

Plazmowa technologia przetwarzania odpadów w produkty użytkowe

1. Wprowadzenie

Problem zagospodarowywania odpadów narastał w Polsce powoli. Obecnie oczekiwane są znaczne zmiany. Wynika to z konieczności przystosowania polskiego prawa do przepisów prawnych obowiązujących w Unii Europejskiej. Przyszłościowo zorientowana polityka ochrony środowiska musi prowadzić do wdrażania technologii zdolnych do kompleksowego unieszkodliwiania odpadów a nie, jak dotychczas, zezwalać na budowę instalacji, które jedynie zmniejszają objętość i toksyczność odpadów wprowadzanych ponownie do środowiska. Szczególne zagrożenie sprawiają budowane spalarnie odpadów poszpitalnych i przemysłowych. Proces spalania tych odpadów przebiega zwykle w temperaturze nie przekraczającej 800°C, a jedynie gazy wylotowe dopalane są w temperaturze ok. 1200°C. Przesuwające się po relatywnie zimnym ruszcie inertne pozostałości procesu spalania to w przypadku odpadów szpitalnych: kości, skalpele, igły strzykawek, opakowania szklane środków farmakologicznych itp. Pozostałości te wraz z popiołem i żużłem zawierają resztkowe węglowodory, dioksyny i furany a także metale takie, jak: Fe, Zn, Pb, Cu, Cd, Ni. Dla chociażby częściowego stopienia tych pozostałości (witryfikacja – zeszkliwienie) wymagana jest temperatura powyżej 1700°C, która w klasycznej spalarni jest nieosiągalna.

2. Plazmowa utylizacja odpadów

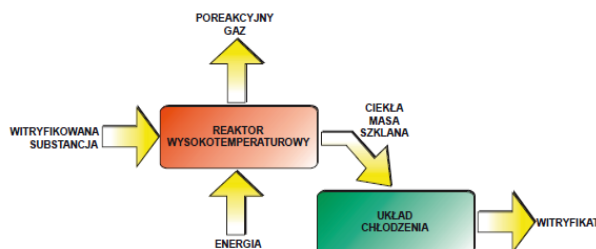
Plazmę termiczną tworzą neutralne i wzbudzone molekuly i atomy oraz elektrony i jony będące w lokalnej równowadze termodynamicznej. Dla procesów utylizacji odpadów szczególnie tych, których trwałość silnie zależy od temperatury, zastosowanie znalazła plazma termiczna wytworzona bezpośrednio w łuku elektrycznym lub pośrednio w plazmotronach. Stopień jonizacji plazmy łukowej nie przekracza 10%, co umożliwia uzyskanie temperatur do 50 000°C.

Pod pojęciem termicznego rozkładu materiału rozumiane są takie jego zmiany, które skutkują przemianą jego złożonych związków chemicznych do związków prostych np. tlenki, woda lub pierwiastków np. metale, gazy.

Utylizacją materiału nazywamy taką jego przemianę, która przywraca jemu własności użytkowe i przyjazne dla środowiska naturalnego.

Proces witryfikacji, często nazywany zeszkliwianiem (z łac. *vitrum* – szkło), dotyczy substancji nieorganicznych zawierających tlenki krzemu, glinu i podobnych szkłotwórczych

pierwiastków. Proces ten można również zastosować do pozostałości procesu spalania tzn. do substancji, która uległa uprzednio termicznym przemianom z wydzieleniem produktów gazowych, a jej frakcja nieorganiczna została spopieleną [1]. Na skutek dalszego dostarczania energii o dostatecznie wysokiej temperaturze, popiół zostaje doprowadzony do postaci płynnej a po jego schłodzeniu zyskuje on strukturę szkła (rys. 1).



