po spalaniu odpadów komunalnych w kilku wypadkach obniżała się do 5 w skali Mohsa.

Wityfikaty uzyskane z mieszanek żużla po pirolizie oraz żużla po spalaniu (30% ŻP + 70% ŻW) charakteryzowała gęstość 2,637 g/cm³. Oznaczona gęstość wityfikatów uzyskanych z mieszanki żużla po pirolizie i popiołu po spalaniu (50% ŻK + 50% PW) wyniosła 2,924 g/cm³.

Stężenie metali ciężkich oznaczone w wyciągach wodnych sporządzonych z wityfikatów uzyskanych z określonych mieszanek (30% ŻK + 70% ŻW, 50% ŻK + 50% PW) nie przekraczało najwyższych dopuszczalnych wartości wskaźników zanieczyszczeń dla oczyszczonych ścieków przemysłowych, które mogą być wprowadzane do wód lub do ziemi.

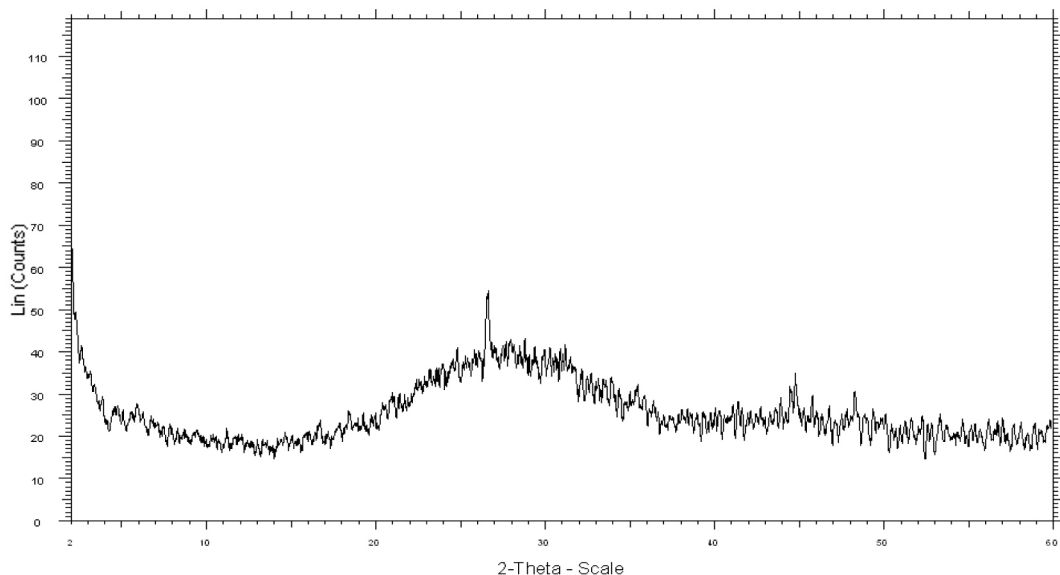
Tabela 2. Wartości stężeń metali w wyciągach wodnych sporządzonych z wityfikatów

Table 2. The values of metal concentration in the water extract received from vitrifiers

| Lp. | Wskaźnik | Jednostka | ŻK+ŻW | ŻK+PW |
|-----|----------|-----------|-------|--------|
| 1 | cynk | mg Zn/l | 0,120 | 0,074 |
| 2 | miedź | mg Cu/l | 0,130 | 0,067 |
| 3 | kadm | mg Cd/l | <0,01 | <0,010 |
| 4 | nikiel | mg Ni/l | 0,013 | <0,005 |
| 5 | ołów | mg Pb/l | 0,037 | 0,011 |
| 6 | chrom | mg Cr/l | 0,014 | 0,027 |

Otrzymane wityfikaty poddano analizie fazowej. Przykładowy dyfraktogram wityfikatu uzyskanego z mieszanki żużla po pirolizie i żużla po spalaniu (30% ŻP + 70% ŻW) przedstawiono na rysunku 4.

Na zamieszczonym wykresie uwidacznia się charakterystyczna wypukłość dyfraktogramu w zakresie kąta odbicia 20–40°, co wskazuje na bezpostaciową (amorficzną) strukturę wityfikatu – charakterystyczną dla szkieł. Niezbyt intensywne pojedyncze piki pojawiające się na wykresie, świadczą o obecności niewielkich ilości substancji o budowie uporządkowanej.



