

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Wydział Biologii i Nauk o Ziemi

Instytut Ekologii i Ochrony Środowiska

Stanisław Linert

nr. albumu 225.789

PRACA MAGISTERSKA

na kierunku OCHRONA ŚRODOWISKA

**Termiczno - mikrofalowe unieszkodliwianie materiałów
niebezpiecznych w reaktorach mikrofalowych
na przykładzie azbestu, osadów organicznych,
mineralnych i gazów odlotowych ze spalarni odpadów**

Praca magisterska napisana pod kierunkiem

dr hab. Stanisław Biniak, prof. UMK

Katedra Chemii Materiałów, Adsorpcji i Katalizy



Toruń 2009

Pracę przyjmuję i akceptuję

Potwierdzam złożenie pracy dyplomowej

.....

.....

data i podpis opiekuna pracy

data i podpis pracownika dziekanatu

*Moc serdecznych podziękowań
Panu dr hab. Stanisławowi Biniakowi, prof. UMK
Panu dr hab. Tadeuszowi Pawlikowskiemu, prof. UMK
Panu dr Ryszardowi Parosie
oraz mojej rodzinie za pomoc wsparcie i wiele cennych
rad oraz wyrozumiałość podczas pisania tej pracy*

SPIS TREŚCI

1. Wstęp.....	5
2. Cel i zakres pracy.....	7
1. Część technologiczno – prawna	9
1.1. Wprowadzenie i przedstawienie założeń technologii z zastosowaniem procesów termiki mikrofalowej.....	10
1.1.1. Wytwarzanie ciepła przez mikrofałe.....	10
1.1.2. Procesy technologiczne wykorzystujące termikę mikrofalową.....	18
1.2. Stan prawny i technologiczny usuwania materiałów niebezpiecznych i uznanych za niebezpieczne.....	28
1.2.1. Azbest.....	28
1.2.2. Odpady medyczne i weterynaryjne.....	30
1.3. Badawcze procesy technologiczne oparte na termice mikrofalowej.....	32
1.3.1. Procesy technologiczne MTT – Microwave Thermal Treatment.....	32
1.3.2. Procesy karbonizacji odpadów organicznych z ubojni drobiu, oraz zwierząt padłych w wyniku chorób w technologii MCS.....	40
1.3.3. Procesy oczyszczania powietrza i niszczenia WWA w technologii MOS MCS-HR.....	42
2. Opis technik badawczych.....	46
2.1. Analiza elementarna i oznaczenie popiołu.....	47
2.2. Mikroskopia elektronowa i metody pokrewne.....	48
2.2.1. Badanie skaningowe eternitu i produktu mikrofalowej utylizacji – atonitu.....	51
2.2.2. Karbonizacja i mineralizacja odpadów organicznych – zwierzęcych.....	54

2.2.3. Karbonizacja i mineralizacja odpadów organicznych z ubojni drobiu.....	61
2.2.4. Mikrofalowa karbonizacja opon samochodowych.....	64
2.2.5. Karbonizacja zanieczyszczeń ropopochodnych.....	68
2.3. Pomiary analizatorem zanieczyszczeń gazowych.....	72
2.4. Analiza chemiczna z procesów wymywania pierwiastków zawartych w atonicie.....	79
3. Wyniki i dyskusja.....	82
3.1. Atonit.....	83
3.2. Odpady organiczne.....	87
3.2.1. Z ubojni drobiu i utylizacji termicznej zwierząt.....	87
3.2.2. Oczyszczanie gazów odlotowych.....	89
3.2.3. Oczyszczanie z WWA i ropopochodnych.....	93
4. Podsumowanie i Wnioski.....	96
4.1. Podsumowanie.....	97
4.2. Wnioski.....	99
5. Literatura.....	103

...” si ad naturam vives, numquam eris pauper...”

Seneka Młodszy

1. Wstęp

... „ Kto żyje w zgodzie ze środowiskiem, ten nigdy nie będzie biedny”... słowa wypowiedziane wiele set lat wcześniej, w naszych czasach nabierają w pełni znaczenia. Wytwarzamy tysiące ton odpadów i śmieci. Miejsc do składowania tych „ nikomu nie potrzebnych produktów ” jest coraz mniej, znaczna część nawet na składowiskach stwarza zagrożenie dla nas i środowiska, dlatego Ci co zajmują się i ich przetworzeniem stają się niejednokrotnie potentatami finansowymi. W obecnych czasach trzeba sięgać do najnowszych zdobyczy nauki i techniki aby unicestwić zbędne produkty i wyroby działalności człowieka.

Epoka mikrofal została zauważona w momencie odkrycia fal radiowych, w 1888 roku fizyk niemiecki Heinrich Hertz zauważył, że przeskok dużej iskry powoduje przeskok małej iskry w przerwie uzwojenia cewki z drutu, umieszczonej w pewnej odległości. Doświadczenie to doprowadziło do odkrycia fal radiowych, i mikrofal, stanowiących niewielką część zakresu promieniowania radiowego. Pierwszymi urządzeniami generującymi promieniowanie mikrofalowe były skonstruowane podczas II wojny światowej w Anglii radary do lokalizacji ruchów lotnictwa niemieckiego. Źródłami promieniowania mikrofalowego najczęściej są prądy wielkiej częstotliwości, płynące w antenach urządzeń nadawczych. Mikrofałe generowane są podobnie do fal radiowych, lecz o wyższej częstotliwości. Przesyłanie fal elektromagnetycznych wymaga rozwiązania problemu zakodowania informacji w postaci zmodulowanej amplitudy fali nośnej. Propagacja mikrofal jest ograniczona do zasięgu bezpośredniej widoczności, gdyż ulegają w bardzo małym stopniu ugięciom i odbiciom od jonosfery. Ulegają rozpraszaniu, tłumieniu i odbiciu oraz od obiektów o dużej gęstości, atmosfery i innych ośrodków.

Energia transportowana poprzez promieniowanie mikrofalowe jest znacznie mniejsza niż energia dysocjacji wiązania chemicznego, nawet tak słabego jak wiązanie wodorowe.

Badania nad wpływem mikrofal na człowieka trwają, można stwierdzić, że przesada w każdej sprawie niesie ze sobą negatywne skutki. Warto się zastanowić, czy nie istnieją poważniejsze zagrożenia naszego bytu niż fale, których nie widzimy, a których wpływ na człowieka pozostaje zagadką. Jaki jednak wpływ mają mikrofałe izolowane od środowiska. Mikrofałe mają podobną częstotliwość do fal wytwarzanych przez nasz mózg (typu Alfa i delta), badania

wykazały, że promieniowanie wpływa na przebieg fal mózgowych. Potwierdzają zapisy w przebiegu EEG i spoczynkowego ciśnienia krwi. Wpływ pola mikrofalowego może być przyczyną rozdrażnienia, uczucia zmęczenia, senności, bólów głowy, podenerowania, apatii na którą uskarżają się niekiedy mieszkańcy domów, na których postawiono maszt przekaźnikowy tych negatywnych powiązań jeszcze nie udowodniono.



Ryc. 1 Widmo pola mikrofalowego – widoczne pasma rozpraszania i tłumienia [1]

Jest to technika dnia wczorajszego znajdująca się w zasięgu naszej ręki, istota mikrofal tkwi w przemieszczaniu się energii. W przyrodzie nic nie ginie energia mikrofal napotykając na przedmiot o dużej gęstości (np. ciało ludzkie, potrawa) ulega zamianie na energię kinetyczną cząstek budujących dany obiekt. Mikrofałe niosą ze sobą porcje energii powodujące rotację cząstek w zmiennym polu elektrycznym bez zmiany struktury chemicznej, i nie zrywają wiązań chemicznych. Upraszczając problem, mikrofałe nie powodują zmian w budowie chemicznej białek, cukrów, tłuszczów, witamin – produktów budujących ludzki organizm. Jednak mikrofałe w nowoczesnych technologiach zaprzęgnięte przez człowieka potrafią znacznie więcej niż podgrzewać potrawy ich właściwości zostają wykorzystane do niszczenia materiałów niebezpiecznych wyprodukowanych przez człowieka jak i istniejących w naturalnym środowisku, takich jak minerał azbestu wykorzystywany przez człowieka od najdawniejszych czasów, od przedmiotów użytkowych do produktów przemysłowych, w pewnym okresie traktowany jako niezastąpiony w procesach technologicznych.

2. Cel, zakres pracy

Celem i zakresem pracy jest wykazanie celowości, zasadności stosowania i rozwoju procesów technologiczno - badawczych opartych o nie wykorzystane dotychczas procesy mikrofalowe w przemysłowych systemach ochrony środowiska. Procesów termiki mikrofalowej polegających głównie na zamianie energii fali elektromagnetycznej w energię cieplną, rozprzodzaną równomiernie po przedmiocie z wykorzystaniem zasady wyrównywania temperatur.

Wykorzystywanie procesów mikrofalowych w technologiach MTT, MCS i MOS do unieszkodliwiania wyprodukowanych przez człowieka niebezpiecznych produktów posiada trwałe uwarunkowania techniczno – ekonomiczne stanowiąc podstawy procesów niszczenia nie tylko materiałów niebezpiecznych, lecz będąc wsparciem technologicznym w procesach recyklingu zakresie przemysłowych procesów ochrony środowiska.