Rys. 1. Idea procesu witryfikacji

Najważniejszymi zaletami procesu witryfikacji są:

- krystalizacja substancji nieorganicznych, co skutkuje „zamrożeniem” elementów i związków toksycznych (np. metali i ich tlenków),
- rozkład pozostałej frakcji organicznej (np. sadzy),
- redukcja masy w procesie dalszego utleniania i odgazowania 30%,
- redukcja objętości zwitryfikowanego materiału do 95%,
- odporność uzyskanego produktu na działanie związków chemicznych,
- wysoka twardość produktu końcowego.

Cały proces witryfikacji możemy podzielić na kilka etapów. Na początku następuje dostarczenie energii do obrabianego materiału. Druga faza procesu to przemiana fazowa ciecz-szkło [2]. Produktem końcowym ww. reakcji jest szkło, które posiada amorficzną strukturę [3]. Z uwagi na (fizyczną postać) szkła, wpływ związków zawartych w jego składzie nie ma zasadniczego wpływu na jego strukturę.

3. Technologie utylizacji plazmowej w ujęciu technicznym

Proces spalania konwencjonalnego odpadów przemysłowych, szpitalnych, a nawet komunalnych nie gwarantuje skutecznej utylizacji tych odpadów głównie ze względu na konieczność użycia tlenu w procesie i niedostateczną

temperaturę w komorze spalania (nie przekraczającą 1200°C w piecach dwukomorowych). Wadą konwencjonalnego spalania jest także długi czas obróbki cieplnej oraz konieczność usuwania i składowania częściowo toksycznego popiołu, który może zagrażać środowisku w przypadku jego wypłukiwania do gleby. Obecność znacznych ilości tlenu w procesie spalania stwarza sprzyjające warunki dla powstawania dioksyn i furanów, co nawet przy bardzo szybkim i efektywnym systemie chłodzenia spalin powoduje niebezpieczeństwo występowania tych toksyn w spalinach, a w szczególności w popiołach i złożach filtracyjnych. Jeszcze trudniejsze jest spalanie wysokotoksycznych substancji chloroorganicznych, pestycydów lub środków paraliżujących np. PCB's, DDT, SOMAN. Rozkład tych substancji jest efektywny dopiero w zakresie temperatur 2000 – 4000°C. Otrzymanie tak wysokich temperatur w piecach opalanych gazem lub olejem jest praktycznie niemożliwe. Trudności te sprawiają, że występuje konieczność wyposażania nowoczesnych spalarni w bardzo złożone i kosztowne układy oczyszczania spalin. Naprzeciw tym trudnościom wychodzi technologia plazmy termicznej.

Wprowadzenie technologii plazmowej do utylizacji odpadów przynosi następujące korzyści: generacja ciepła jest niezależna od chemii procesu; zużycie gazów roboczych (tworzących plazmę np. argon, azot) jest stosunkowo niskie; wysoka temperatura procesu decyduje o znacznej zawartości wodoru, tlenku węgla oraz niższych węglowodorów.

Ze względu na to, że pierwszym odkrytym źródłem plazmy termicznej był łuk węglowy, reaktory łukowe z elektrodami grafitowymi znalazły powszechne zastosowanie w metalurgii. Reaktory te wyposażone w elektrody grafitowe charakteryzują się względną prostotą konstrukcji, a zatem niższym kosztem (brak układu chłodzenia elektrod, możliwość zasilania prądem przemiennym 3-fazowym). Wadą ich jest mała stabilność palenia się łuku elektrycznego w środowisku o zmiennych w czasie parametrach fizykochemicznych wsadu oraz konieczność ciągłej regulacji położenia elektrod w miarę ich zużywania się. Wad tych nie mają plazmotrony. W zależności od konstrukcji moc pojedynczego plazmotronu może zmieniać się od 2 kW do 20 MW, co zapewnia szerokie zastosowanie tego źródła ciepła w technice. Temperatura strumienia plazmy zależy jednakże od rodzaju użytego gazu np. stosując kolejno gazy takie, jak: He, Ar, Na, H₂ otrzymuje się coraz to wyższą temperaturę strumienia plazmy, co związane jest z różną energią jonizacji i dysocjacji tych gazów. Współczesne plazmotrony charakteryzują się dużą trwałością – wymagają obsługi co 1000 godzin pracy i inspekcji co 100 godzin. Sprawność cieplna plazmotronów dochodzi obecnie do 90 procent.