Rys. 4. Dyfraktogram uzyskany w trakcie analizy rentgenowskiej witrifikatu uzyskanego z mieszanki żużla po pirolizie i żużla po spalaniu (30% ŻP+ 70% ŻW)

Fig. 4. The results of the X-ray analysis of vitrificator obtained from mixture of slag from pyrolysis and slag from combustion process (30% ŻP + 70% ŻW)

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE

W efekcie przekształcania żużli po pirolizie odpadów medycznych z żużlem i popiołem po spalaniu odpadów komunalnych uzyskano produkty zwitrifikowane o budowie amorficznej – typowej dla szkieł. Twardość i gęstość witrifikatów mieści się w zakresie charakterystycznym dla szkieł. Stężenie metali ciężkich w wyciągach wodnych sporządzonych z witrifikatów nie przekracza dopuszczalnych norm.

Porównując jakość produktów otrzymanych podczas przekształcania mieszanek substratu oraz dwóch typów dodatku stwierdzono, że lepsze efekty uzyskuje się przekształcając mieszanki żużla po pirolizie odpadów medycznych i popiołu po spalaniu odpadów komunalnych. Wszystkie witrifikaty uzyskane z tego typu mieszanek charakteryzowała gładka i jednorodna powierzchnia (także powierzchnia przelamu). Twardość witrifikatów mieściła się w zakresie 6–6,5 w skali Mohsa. Gęstość witrifikatów była znacznie większa niż gęstość produktów uzyskanych z drugiego typu mieszanek i wynosiła ponad 2,9 g/cm³.

Uzyskane wyniki badań i ich analiza pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków końcowych:

- 1) uzyskanie wityrykatów z żużli wytworzonych w procesie pirolitycznego przekształcania odpadów medycznych jest możliwe podczas wityryfikacji mieszanek żużli po pirolizie i stałych pozostałości po procesie spalania odpadów komunalnych, przy czym:
 - przy przekształcaniu mieszanek żużli po pirolizie odpadów medycznych oraz żużli uzyskanego ze spalania odpadów komunalnych najlepsze efekty osiągnięto dla mieszanki zawierającej odpowiednio 30% i 70% wymienionych składników,
 - przy przekształcaniu mieszanek żużli po pirolizie odpadów medycznych oraz popiołu z procesu spalania odpadów komunalnych najlepsze efekty uzyskano, przekształcając mieszanki zawierające odpowiednio po 50% każdego ze składników;
- 2) twardość uzyskanych wityrykatów jest porównywalna do twardości szkieł;
- 3) gęstość wityrykatów otrzymanych z obydwu typów mieszanek wynosiła powyżej $2,6 \text{ g/cm}^3$, osiągając wartość $2,924 \text{ g/cm}^3$ dla wityrykatu uzyskanego z mieszanki żużli po pirolizie i popiołu po spalaniu;
- 4) najlepszej jakości wityrykaty (biorąc pod uwagę gęstość, twardość, morfologię powierzchni) uzyskano w wyniku przekształcania mieszanki żużli po pirolizie i popiołu po spalaniu zawierającej po 50% każdego ze składników;
- 5) stężenie metali ciężkich w wyciągach wodnych sporządzonych z wityrykatów nie przekracza najwyższych dopuszczalnych wartości stężeń metali dla oczyszczonych ścieków przemysłowych, które mogą być wprowadzane do wód lub do ziemi.

Badania sfinansowano z BW 401/204/08/KB. Sprzęt, który posłużył do badań zakupiono w ramach projektu: Wyposażenie Centralnego Laboratorium Środowiskowego nr WKP_1/1.4.3/2/2005/61/180/365/2006/U, Sektorowy Program Operacyjny Wzrost konkurencyjności przedsiębiorstw, lata 2004–2006, Priorytet 1 – Rozwój przedsiębiorczości i wzrost innowacyjności poprzez wzmocnienie instytucji otoczenia biznesu, Działanie 1.4. Wzmocnienie współpracy między sferą badawczo-rozwojową a gospodarką.

PIŚMIENICTWO

- BIEŃ J., BIAŁCZAK W., WYSTALSKA K. 2005. Solid waste vitrification using a direct current plasma arc. Environmental Engineering – Pawłowski, Dudzińska i Pawłowski. Proceedings of The Second National Congress of Environmental Engineering. Lublin, Poland, 4–8 september 2005. Taylor i Francis Group, London: 307–310.
- BIEŃ J., WYSTALSKA K. 2007. Charakterystyka produktów otrzymanych w procesie plazmowej wityryfikacji odpadów stałych. Gospodarka odpadami komunalnymi. Praca zbiorowa pod redakcją Kazimierza Szymańskiego. Tom III: 37–45.

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. Dz.U. 2006, Nr 137, poz. 984.

WYSTALSKA K., BIEŃ J. 2007. Stałe i gazowe produkty uzyskane w procesie plazmowego przekształcania odpadów. Ochrona środowiska i zasobów naturalnych nr 33. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa: 87–92.