Cele szczegółowe

- 1. Wykazanie przydatności technologii MTT do utylizacji azbestu (płyt eternitowych poprzez szczegółową analizę produktu obróbki.*
- 2. Wykazanie przydatności technologii MCS do utylizacji odpadów organicznych (z ubojni oraz zwierząt utylizowanych w wyniku chorób, epidemii czy pandemii). Poprzez analizę struktury i właściwości stałych produktów degradacji.*
- 3. Wykazanie przydatności technologii MCS do procesów utylizacji – karbonizacji opon samochodowych.*
- 4. Wykazanie przydatności technologii HR do karbonizacji zanieczyszczeń ropopochodnych i utylizacji WWA.*
- 5. Wykazanie skuteczności technologii MOS do niszczenia zanieczyszczeń w gazach odlotowych urządzeń technologicznych.*
- 6. Wykazanie przydatności i rzetelności zastosowanych metod analitycznych i mikroskopowych do oceny skuteczności procesów utylizacji wybranych odpadów.*

Praca uwzględnia analizę obecnego stanu prawnego, wykazując krótkowzroczność ustawodawcy, nie przewidującego rodzimego rozwoju technologii innowacyjnych jak i Dyrektywy U.E. dotyczącej stosowania najnowszych dostępnych technik (BAT).

Wykazanie, że istniejące rozwiązania technologiczne, oparte o procesy termiki mikrofalowej powinny być powszechnie stosowane w przemysłowych systemach ochrony środowiska.

Doskonalenie stosowanych metod, procesów technologicznych i bezpośrednia współpraca z krajowymi ośrodkami naukowo – badawczo – rozwojowymi, może i musi zaowocować dynamicznym postępem w tej dziedzinie oraz wprowadzać coraz bardziej energooszczędne rozwiązania technologiczne rzutujące na efekty ekonomiczne.

Nie będzie rozwoju nowoczesnych technologii bez rozwoju nauki, i rozwoju nauki bez rozwoju innowacyjnych technologii.

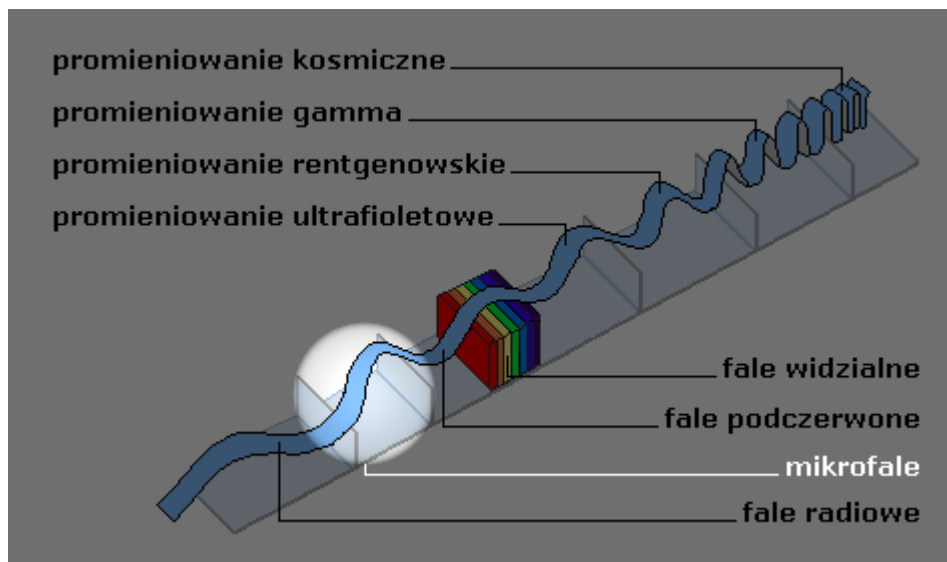
1. Część technologiczno – prawna

1.1. Założenia technologii z zastosowaniem procesów termiki mikrofalowej

1.1.1. Wytwarzanie ciepła przez mikrofałe

Mikrofałe są najkrótszym rodzajem fal radiowych, ich długości wynoszą od 1mm do 30cm i częstotliwości 1-300 GHz. Jest to swoisty rodzaj promieniowania elektromagnetycznego, takiego, które rozchodzi się w postaci przenikających się fal elektrycznych i magnetycznych.

Mikrofałe ulegają odbiciu od obiektów o dużej gęstości, oraz rozpraszaniu i tłumieniu w atmosferze i innych ośrodkach. Tłumienie jest spowodowane głównie obecnością opadów deszczu czy śniegu. Intensywność tłumienia zależy od długości fali.



Ryc.2 Granice zakresu mikrofal od strony mniejszych długości stanowią fale podczerwone, od strony większych wyznaczają możliwości techniki generacji i przesyłania [2]

Pole elektryczne przyłożone do dielektryka powoduje powstanie indukcji elektrostatycznej D czyli zaistnienie przesunięcia elektrycznego. Wartość powstałej indukcji związana jest z wartością jednorodnego pola elektromagnetycznego E powstającego w dielektryku.

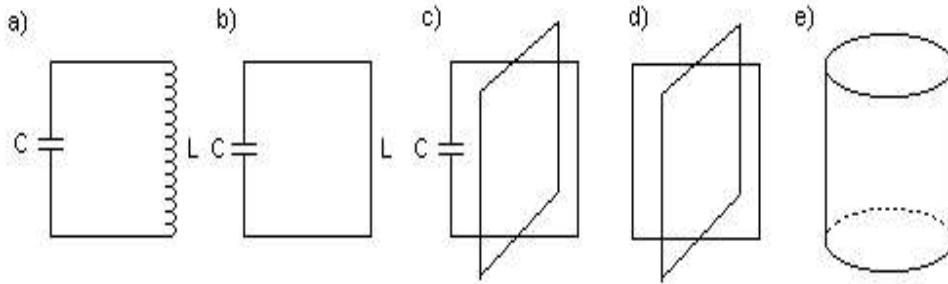
Wielkości indukcji elektrostatycznej jak i pola elektromagnetycznego możemy określić przy pomocy wzorów ogólnych;

Natężenie pola Lorentza E_2 jest również funkcją polaryzacji P .

Natężenie pola Lorentza E_2 jest również funkcją polaryzacji P .

Dla hipotetycznej kuli otaczającej rozpatrywany jon lub atom wg Lorentza wynosi:

$$E_2 = \frac{P}{3\epsilon_0}$$



Rys. 3 Przejścia od obwodu ze stałymi skupionymi do obwodu ze stałymi rozłożonymi tworzenia rezonatora cylindrycznego[3]

Związek zachodzący między natężeniami lokalnego pola elektrycznego E_{loc} a polem jednorodnym E i polaryzacją P możemy opisać zależnościami matematycznymi z określonymi i przyporządkowanymi wielkościami z uwzględnieniem kształtów i rodzaju materiałów, przykładowy opis matematyczny dla kuli wynosi;

$$E_{loc} = E_0 + E_1 + E_2 + E_3 = E + \frac{P}{3\epsilon_0}$$

Polaryzacja dielektryka jest powstającym mechanizmem przemieszczania się ładunków opartym na zdolności gromadzenia energii wskutek przemieszczania dodatnich i ujemnych ładunków. Pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego oraz istniejących sił przyciągania atomowego i cząsteczkowego (molekularnego). Pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego zaburzona zostaje istniejąca równowaga powodując separację przestrzenną ładunków o różnych znakach. Natomiast częstotliwość zmiennego pola elektrycznego określa typ polaryzacji, w praktyce wykorzystujemy cztery typy polaryzacji;

1. Polaryzacja ładunków powodowane jest wzrostem reakcji niskocząsteczkowej typu VLF lub LF , jest podstawowym typem polaryzacji stosowanej w elektronice półprzewodnikowej. Pod wpływem pola elektrycznego na przeszkodach gromadzą się ładunki elektryczne, tworząc separację polaryzuje materiał.

2. Polaryzacja elektronowa zachodzi w przedziale fal widzialnych i promieniowania ultrafioletowego (ryc. 2), w której chmura elektronów o ładunku ujemnym otaczająca jądro przemieszcza się pod wpływem pola elektrycznego w kierunku zgodnym z jego ruchem.

3. Polaryzacja jonowa proces zachodzący w przedziale fal podczerwonych (ryc. 2), zjawisko może zaistnieć w wyniku rozdzielenia jonów dodatnich i ujemnych w cząsteczce.

4. Polaryzacja przez porządkowanie dipoli proces może powstać i istnieć w częstotliwościach *HF* i *zakresie mikrofal*. W wyniku powstałej polaryzacji zachodzi intensywny proces nagrzewania dielektryka już na poziomie molekuł.

Istotnym zjawiskiem dla procesów unieszkodliwiania materiałów niebezpiecznych przy pomocy mikrofal jest zjawisko polaryzacji powstające w zmiennym polu elektrycznym z wykorzystaniem indukowanego momentu dipolowego na poziomie makroskopowym. W zmiennym polu orientacja dipoli zmienia się cyklicznie wraz ze zmianą okresu pola T , przy niskich częstotliwościach łatwo możemy synchronizować orientacje dipoli z polem. Zwiększając częstotliwość zwiększamy wzrost inercji molekuł z dominującą rolą sił wiązania, wówczas ośrodek staje się tetanizowany a polaryzacja dipolowa zostaje wstrzymana, natomiast przenikalność zdąża do przenikalności optycznej ϵ_{∞} , zależność tę możemy wrazić ogólnym wzorem ;

$$\epsilon_{\infty} = n^2$$

Przy „ n „ będącym indeksem optycznym ośrodka ($n = c/v$)[4]

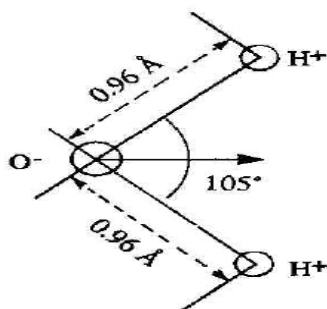
Wiązania między molekułami

Słabe siły przyciągania międzymolekularnego są czynnikiem poprawiającym wartość i sprawność mechanizmu odpowiedzialnego za nagrzewanie dielektryka, istnieją różne typy wiązań międzymolekularnych. W rozważaniach ograniczę się do wiązań wodorowych powstających najczęściej między dipolami wodoru i molekułami elektrycznie ujemnymi jakim jest tlen w cząsteczce wody. Typowym dla zobrazowania przykładem jest czworościanowa struktura lodu.