Można wyróżnić wiele materiałów odpadowych, dla których celowe jest zastosowanie procesu zgazowania, utylizacji frakcji organicznej i witrafikacji pozostałości nieorganicznych. W poszczególnych grupach substancji poddawanych temu procesowi możemy znaleźć:

- pozostałości procesu spalania - popioły i żużle,
- odpady przemysłowe zawierające metale ciężkie,
- odpady szpitalne,
- nieorganiczne odpady niebezpieczne np. azbest,
- odpady chlorowcopochodne,
- przemysłowe osady ściekowe np. pogalwaniczne.

Obecnie stosowane technologie plazmowej utylizacji odpadów można podzielić na dwie grupy w zależności od zastosowanych źródeł plazmy. Do pierwszej grupy możemy zaliczyć techniki oparte o wykorzystanie pieców łukowych z elektrodami grafitowymi. Prosta konstrukcja źródła ciepła, a zatem niski koszt jego produkcji, możliwość zasilania bezpośrednio z linii energetycznej napięciem przemiennym (w niektórych rozwiązaniach stosuje się napięcie stałe), brak konieczności zastosowania wewnętrznego chłodzenia elektrod zalicza się do zalet tego systemu. Do wad tego rozwiązania można zaliczyć małą stabilność palenia się łuku elektrycznego w środowisku o zmiennych w czasie parametrach fizykochemicznych wsadu oraz konieczność ciągłej regulacji i kontroli położenia elektrod w miarę ich zużywania.

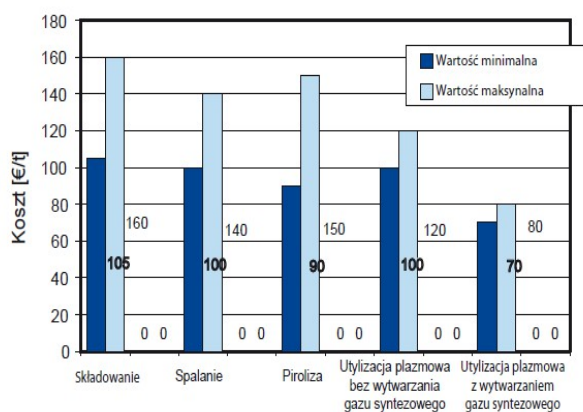
W drugiej grupie technologicznej zamiast grafitowych elektrod stosuje się plazmotron, pracujący z łukiem wewnętrznym, łukiem zewnętrznym lub też z plazmą wytwarzaną indukcyjnie. Największą zaletą plazmotronu jest to, że strumień plazmowy jest neutralny elektrycznie (ładunki elektryczne znajdujące się w nim są w równowadze) i chemicznie (odporny na reagenty chemiczne) oraz że nie jest wymagany wsad przewodzący energię elektryczną. Temperatura strumienia plazmy zależy jednakże od rodzaju użytego gazu. Sprawność cieplna plazmotronów sięga 73% przy pracy z łukiem wewnętrznym oraz 90% – przy pracy z łukiem zewnętrznym. Do ich wad zaliczyć można konieczność stosowania chłodzenia wodnego, skomplikowaną konstrukcję oraz krótką trwałość.