Pomiary przenikalności elektrycznej pozwalają opisywać zachowania się dielektryka, do opisu stosowane jest pojęcie zespolonej przenikalności elektrycznej „ ϵ „ Metody pomiaru wielkości przenikalności zostały opisane przez T. Morawskiego czy J.A. Dobrowolskiego. Najogólniej ujmując wartości ϵ' i ϵ'' czyli wartości przenikalności elektrycznej są metodami transmisyjnymi dla wartości większych i dużych rezonansowych z błędem pomiaru $< 1\%$.

Dielektryki wodniste molekuły wody cechuje wyjątkowo wysoka zdolność polaryzacji, dzięki temu woda jest idealnym materiałem do nagrzewania mikrofalowego. Atomy wodoru tworzą z tlenem kąt 105° , przy odległości O – H wynoszącej 0,096nm, powstały moment dipolowy skierowany jest wzdłuż dwusiecznej kąta HOH i przyjmuje wartość $0,62 \cdot 10^{-29}$ cm. Nie rozpoznano dotychczas dobrze właściwości wody na granicach różnych form stanów skupienia, w zależności od zaistniałej sytuacji woda może być w stanie ciekłym z tendencją w

kierunku krystalizacji lub przechodzenia w stan gazowy.



Ryc. 4 Cząsteczka dipolu wody[3]

Badając wodę znajdującą się w polu mikrofalowym o częstotliwości 3GHz otrzymujemy wyniki;

Tab. 1 Wartości dielektrycznych wody na pograniczu różnych stanów skupienia

LP	Temperatura $t [^{\circ}\text{C}]$	Przenikalność ϵ'	Tangens kąta stratności $\text{tg}\delta$
1.	lód	3,2	0,0009
2.	1,5	80	0,31
3.	95	52	0,047

Zestawione i przedstawione w tabeli porównania pogranicza stanów skupienia wody zauważamy różne jej właściwości relaksacyjne, co w dalszej pracy będzie miało znaczenie gdyż woda pełni nie tylko rolę dielektryka w procesach termiki mikrofalowej. Woda znajdująca się na granicy zmiany stanów skupienia może przyjmować właściwości relaksacyjne krystalicznego lodu lub cieczy. Jaki będzie wpływ wody podczas procesów powstawania ciepła ?

Powstawanie ciepła

Nagrzewanie dielektryka polarnego powstaje w wyniku częściowego rozpraszania energii pola elektromagnetycznego. Energia rozpraszania pojawia się w zakresie częstotliwości relaksacji osiągając maksimum dla częstotliwości przy której ϵ'' dąży do wartości maksymalnej. Występujące w procesie nagrzewania mechanizmy molekularne są niezwykle skomplikowane, w najprostszym ujęci proces nagrzewania możemy przyrównać do tarcia obracaniu dipoli przeszkadzają istniejące międzymolekularne granice, stąd pochodzenie histerezy pomiędzy polem a polaryzacją. Na poziomie makroskopowym moc rozpraszana w

postaci ciepła w objętości v jest proporcjonalna do mocy elektromagnetycznej przenikającej tą objętość (tj. do kwadratu lokalnego pola elektromagnetycznego)

$$\frac{P_d}{V} = \sigma_d E_{loc}^2$$

gdzie; $\sigma_d = \omega \varepsilon'' = \omega \varepsilon' \operatorname{tg} \delta$

podstawiając wartości do wzoru podstawowego otrzymujemy;

$$\frac{P_d}{V} = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r'' E_{loc}^2 = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon_r'' E_{loc}^2 = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon_r' \operatorname{tg} \delta E_{loc}^2$$

Nagrzewanie jest najskuteczniejsze, gdy ε'' osiąga wartość maksymalną a $\operatorname{tg} \delta$ nie przyjmuje wartości maksymalnej. Wynika to z faktu, że ε' zmniejsza się przy zbliżaniu do rezonansu. Pole lokalne w materiale jest różne dla różnego pola padającego. Dla promieniowania wzdłuż osi z mamy:

$$P(z) = P_0 e^{-2\alpha z}$$

w odległości od d_1 otrzymujemy wartości;

$$\int_0^{d_1} e^{-2\alpha z} dz = \frac{1}{2\alpha} (1 - e^{-2\alpha d_1})$$

stąd zapis sumaryczny wzoru przyjmijmy postać;

$$\frac{P_d(d_1)}{V} = 55.6325 \times 10^{-12} f \varepsilon_r'' E_0^2 \frac{1}{2\alpha} (1 - e^{-2\alpha d_1})$$

Równanie jest słuszne dla cylindra o długości d_1 i jednostkowym przekroju. Problem pojawia się przy analizie innych kształtów. Na przykład sferoidy o półosiach a i b , wzór należy pomnożyć przez współczynnik:

$$F \approx 1 + \frac{1}{\pi} \frac{a}{b} \left(1 - \frac{b^2}{a^2} \right)^{-b/2a}$$

Problem występuje dla materiału niejednorodnego przy różnych ośrodkach rozdzielonych granicami materiału anizotropowego. Rozpatrując przenikalność jako funkcję kierunku dla przenikalności zmieniającej się z temperaturą. Ciepło generowane w ośrodku jest emitowane do otoczenia lub innego ośrodka dzięki zjawisku: przewodzenia, konwekcji i promieniowania. Przepływ ciepła przekazywanego przez przewodzenie w kierunku x można opisać zależnością [W]:

$$q_{\Lambda} = -\Lambda s \frac{dT}{dx}$$

gdzie;

Λ - przewodność termiczna [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$],

s - przekrój poprzeczny powierzchni, przez którą przepływa ciepło.

Promieniowanie występuje tylko na powierzchni materiału, można je opisać przy pomocy twierdzenia Stefan'a:

$$q_r = \sigma_s e S T^4$$

gdzie:

σ_s - stała Stefan'a wynosi ($5.67 \cdot 10^{-8}$ [$\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$]),

S - powierzchnia promieniująca,

e - współczynnik emitowania.

Konwekcja występuje tylko w materiale w stanie ciekłym:

$$q_c = \alpha_c s \Delta T$$

gdzie;

ΔT - różnica temperatury,

S - przekrój poprzeczny,

α_c - współczynnikiem transferu ciepła [$\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$].

Przyjmując założenie, ośrodek dla którego wymiana ciepła występuje wyłącznie przez przewodność. Wówczas nagrzewanie mikrofalowe ośrodka możemy opisać standardowym równaniem wymiany ciepła, zawierającego wewnętrzne źródło ciepła. Przy takim założeniu dla płytki równanie przyjmie postać:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{q(x, y, z)}{\Lambda} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t}$$

α oznaczono dyfuzję termiczną przedstawianą wartością [m^2s^{-1}] i wyrażoną zależnością:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\rho C_p}$$

przy przyjętych oznaczeniach;

ρ - gęstością,

C_p - ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu,

$q(x,y,z)$ - moc na jednostkę objętości [Wm^{-3}] generowaną przez mikrofałe w punkcie (x,y,z) :
wyrażenie przyjmie postać zapisaną wzorem;

$$q = \frac{P_d}{V}$$

Dla obiektów cylindrycznych wzór ma postać:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{q(z,r)}{\Lambda} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t}$$

Dla obiektów sferycznych przyjmuje postać;

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{q(r)}{\Lambda} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t}$$

Dla płytki o grubości d_1 , w której $T(x_0,0)$ jest temperaturą w miejscu x_0 w czasie $t=0$, temperatura w miejscu x w czasie t może być zapisana jako:

$$T(x,t) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{d_1} T(x_0,0) \sqrt{\frac{\pi}{\alpha t}} \left[e^{-(x-x_0)/4\alpha t} \right] dx_0$$

Przy założeniu, że generowana moc przyjmuje postać;

$$P(x) = P_0 e^{-2\alpha x}$$

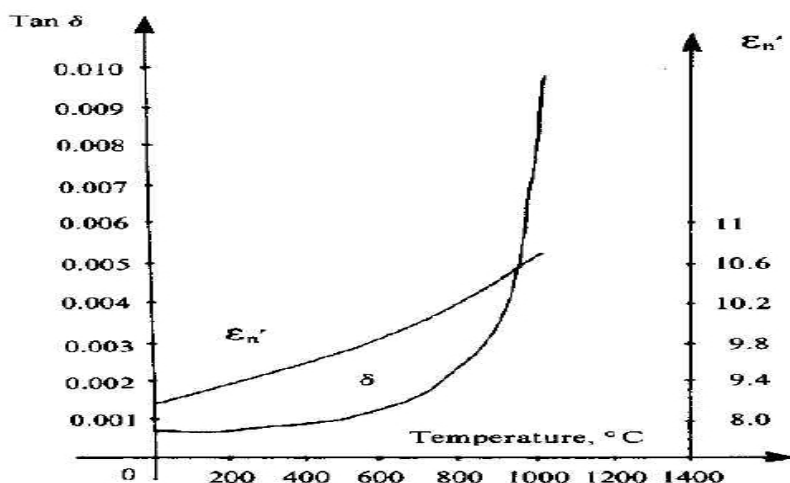
Wzór po przekształceniu przyjmie postać,

$$T(x,t) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{d_1} T(x_0,0) \sqrt{\frac{\pi}{\alpha t}} \left[e^{-(x-x_0)/4\alpha t} \right] e^{-2\alpha x} dx_0 dx$$

Nagrzewanie mikrofalowe może być symulowane przy pomocy równań podanych powyżej.