4. Technologie plazmowej utylizacji odpadów w ujęciu ekonomicznym

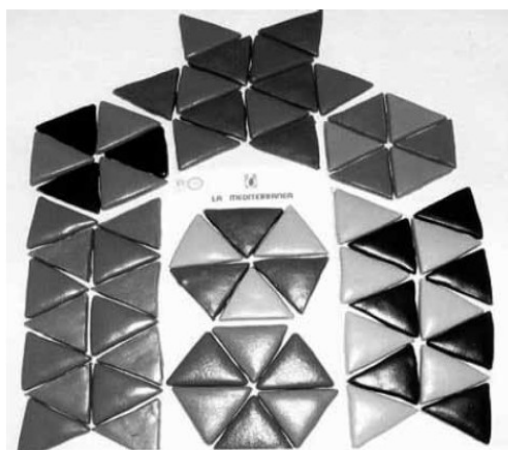
Mając na uwadze cenę kompletnej instalacji do utylizacji odpadów, niewątpliwie najtańsza w produkcji jest technika oparta na składowaniu odpadów. W tym przypadku niezbędny jest tylko dostęp do obszarów na których możemy składować odpady, a jedyne dodatkowe koszty związane są z zabezpieczeniem terenu przed wydostawaniem się substancji odpadowych poza jego obszar. Metoda ta nie zapewnia redukcji objętości ani masy odpadu. Porównując koszty instalacji najdroższa wydaje się inwestycja utylizacji plazmowej, ale w stosunku do innych metod utylizacji koszt utylizacji jednej tony odpadów metodą plazmową jest wyraźnie niższy nawet dla średniej wielkości przerobowej (rys. 2) [4]. Dodatkowo w technologiach plazmowych można uzyskiwać wysokokaloryczny gaz nadający się do wytwarzania energii elektrycznej, której nadek może być sprzedawany zewnętrznym odbiorcom.

Przetworzone w procesie plazmowym odpady tracą toksyczność, zmniejszają swoją objętość i stają się twardym, jednolitym materiałem, co w znaczny sposób obniża koszty ich składowania. Produkty te mogą znaleźć wtórne zastosowanie jako materiały budowlane (m.in. do budowy dróg, do produkcji płyt dachowych itp.). Autorzy niniejszego artykułu przy współpracy z hiszpańską firmą La Mediteranea opracowali technologię produkcji nowego, bezpiecznego produktu użytkowego. Rysunek 3 przedstawia przykład tego produktu w formie płytek ceramicznych. Z utylizacji mieszaniny organicznych i nieorganicznych odpadów przemysłowych w reaktorze plazmowym znajdującym się w Katedrze Aparatów Elektrycznych Politechniki

Łódzkiej powstał witrifikat, który w procesie spiekania został użyty do wyprodukowania płytek ceramicznych (rys. 4). Doświadczenia zdobyte przez autorów niniejszego artykułu w projekcie prowadzonym i koordynowanym w 5. Programie Ramowym Unii Europejskiej wykazały, że koszty instalacji do plazmowej destrukcji odpadów są wysoce zależne od rodzaju odpadów i od skali instalacji. Wymagania energetyczne związane z procesem plazmowym zależą zarówno od materiału użytego do procesu (wsadu), jak i od rodzaju procesu. Dla przykładu: jeżeli strumień odpadów zawiera dużo składników organicznych (60–80%) to zapotrzebowanie energetyczne układu jest na poziomie około 200 kWh/t, podczas gdy dla wsadu zawierającego niewiele składników organicznych (10–20%) zapotrzebowanie energetyczne wzrasta do około 500 – 600 kWh/t. Dla odpadów o dużym stopniu zawilgocenia czynnik ten może wzrosnąć nawet do 800 kWh/t. Tym samym ze wzrostem zapotrzebowania energetycznego rosną nakłady na systemy zasilające układ oraz koszty związane z bieżącą obsługą urządzenia.



Rys. 2. Porównanie kosztów różnych metod utylizacji odpadów w Europie Zachodniej dla średniego przerobu do 50 ton/dobę [4]