Droga propagacji ciepła

Wiele materiałów stałych ma bardzo małe straty dielektryczne, które jednak wzrastają wraz ze wzrostem temperatury. Wiele tlenków metali prawie nie wykazuje strat w zakresie niskich temperatur, stają się jednak bardzo stratnymi w zakresie kilkuset stopni. Ich $\text{tg}\delta$ rośnie ze wzrostem temperatury i przybierając charakter lawinowy, zaprezentowano na wykresie .



Ryc. 5 Przebieg wzrost strat w funkcji temperatury

Stabilizacja temperatury jest możliwa tylko wtedy, kiedy ciepło może być oddalone z dostatecznie dużą szybkością lub przez ograniczenie mocy mikrofalowej. Roussy i inni zaproponowali analizę drogi termicznej w materiale ziarnistym jako wymianę ciepła przez konwekcję, przedstawili przy pomocy szeregu Taylor'a

$$\varepsilon_r''(T) = \varepsilon_{r0}'' + \varepsilon_{r1}''(T - T_0) + \varepsilon_{r2}''(T - T_0)^2$$

gdzie:

T_0 - temperatura początkowa.

Równanie magazynowania energii przyjmie wówczas postać:

$$mC_p \frac{\partial T}{\partial t} + q_c = \varepsilon_r'' P_i$$

gdzie:

m - masa,

q_c - ciepło oddalone przez konwekcję z $\Delta T = T - T_0$, a

P_i - jest proporcjonalna do mocy padającej w przestrzeni wolnej.

Równanie ma rozwiązanie w postaci;

$$\int_0^T \frac{1}{n_0 + n_1 u + n_2 u^2} du = t$$

Przy wartościach określonych dla;

$$n_0 = \frac{\varepsilon_{r0}'' P_i}{mC_p}; \quad n_1 = \frac{\varepsilon_{r1}'' P_i - q_c}{mC_p}; \quad n_2 = \frac{\varepsilon_{r2}'' P_i}{mC_p}$$

Można pokazać, że jeśli:

$$n_2 < n_1^2 / 4n_0$$

to T zmierza do wartości skończonej i system jest stabilny. Dla

$$n_2 > n_1^2 / 4n_0$$

system jest niestabilny, a dla

$$n_2 = n_1^2 / 4n_0$$

system jest krytyczny: $T(t)$ jest hiperbolą, a jej asymptota pozioma określa temperaturę krytyczną T_c :

$$T_c - T_0 = \frac{-2n_0}{n_1} = \sqrt{\frac{n_0}{n_2}} = \sqrt{\frac{\varepsilon''_{r0}}{\varepsilon''_{r2}}}$$

T_c charakteryzuje dany materiał i jest najwyższą możliwą temperaturą, przy której zachowana jest równowaga między nagrzewaniem i chłodzeniem. W materiałach twardych i gęstych równowaga termiczna osiągana jest przez przewodność. W zależności od głębokości przenikania fali zachowanie termiczne może być stabilne w części materiału i niestabilne w innej, szczególnie blisko centrum.

1.1.2. Procesy technologiczne wykorzystujące termikę mikrofalową

Proces technologiczny niszczenia odpadów niebezpiecznych można podzielić z reguły na trzy etapy obejmujące;

- wprowadzenie odpadów do komory załadowczej reaktora mikrofalowego,
- beztlenowa dezintegracja materii organicznej w zakresie temperatur 800 – 3.500⁰C,
- rozdrobnienie neutralnej chemicznie pozostałości na granulaty stanowiący najczęściej składnik jednej z technologii budowlanych.

Po zamknięciu komory reaktora wewnątrz wprowadza się azot podając zasilanie sterujące procesem na generatory mikrofalowe, energia mikrofal kierowana na produkt sterowana jest programem komputerowym analizującym ilość energii pobieranej przez produkt podczas destrukcji struktur i rozpadu cząstek na elementy bezpostaciowe.

Zasadą mikrofalowego niszczenia jest przekazanie energii fotonów cząsteczkom materii organicznej lub związkom chemicznym znajdującym się w reaktorze, powodując początkową wibrację cząstek w wyniku której wydzielają się potężne ilości ciepła i następuje rozpad dotychczasowej struktury. W wyniku zachodzących reakcji złożone związki organiczne ulegają rozpadowi na lekkie związki organiczne stałe ulegające mineralizacji i karbonizacji

oraz związki gazowe. W wyniku procesu zachodzi pełna mineralizacja i karbonizacja wytwarzając masę bezpostaciową obojętną chemicznie oraz pewną ilość gazów odlotowych, które dla pewności zostają zubożniane dodatkowo w dopalaczach mikrofalowych.

Nateżenie promieniowania mikrofalowego na zewnątrz reaktora nie przekracza dopuszczalnych norm promieniowania nie stanowiącego zagrożenia dla człowieka, dodatkowo kontrolowane jest przez systemy dozoru i zabezpieczające.

Przedstawienie krajowych rozwiązań technologicznych oraz sprawnych energetycznie reaktorów mikrofalowych, unieszkodliwiających szeroką gamę niebezpiecznych odpadów. Charakteryzujących się szeregiem zalet technologicznych i nie stanowiących zagrożenia dla ludzi i środowiska naturalnego przy kosztach procesów technologicznych mniejszych od kosztów innych znanych już opracowań technologicznych i instalacji, muszą uwzględniać:

- krótki czas przygotowania reaktora do pracy – do 15 min.;
- bardzo dokładna stabilizacja temperatury procesu poprzez bezpośredni pomiar temperatury i regulację mocy mikrofal.

Jednym z najlepszych rozwiązań unieczynnienia małych ilości materiałów szczególnie niebezpiecznych jest urządzenie stosowane w laboratoriach do określania np. zawartości metali, pierwiastków i materiałów nieorganicznych. Reaktor ATON 0.2 daje możliwość szybkiego, precyzyjnego, powtarzalnego, efektywnego, bezpiecznego i wygodnego dla obsługi prowadzenia procesu spopielenia próbek. Procesy spopielenia można prowadzić w środowisku utleniającym, redukującym lub obojętnym, powstające produkty gazowe są eliminowane przez aktywnie działający układ wentylacyjny, sterownik umożliwia automatyczne sterowanie procesem wg wprowadzonej uprzednio procedury.

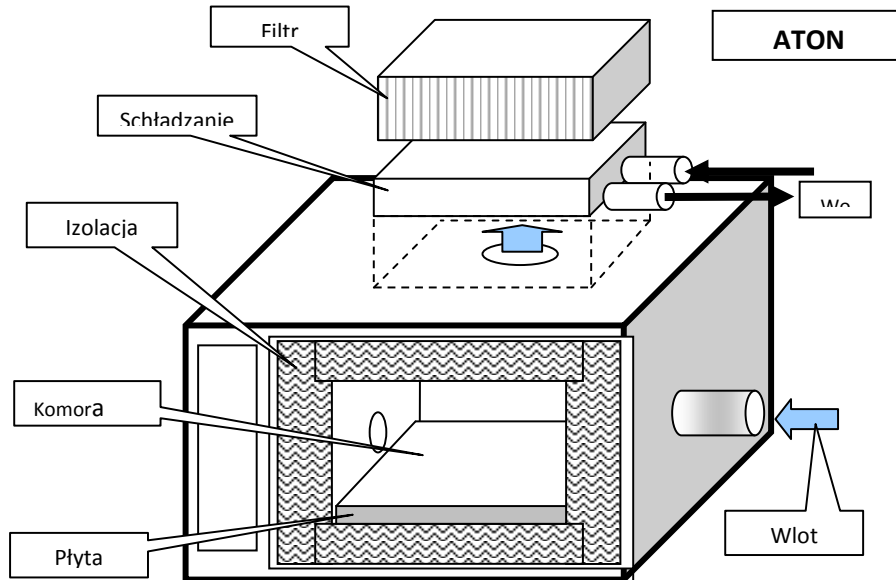
Zaprezentowana nowatorska metoda spopielenia materiałów przy pomocy mikrofal w reaktorze ATON 0.2 stosowana jest do przygotowania próbek do prac analitycznych jak i unieczynnienia szczególnie niebezpiecznych materiałów w małych ilościach.