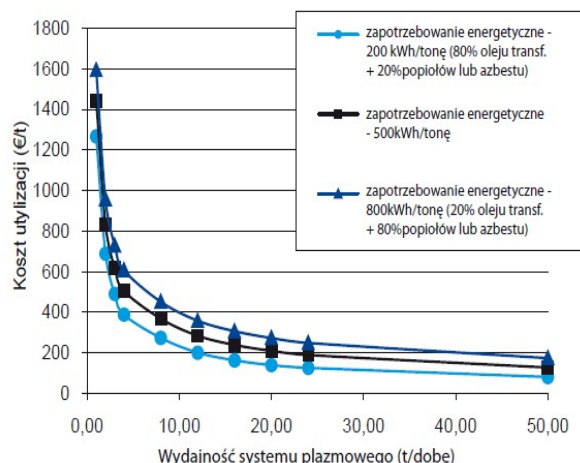


Rys. 3. Płytki ceramiczne otrzymane z odpadów

Jak pokazuje rysunek 5 koszty utylizacji różnorodnych odpadów (o różnym zapotrzebowaniu energetycznym) silnie zależą od wydajności całego systemu to znaczy maleją przy przechodzeniu od małych do średnich wydajności (50 ton na dobę). Przy zastosowaniu instalacji o dużej wydajności (150 t/dobę), całkowite koszty utylizacji spadają do nawet do 44 euro/ tonę (rys. 6).



Rys. 4. Widok pieca do witrifikacji odpadów (Katedra Aparatów Elektrycznych PŁ)



Rys. 5. Zależność kosztów utylizacji od wydajności systemu dla odpadów o różnym zapotrzebowaniu energetycznym

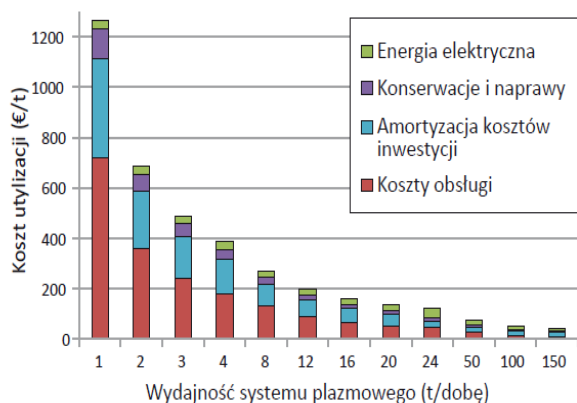
Wyjaśniając tak duże uzależnienie kosztów utylizacji od wydajności systemu, należałoby wspomnieć o czterech istotnych grupach kosztów, składających się na całkowity koszt:

- koszty związane z energią elektryczną dostarczoną do systemu,
- koszty ponoszone podczas konserwacji i napraw,
- koszty amortyzacji inwestycji,
- koszty obsługi.

Szczegółowe zależności tych wielkości dla odpadów o zapotrzebowaniu energetycznym 200 kWh/t oraz 500 kWh/t przedstawiają rys. 6 oraz rys. 7.

Z rysunków tych wynika, że koszt energii elektrycznej niezbędnej do utylizacji jest silnie zależny od wydajności systemu plazmowego. Koszty obsługi wyraźnie maleją ze wzrostem wielkości instalacji. Jest to związane z faktem, że bez względu na wielkość instalacji, wymaga ona co najmniej dwóch pracowników obsługi podczas jednej

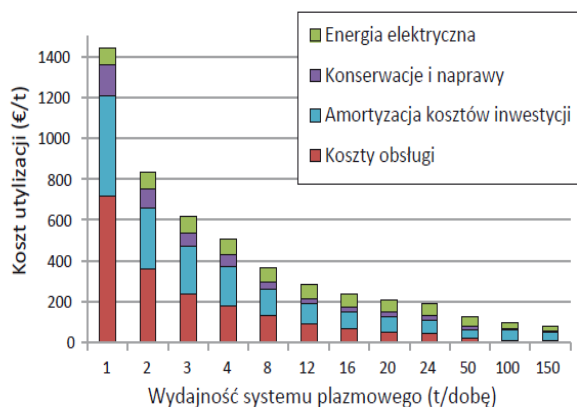
zmiany, podczas gdy przy systemach dużych wymagane jest zatrudnienie tylko 3 osób na zmianę plus pracownicy administracji. Dlatego też koszty pracy są niskie w systemach o dużym przerobie. Podobnie zachowują się koszty amortyzacji związane z nakładami inwestycyjnymi, które nie rosną proporcjonalnie do wielkości instalacji, gdyż koszt automatyki i sterowania jest niemal stały. Koszty konserwacji i napraw są na poziomie 3% wartości kosztów amortyzacji inwestycji.