W porównaniu do procesu prowadzonego w konwencjonalnym reaktorze z nagrzewaniem oporowym (piec muflowy), metodę *MICROASH* charakteryzuje szereg istotnych zalet:

Najważniejsze parametry użytkowe prezentowane przez reaktor to:

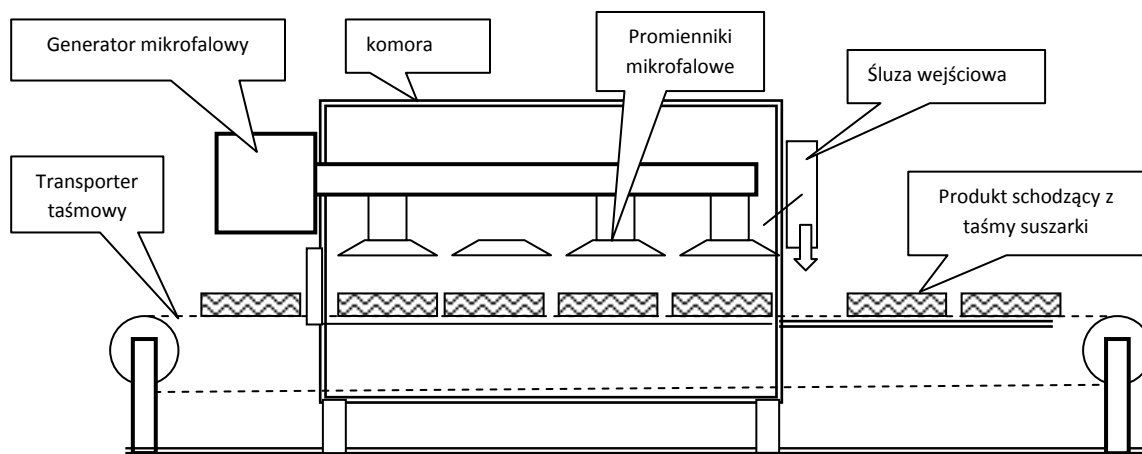
- wymiary wsadu: do 10cm x 8 cm x 5 cm.
- temperatura komory regulacja w zakresie 300°C do 1600°C.
- zasilanie: 230V, 50Hz, pobór mocy - do 1,8 kW.
- moc mikrofal: 1400 W (max).

- Czas nagrzewania utylizowanego materiału: do 5 minut
- Czas nagrzewania komory: do 15 minut (przy nastawie 1600°C).



Ryc. 6 Schemat reaktora mikrofalowego ATON 02[9]

Innym jest suszenie materiałów np. żywnościowych przez przegrzewanie granulatów w komorze reaktora mikrofalowego w procesach. Charakterystyczny efekt pochłaniania energii elektromagnetycznej przez cząsteczki wody pozwala nagrzewać wodę zawartą w produktach żywnościowych w całej objętości suszonego materiału i z możliwością kontroli procesu.



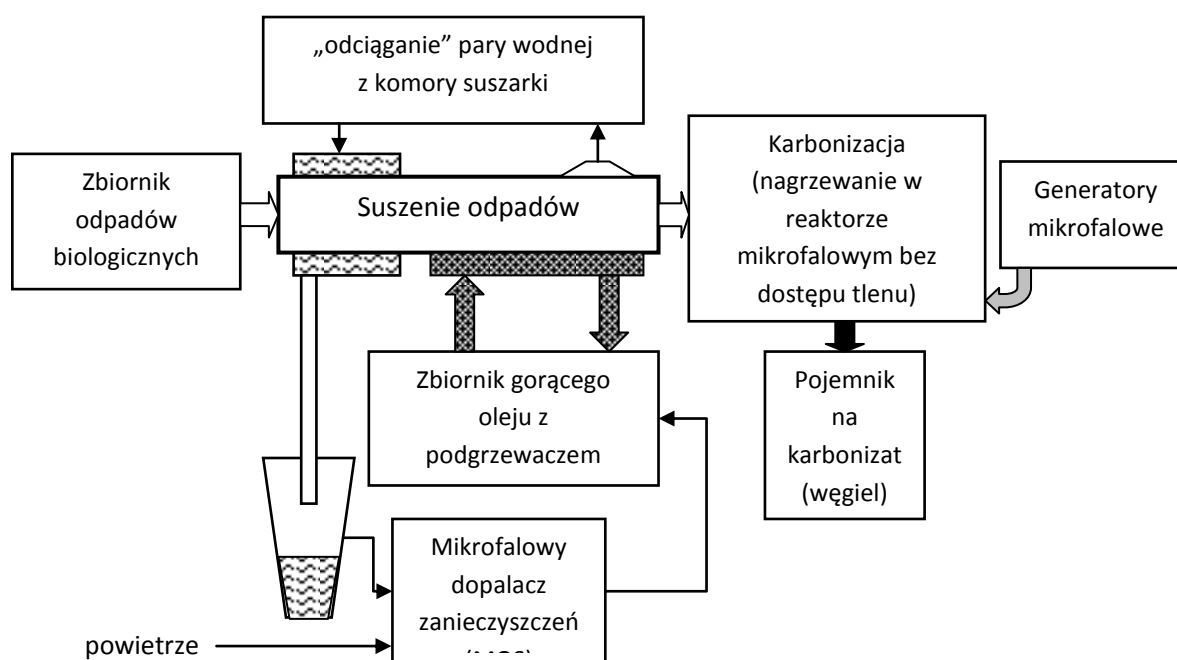
Ryc. 7 Schemat mikrofalowej suszarki taśmowej [8]

Warunkiem prawidłowego procesu suszenia mikrofalami jest emitowanie do komory suszarniczej strumienia energii mikrofal za pośrednictwem promienników mikrofalowych, aby zapewnić możliwie jednorodne nagrzewanie materiału w jego objętości, właściwy dobór gęstości mocy mikrofal w komorze zapewni usuwanie z komory powstającej pary wodnej.

Konstrukcje suszarek mikrofalowych podzielić można na następujące grupy:

- suszarki komorowe pracujące w ciśnieniu atmosferycznym,
- suszarki taśmowe,
- suszarki bębnowe próżniowe i pracujące ciśnieniu atmosferycznym,
- suszarki fluidalne i pulso-fluidalne.

Stosowane powszechnie metody utylizacji odpadów biologicznych składających się z wody oraz substancji organicznych pochodzenia zwierzęcego i roślinnego lub organicznych osadów ściekowych, polegają na ich wstępnym osuszaniu i spalaniu w dużych spalarniach. Niektóre odpady, po ich osuszeniu i sterylizacji, mogą być stosowane w rolnictwie, np. do nawożenia gleb. Stosowane obecnie procesy utylizacji odpadów biologicznych są procesami kosztownymi, ze względu na konieczne odparowywanie bardzo dużych ilości wody oraz prowadzenie procesu w wysokiej temperaturze celem sterylizacji.

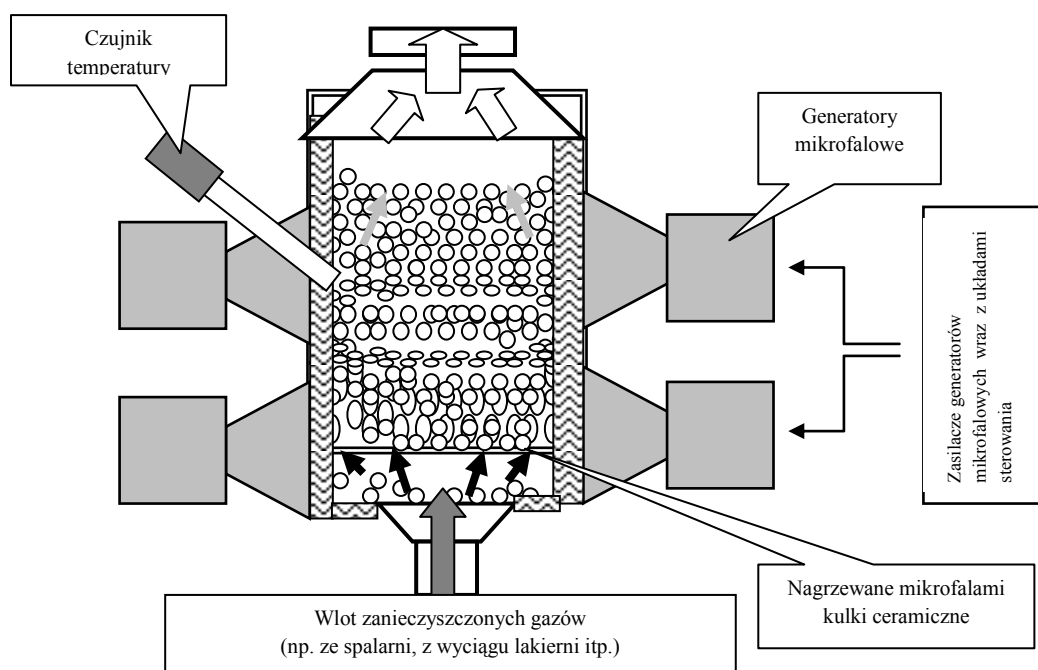


Ryc. 8 Schemat instalacji karbonizacji odpadów weterynaryjnych metodą MCS[9]

Technologia **MCS** (Microwave Carbonisation System) oparta została na procesie karbonizacji materiału organicznego po jego osuszeniu, przy czym proces prowadzony jest z

wykorzystaniem energii mikrofalowej. Celem karbonizacji np. odpadów organicznych z oczyszczalni ścieków jest osuszenie i zniszczenie niebezpiecznej flory bakteryjnej. Instalacja nie będzie wyposażona w reaktor mikrofalowy do prowadzenia karbonizacji, a lecz w pojemnik do szybkiego wychładzania wysuszonych osadów. Inną wersją jest linia do termiczno – mikrofalowego unieszkodliwiania odpadów organicznych w ubojniach drobiu. W skład odpadów może wchodzić; krew, łapy kurcze i inne nieużyteczne odpady. Podobnie sytuacja może wyglądać przy unieszkodliwianiu znacznej ilości odpadów weterynaryjnych powstałych w wyniku wystąpienia ognisk niebezpiecznych chorób zwierzęcych. W takich przypadkach uzasadniona jest całkowita karbonizacja odpadów, po osuszeniu, sterylizacji ze względu na możliwości skażeń bakteriami odpornymi na wysoką temperaturę.

Pokazany schemat instalacji ma charakter instalacji zamkniętej, na zewnątrz emitowane są jedynie oczyszczone gazy z mikrofalowego dopalacza zanieczyszczeń oraz woda wykroplona na zimnych ściankach przenośnika ślimakowego. Ponadto w pojemniku deponowany jest węgiel uzyskiwany w wyniku procesu karbonizacji. Często instalacje wyposażono np. w katalityczne systemy oczyszczania gazów gdyż nie dotrzymywane są warunki techniczne, w których systemy zapewniają skuteczne oczyszczanie gazów. Jeśli katalizatory ceramiczne w spalarniach nie mają wymaganej temperatury, ich skuteczność gwałtownie maleje. W efekcie rośnie emisja „niedopalonych” zanieczyszczeń a powierzchnia katalizatorów pokrywana jest sadzą i zanieczyszczeniami stałymi powodującymi ich trwałą nieskuteczność.

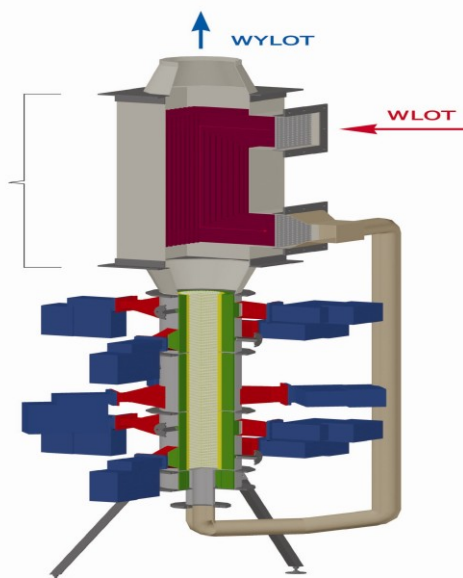


Ryc. 9 Schemat reaktora MOS do dopalania gazów ze spalarni odpadów[9]

Stosowane obecnie metody oczyszczania powietrza obejmują układy filtrujące katalitycznego dopalania zanieczyszczeń, systemy plazmowe, reaktory wspomagające procesy utleniania z ozonem. Zakres zastosowań poszczególnych urządzeń zależy od rodzaju zanieczyszczeń, wielkości emisji, i czynników techniczno - ekonomicznych.

Proponowany sposób oczyszczania gazów odlotowych ze spalarni, kotłowni, lakierni itp. polega na wprowadzaniu zanieczyszczonych gazów do komory wypełnionej ceramicznymi elementami, nagrzewanymi mikrofalami do temperatury 1000 - 1300°C. Skuteczne nagrzewanie elementów ceramicznych o innych kształtach niż kulki osiągane jest dzięki zastosowaniu materiału ceramicznego charakteryzującego się odpornością na wysokie temperatury i dobrze pochłaniającego mikrofałe w zakresie częstotliwości 0,5 GHz – 4 GHz. Materiał ceramiczny stanowiący osłonę ścianek reaktora charakteryzuje się bardzo małą tłumiennością energii mikrofalowej, nawet w wysokich temperaturach (ok. 1000°C). Istota rozwiązania polega na termicznej obróbce gazów zawierających niedopalone składniki organiczne, niebezpieczne lub złożone substancje chemiczne oraz związki nieorganiczne, które nigdy nie powinny znaleźć się w powietrzu atmosferycznym. Metoda powinna być powszechnie stosowana w instalacjach termicznego przetwarzania odpadów.

REAKTOR ATON 2 MOS
(Microwave Oxidation System)



Ryc. 10 Konstrukcja reaktora MOS do dopalania gazów odlotowych w spalarniach [9]

Dodatkowym argumentem przemawiającym za stosowaniem tej technologii jest możliwość natychmiastowego wyłączenia instalacji w przypadku awarii zasilania lub niesprawności jednego z systemów dozoru – operacyjnych. W takiej sytuacji niszczone materiały pozostają w komorze reaktora do czasu usunięcia awarii nie powodując zagrożenia dla osób obsługi lub otoczenia, po usunięciu awarii proces destrukcji jest kontynuowany do czasu jego zakończenia.

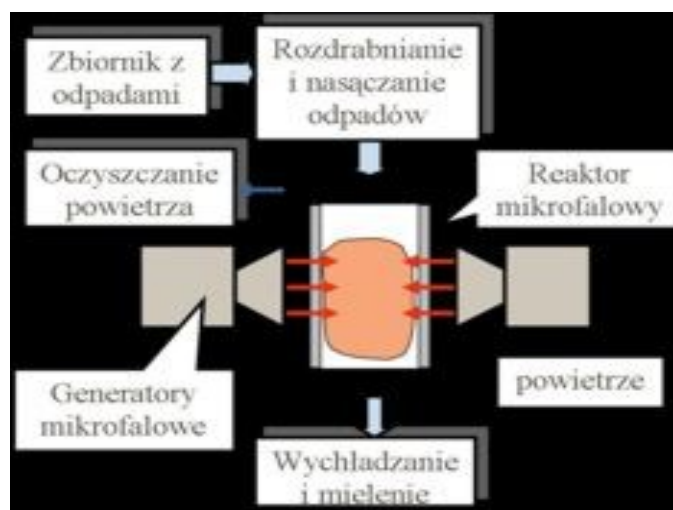
Nowe opracowania i badania powinny prowadzić do opracowywania nowych rodzajów reaktorów mikrofalowych unieszkodliwiających gazowe i stałe odpady niebezpieczne.

Jeśli zachodzi potrzeba dalszego oczyszczania, gazy opuszczające reaktor - dopalacza mogą być, zależnie od składu, wprowadzane do konwencjonalnych układów katalitycznych. Wówczas systemy katalityczne mają wielokrotnie mniejsze parametry konstrukcyjne, niż w przypadku konwencjonalnych systemów oczyszczania.

Celem znacznego zmniejszenia zużycia energii jest reaktor MOS, który może być połączony z wymiennikiem ciepła, w którym energia gorących gazów wyrzucanych z reaktora służy do podgrzewania gazów wprowadzanych do reaktora. Zaletą metody jest zminimalizowanie gazów odlotowych, do układu wprowadza się gazy z palników dopalających, gdyż ich nie ma. Mniejsza ilość gazów pozwala zmniejszyć wymiary dopalacza i nakłady energii. System precyzyjnie utrzymuje optymalne temperatury gazów, gwarantując wysoką skuteczność procesu. W systemie emisja gazów spalinowych (CO₂) jest wielokrotnie mniejsza niż w układach konwencjonalnych.

Instalacja technologiczna nie stwarza jak w przypadku spalarni odpadów problemów z odbiorem i natychmiastowym schłodzeniem gazów. Nie występują również problemy z odprowadzeniem gorących spalin do komina awaryjnego w przypadku awarii systemów zasilania i sterowania instalacją oczyszczania gazów.

Technologia **MTT** – (Microwave Thermal Treatment), jest innowacyjnym rozwiązaniem w zakresie unieszkodliwiania odpadów, rozwiązanie techniczne umożliwia budowę sprawnych energetycznie reaktorów, unieszkodliwiających w bardzo wysokich temperaturach szeroką gamę niebezpiecznych odpadów, przy czym eksploatacja jest wielokrotnie mniejsza od innych znanych urządzeń i technologii. Technologia MTT spełnia rygorystyczne wymogi unieszkodliwiania dając produkt wyjściowy do recyklingu odpadów niebezpiecznych. Zależnie od rodzaju odpadów, do komory ceramicznej wprowadzane jest powietrze lub gazy ochronne. W uproszczeniu procesy zachodzące w technologii MTT zostały pokazane na schemacie blokowym ryc. 11.



Ryc. 11 Konstrukcja reaktora MTT do niszczenia azbestu zawartego w eternicie [9]

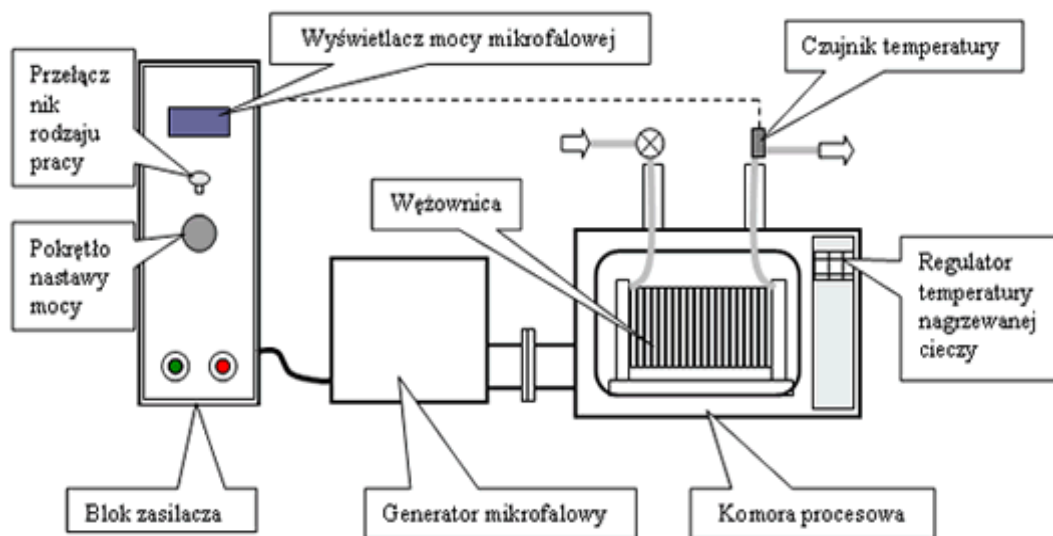
Odpady wprowadza się do urządzenia rozdrabniającego, nasącza się płynem wspomagającym absorpcję mikrofal. W urządzeniu rozdrabniającym utrzymywane jest małe podciśnienie, aby przeciwdziałać ewentualnemu „pyleniu” odpadów przez nieszczelności obudowy zasypu.