Rys. 6. Koszt plazmowej utylizacji odpadów o proporcji: 70% – frakcja organiczna, 30% – frakcja nieorganiczna

W Politechnice Łódzkiej przeprowadzono wiele prac badawczych dotyczących plazmowej wtryskiwarki odpadów toksycznych i niebezpiecznych [5-12]. Dla przykładu w wyniku spalania lub pirolizy odpadów o morfologii zbliżonej do odpadów szpitalnych otrzymuje się karbonizat (popiół, żużel i sadza), który stanowi do 23,3% wyjściowej masy odpadów o składzie przedstawionym w tabeli 1. Karbonizat taki po przeprowadzeniu wtryskiwarki w komorze plazmowej w temperaturze 1700°C, przekształcony zostaje w szkło-podobny produkt w postaci zgranulowanej stanowiący 19,8% masy wyjściowej odpadów. Jego skład przedstawiony jest również w tabeli 1.

W procesie plazmowej wtryskiwarki otrzymuje się zmniejszenie masy stałych pozostałości o 15%, podczas gdy w technice zastalania cementowego następuje zwiększenie masy o co najmniej o 30%. Przeprowadzono również analizy na zawartości zanieczyszczeń w ekstraktach wodnych otrzymanego karbonizatu oraz wtryskiwarki.



Rys. 7. Koszt plazmowej utylizacji odpadów o proporcji: 10% - frakcja organiczna, 90% - frakcja nieorganiczna.

Tabela 1. Wyniki testu wypłukiwalności karbonizatu i wtryskiwarki jako zawartość w ekstrakcie wodnym [mg/m³]

Oznaczenie	Stężenie dopuszczalne *	Stężenie dopuszczalne **	Karbonizat	Wtryskiwarka
PH	6,5–9		5,6	6,8
Cl	1000		1250	<10
Substancje rozpuszczone	2000		6010	<20
Zn	2	0,3	0,8	0,01
Cu	0,5	0,3	0,02	<0,01
Cd	0,1	0,05	0,02	<0,01
Pb	0,5	0,05	0,3	<0,01

*) Stężenie dopuszczalne w ściekach do wód i do ziemi wg: Dziennik Ustaw nr 116, poz 503 (rozporządzenie M.O.Ś.Z.N. I L. z dnia 5 11.1991),
 **) Stężenie dopuszczalne w ściekach do wód i do ziemi wg: LAGA - Municipal Waste Regulations - Niemcy.

Porównując wypłukiwalność produktu pierwotnego po spalaniu odpadów (karbonizatu) z produktem plazmowej wtryskiwarki (wtryskiwarką) stwierdzono, że: zawartości substancji rozpuszczonych i chloru w ekstrakcie wodnym karbonizatu oraz współczynnik pH nie spełniają norm polskich, a zawartości cynku i ołowiu – przepisów niemieckich, podczas gdy w teście wypłukiwalności wtryskiwarki wszystkie stężenia nie przekraczają wartości dopuszczalnych, zarówno przez przepisy polskie, jak i, bardziej rygorystyczne, przepisy niemieckie (tabela 1).

Wykonano także badania wytrzymałości mechanicznej wtryskiwarki na ściskanie wg PN-B-6710, stwierdzając wysoką wytrzymałość (powyżej 0,5 MPa), przekraczającą wymogi US EPA (HAZCON Solidification Process, US EPA/540/A5-89/001 Cincinnati OH 1989), gdzie za dostateczną wytrzymałość zastalonych odpadów przyjmuje się wartość 0,352 Mpa.