Ideą rozwiązania przyświecającą twórcom technologii był proces unieszkodliwiania odpadów dokonywany jest poprzez obróbkę termiczną i w odróżnieniu od metod konwencjonalnych, proces nagrzewania odpadów do bardzo wysokich temperatur w tym przypadku nie jest realizowany w wyniku spalania, lecz przez szybkie nagrzewanie energia mikrofalową.

Ponadto zastosowanie skoncentrowanego promienia mikrofalowego na utylizowane produkty powoduje jego nie tylko powierzchniowe silne nagrzanie lecz wnika do głębokich struktur molekularnych powodując ich rozerwanie bezpowrotne i zniszczenie jak ma to miejsce np. z włóknami azbestu w eternicie. Wyraźnie należy wyeksponować fakt, że pracująca instalacja nie potrzebuje zasilania paliwami pomocniczymi, jak w przypadku tradycyjnych spalarni gazem lub olejami opałowymi. Powstające w wyniku termicznej obróbki mikrofalowej produkty zostają schładzane bez jakichkolwiek mediów chłodzących.

Urządzeniem niszczącym bakterie w ścieku oczyszczonym kierowanym do cieków wodnych jest reaktor mikrofalowy, którego schemat pokazano na ryc. 12.

Oczyszczone ścieki zawierające duży ładunek bakterii wprowadzane zostają do –węzownicy komory procesowej, w której zostają podgrzane do temperatury powodującej zabicie bakterii grupy Coli i paciorkowców. Działalność termiczna i częstotliwość mikrofal eliminacje bakterie, do ciek kierowany jest ściek oczyszczony i pozbawiony mikroorganizmów.



Ryc. 12 Schemat blokowy reaktora mikrofalowego do procesu unieczynnienia bakterii w ścieku oczyszczonym opuszczającym oczyszczalnię ścieków[9]

Przedstawione powyżej przykłady procesu unieszkodliwiania materiałów niebezpiecznych stanowią jeden z elementów możliwości projektowanych urządzeń technologicznych z zastosowaniem techniki mikrofalowej.

Metody termicznego niszczenia materiałów niebezpiecznych stanowią poważną konkurencję dla tradycyjnych spalarni z technologiami opartymi o procesy spalania lub spopielenia (pirolizy), dając produkt sterylny, nie identyfikowalny w postaci dużych ilości popiołów. Nie istnieją zatem problemy z jego dalszą utylizacją lub składowaniem ze względu na duże zawartości substancji szkodliwych w tym metali ciężkich, dioksan lub furanów. Metale ciężkie pozostając w karbonizacji w formie nie utlenionej nie stanowią problemu wymywania, aromatyczne związki chloroorganiczne w tym dioksyny w procesach powstają w ilościach śladowych. Prowadzone badania w celu ustalenia skażenia mikrobiologicznego wykazały całkowitą sterylność nie tylko gazów lecz i ścieków oczyszczonych jak i produktów stałych poddanych karbonizacji i mineralizacji w instalacjach technologicznych objętych zakresem niniejszej pracy.

Zaletą procesów termiki mikrofalowej w odniesieniu do procesów spalania lub pirolizy jest niszczenie materiałów szkodliwych w temperaturach poniżej 3.000°C w atmosferze gazu obojętnego. Stworzenie takich warunków zapobiega zachodzeniu reakcji chemicznych tworzących silnie toksyczne związki chemiczne, zachodzące w procesach spalania w obecności tlenu przy temperaturze powyżej 3.500°C . W procesach termiki mikrofalowej takie

reakcje nie są inicjowane, promieniowanie mikrofalowe jest powodem trwałego niszczenia połączeń strukturalnych i molekularnych związków chemicznych zamieniając je w substancje bezpostaciowe. Nie występuje więc problem usuwania zanieczyszczeń na sorbentach metodami adsorpcji oraz nie ma problemu zagospodarowania zużytych sorbentów.

W przedstawionych technologiach i instalacjach nie zachodzi konieczność usuwania tlenków azotu ponieważ procesy prowadzone są w warunkach niskotemperaturowych w atmosferze czystego azotu, gdyż w takich warunkach tlenki azotu nie tworzą się. W wyniku tak korzystnych warunków procesów występuje wyjątkowo niskie stężenie SO_2 i CO .

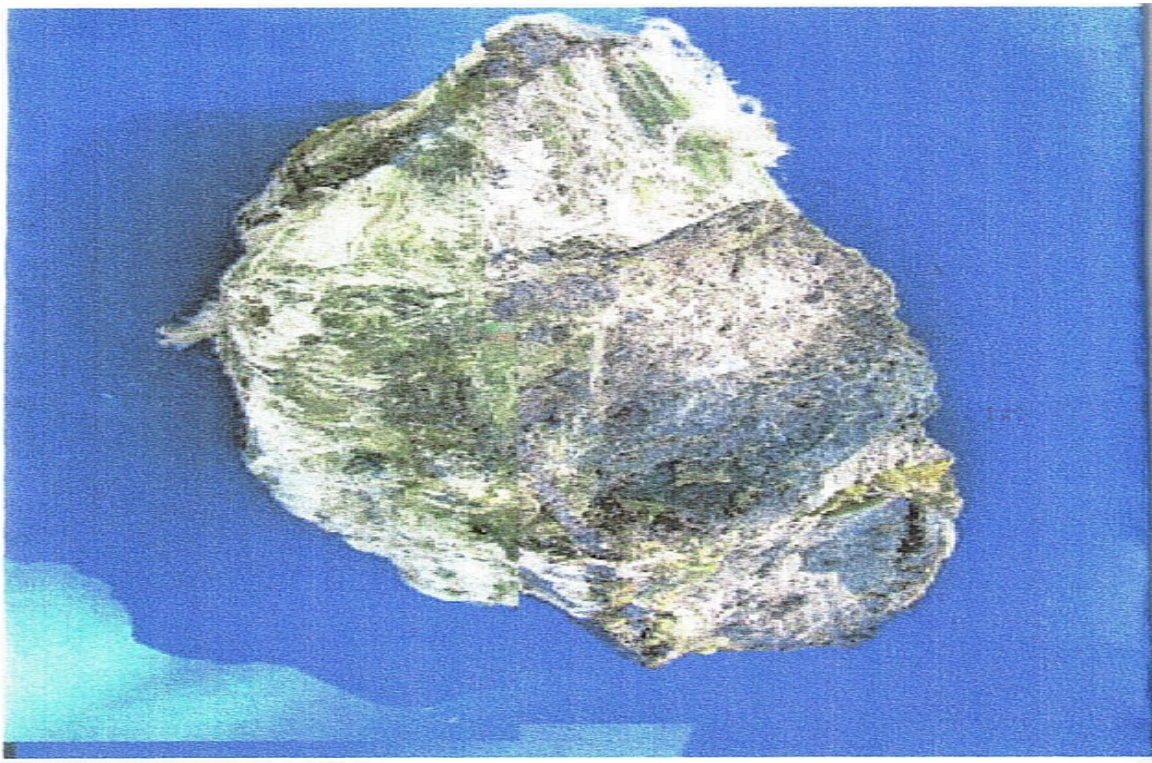
Instalacje technologiczne oparte na systemach *MCS* i *MTT* zostały wyposażone w mikrofalowy dopalacz gazów typu *MOS*, który przy szczególnie niebezpiecznych utylizowanych materiałach jak pestycydy może być wsparty systemem oczyszczania gazów reakcyjnych z wykorzystaniem mokrej metody absorpcji w alkalicznym, wodnym roztworze NaOH , podczas prowadzenia procesów technologicznych w niektórych przypadkach wytwarzane jest około $0,02\text{m}^3$ ścieku, który linią zwrotną zawracany jest do procesów przygotowania w instalacji o obiegu zamkniętym. Stężenie p metali ciężkim rejestrowane jest w ilościach śladowych, natomiast pyłów mocno poniżej dopuszczalnych norm.

Zaprezentowane procesy obróbki termicznej przy użyciu termiki mikrofal są procesami i technologiami innowacyjnymi, które w wyniku dalszych przemian i wsparciu środkami finansowymi powinny promować rodzime rozwiązania konstrukcyjne i technologiczne w ochronie środowiska na równi ze stosowanymi rozwiązaniami technologicznymi krajów U.E.. Ponadto ich zastosowanie i promowanie powinno zwrócić uwagę krajów o wyżej rozwiniętych technologiach na polską myśl techniczną i rozwój nauk technicznych.

1.2. Stan prawny i technologiczny usuwania materiałów niebezpiecznych i uznanych za niebezpieczne

1.2.1. Azbest

Azbest – minerał o niepowtarzalnych właściwościach fizycznych i chemicznych znany i stosowany już w czasach starożytnych, postrzegany był jako jedwab tajemniczego świata minerałów. W starożytnym Rzymie używano azbestu do wyrobu płótna *linum vivum* tzw. *żyjącego płótna*, służącego do owijania zwłok władców aby po kremacji zachować ich prochy[11].