5. Podsumowanie

W ostatnim dziesięcioleciu powstały nowoczesne systemy plazmowe, mogące mieć zastosowanie do skutecznej i bezpiecznej utylizacji odpadów.

Budowa i eksploatacja plazmowego systemu utylizacji odpadów może być opłacalna już wtedy, gdy koszt innej formy utylizacji przekroczy 44 euro/tonę. Biorąc pod uwagę fakt, że zeroemisyjność, typowa dla plazmowej utylizacji, nie jest osiągalna przez jakiegokolwiek inne formy postępowania z odpadami (składowanie, spalanie, piroliza, zastalanie cementowe), koszt plazmowej utylizacji jest bardzo konkurencyjny.

6. Literatura

- Kordylewki W., Zacharczuk W., Kasprzyk K., *Modyfikacja popiołu i żużla metodą wtryskiwarki*, Ochrona Powietrza 2003 t. 37 nr 3 s. 84–88.
- Pampuch R., Haberko K., Kordek M., *Nauka o procesach ceramicznych*, Warszawa, PWN, 1992.

3. McLellan G. W., Shand E. B., *Glass Engineering Handbook*. McGraw – Hill Book Company, New York 1984.
4. Marc G, Joos. *Plasma based total treatment of waste and renewable energy sources/ Ecological and economic aspects*. Materials of Colloquium Ghent University. 21st March 2002.
5. Cedzyńska K., Kołaciński Z., *Plasma Destruction of Toxic Chloroorganic Wastes Towards Zero Residues*, Journal of Advanced Oxidation Technologies ISSN 1203-8407 Science & Technology Network, Inc. J. Adv. Oxid. Technol. Vol. 7, No. 1, 2004.
6. Cedzyńska K., Kołaciński Z., Izydorczyk M., Sroczynski W., *Thermal plasma treatment of waste incinerator ash*, in „*Progress in Plasma Processing of Materials*”, ed. P. Fauchais and J. Amouroux, Begell House inc., 1999, pp. 707 – 711.
7. Cedzynska K., Kolacinski Z., Izydorczyk M., Sroczynski W., *Vitrification of hospital waste incinerator residues*, Proc. of the 14th International Symposium on PLASMA CHEMISTRY, pp. 2435 – 2439, Praga 1999.
8. Cedzynska K., Kolacinski Z., Izydorczyk M., Sroczynski W., *Plasma vitrification of waste incinerator ashes*, Proc. of the Int. Ash Utilization Symposium, CD. Materials for the next millennium, 5 p., Lexington, Kentucky USA, 1999.
9. Cedzynska K., Kolacinski Z., *Plasma technologies for environmental protection* – rozdział książkowej publikacji, in special edition of Kluwer Academic/Plenum Publishers on „Thermal Solid Waste Utilization in Regular and Industrial Facilities” Environmental Science Research vol. 58, pp. 133 – 144.
10. Cedzynska K., Kolacinski Z., Sroczynski W., Campbell L. C., *Solidification of asbestos wastes*, Proc. 5th Conf. on „Environmental and Mineral Processing” 22–24.06.2000, Ostrava, Part II, pp. 565 – 570.
11. Kolacinski Z., Cedzynska K., Szymanski L., *Thermal plasma systems for waste treatment*, Proc. 5th Conf. on „Environmental and Mineral Processing” 22–24.06.2000, Ostrava, Part II, pp. 663 – 668.
12. Izydorczyk M., Sobiecka E., Cedzynska K., Kolacinski Z., Szymanski L., *Plasma System Vitrification of Toxic Ash from Hospital Waste Incinerator*, XXV Int. Conf. on „Plasma in Ionized Gases” – Nagoya, Japan, 17–22 July 2001, vol. 4 p. 91.

Zbigniew Kołaciński
Politechnika Łódzka

Łukasz Szymański
Akademia Humanistyczno-Ekonomiczna w Łodzi

Fotokopia artykułu z Biuletynu Techniczno – Informacyjnego SEP nr 1/2010, 05.2010