Ryc. 13 Mineral azbestu – zdjęcie [11]

Za podstawowy dokument przy opracowaniu postępowania z azbestem należy uznać postanowienia **Konwencji nr. 162** przyjętej w dniu 04.06. 1986 r. na Konferencji Ogólnej Międzynarodowej Organizacji Pracy w Genewie. Podczas prac konferencji wypracowano zasady i środki zapobiegawcze jakie powinny być stosowane w postępowaniu obejmującym ochronę przed szkodliwymi skutkami azbestu. W postanowieniach Konwencji znalazły się

wytyczne dotyczące prowadzenia prac rozbiórkowych oraz sposobów usuwania azbestu z budynków lub budowli. Określono obowiązki pracodawców, władz dotyczące informacji opinii publicznej, prowadzenia szkoleń w zakresie ochrony zdrowia przed azbestem.

Pierwszym krajowym aktem prawnym zawierającym zapisy związane ze szkodliwością azbestu, jest zapis zawarty w art.30 Ustawy Prawo Budowlane (Dz. U. 89 poz 414 z dn. 07.07.1994 r. z późn. zm.)[12].

W roku 1997 uchwalona i wprowadzona została ustawa zakazująca produkcji i stosowania na terytorium Polski wyrobów zawierających azbest (Dz. U. 101,poz. 628 z dn.19.06.1997 z późn. zm.). Stosując się do postanowień ustawy zaprzestano produkcji i przetwarzania wyrobów zawierających azbest z wyjątkiem produktów dopuszczonych ze specjalnej listy na mocy rozporządzeń upoważnionych ustawą ministerstw [12].

W roku 2002 Minister Gospodarki opracował program pt. **Program usuwania azbestu i wyrobów zawierających azbest stosowanych na terytorium Polski** - przyjęty przez Radę Ministrów w dniu 14.05.2002 r.. Stał się dokumentem określającym kierunki działania niezbędne do wyeliminowania azbestu z naszego życia. Wielką wagą dokumentu są nie tylko warunki i sposoby usuwania z naszego otoczenia. Jest to jedyny dokument wskazujący sposoby i źródła finansowania zadania oraz określa podział kompetencji i obowiązków wszystkich struktur rządowych i samorządowych [12].

Ustawa *Prawo Ochrony Środowiska z 27 kwietnia 2001* (Dz. U. 62, poz. 627, z późn. zm.), określa zasady ochrony środowiska, warunki korzystania z jego zasobów uwzględniając zasady zrównoważonego rozwoju. Szczególny nacisk kładąc na zasady zapobiegania powstawaniu odpadów i ich skutków na środowisko, w wyniku tego aktu prawnego powstał szereg aktów prawnych precyzujących kompleksową gospodarkę odpadami. W sprawie azbestu na stronach www.Europa.eu.int/eur-lex/pl/dd/ind/pl_analitykal_index_15.html można tłumaczenia na język polski dokumentów, pierwszym zapisem prawnym z 1975r jest akt prawny zatytułowany „ Council Directive 75/442/EEC of 15 July 1974 on waste”.

Tworząc prawo powinniśmy starać się tworzyć prawo dobre, zgodnie z rzymską zasadą „ Dura lex, sed lex” które będzie nie tylko twarde ale i egzekwowane. Obowiązujące przepisy prawne przewidują składowanie na wyznaczonych składowiskach. Pomimo protestów i monitów ze strony nauki i techniki aparat rządowy nie dostrzega zagrożenia kumulowania na stosunkowo nie wielkim obszarze potężnego ładunku substancji szkodliwej, która w sposób nie kontrolowany może dostawać się do środowiska. Zapis deponowania bez wprowadzania technologii zgodnych z BAT do procesów unieszkodliwiania metodami technicznymi jest

nie zgodny z ze stosowaniem technologii nowych i innowacyjnych oraz Dyrektywami U.E..

Obserwując poczynania rządów i samorządów państw europejskich można zauważyć, że w krajach Unii Europejskiej podjęto zdecydowaną walkę eliminując azbest z otoczenia ludzi.

W kraju problem usuwania azbestu i stosowania bezpiecznych technologii jest na początku drogi. W roku 2006 Najwyższa Inspekcja Kontroli opublikowała raport z prac związanych z usuwaniem azbestu, zaawansowanie prac nie przekroczyło 5% zadania. Program rządowy jedyny dotychczas wydany dokument wskazujący sposoby usuwania zagrożenia jak i źródła finansowania praktycznie nie jest realizowany. Jak wynika z moich dotychczasowych ustaleń głównym powodem jest nie znajomość jego postanowień i treści oraz brak kompetentnej kadry w administracji samorządowej, która podjęłaby ten problem.

1.2.2. Odpady medyczne i weterynaryjne

Innym nie mniej ważnym jest sprawa utylizacji odpadów zawierających PCB, zainfekowanych odpadów medycznych i przeterminowanych leków jak i odpadów weterynaryjnych oraz padłych zwierząt.

Dyrektywa 2000/76/EC uchwalona przez U.E. i Parlament Europejski jednoznacznie określa wartości stężeń substancji jakie mogą być emitowane do atmosfery w wyniku procesów ich niszczenia poprzez spalania i pirolizę. Zapisy zawarte w dyrektywie dotyczą również procesów współspalania w cementowniach i urządzeniach energetycznych ujednolicając wartości dopuszczalnych stężeń dla spalania odpadów komunalnych, niebezpiecznych, szpitalnych i weterynaryjnych.

Za postanowieniami dyrektywy Minister Środowiska wydał Rozporządzenie regulujące w sposób analogiczny do dyrektywy zapisy w zakresie termicznego niszczenia materiałów. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że wśród metod termicznego przetwarzania odpadów niebezpiecznych znalazły się metody termicznego niszczenia w urządzeniach mikrofalowych.

Wpisanie tej technologii pozwala w inny sposób spojrzeć na dotychczasowe pojęcie procesu termicznego przetwarzania odpadów. Do chwili wprowadzenia pojęcia termiki mikrofalowej powszechnie rozumiany proces przetworzenia termicznego był rozumiany jako spalanie. Powstaje wiele niebezpiecznych zanieczyszczeń emitowanych do środowiska w postaci gazów odlotowych, ścieków czy popiołów składowanych na składowiskach odpadów, najniebezpieczniejszymi związkami są dioksyny czy furany. Powstające samorzutnie w sprzyjających warunkach termicznego przetwarzania odpadów.

Rozporządzenie Ministra Gospodarki – *W sprawie szczegółowych zasad usuwania i unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych* z dn. 21.10.1988r.(Dz.U.145. poz. 942), dopuszcza termiczne niszczenie odpadów głównie w procesach pirolizy, określając warunki przekształcenia termicznego odpadów zawierających chlor. W oparciu o metody pirolizy, nie jest możliwe uzyskanie pełnej detoksykacji pozostałości powstających popiołów, stąd nie jest możliwe spełnienie art.5.2 i 5,3 ustawy o odpadach (Dz.U. nr.96 poz. 592/1997) w odniesieniu do zawartości zanieczyszczeń pozostających w popiele podczas spalania. Procesy technologiczne pirolizy nie przewidują dalszego przetworzenia popiołów na materiały obojętne chemicznie. Należy poddać popioły zestaleni w kompozycjach cementowych lub przy użyciu żywic syntetycznych, tak zabezpieczone odpady mogą być składowane na składowiskach odpadów komunalnych, jednak są to procesy kosztowne i najczęściej nie realizowane. Dlatego termika mikrofalowa oferuje inne prostsze i tańsze rozwiązania, do ich zrozumienia konieczne są decyzje nie tylko administracyjne lecz i edukacja urzędników.

1.3. Badawcze procesy technologiczne oparte na termice mikrofalowej

1.3.1. Procesy technologiczne MTT – Microwave Thermal Treatment

Jest rozwiązaniem technologicznym polegającym na unieszkodliwiania odpadów, z wykorzystywaniem sprawnych energetycznie reaktorów unieszkodliwiających szeroką gamę niebezpiecznych materiałów pochodzenia organicznego i mineralnego. Praca urządzeń i instalacji wymaga znacznie mniejszych nakładów inwestycyjnych i eksploatacyjnych od znanych i stosowanych instalacji i procesów technologicznych. MTT spełnia rygorystyczne wymogi dyrektyw unijnych dotyczących unieszkodliwiania, dając obojętny dla zdrowia ludzkiego i środowiska produkt wyjściowy do recyklingu odpadów niebezpiecznych.

Zakres zastosowań technologii można podzielić na grupy:

- niebezpieczne odpady szpitalne (krew, środki opatrunkowe, odpady medyczne, strzykawki)
- odpady z laboratoriów (próbki krwi, odpady z gabinetów stomatologicznych, odpady z laboratoriów naukowych), odpady z zakładów weterynaryjnych,
- przeterminowane lekarstwa,
- odpady zawierające azbest,
- odpady przemysłowe zawierające składniki odzyskiwane (np. odpady zawierające cynk lub wodorotlenek cynku),
- wszelkie inne odpady, które można unieszkodliwić poprzez obróbkę termiczną w temperaturach do 1300°C.

Technologia MTT znajduje zastosowanie również w przemysłowych procesach mineralizacji i karbonizacji stałych odpadów organicznych, po procesowych odpadów z oczyszczalni ścieków,- oraz neutralizacji bakterii w ściekach oczyszczonych przed zrzutem do cieków lub zbiorników powierzchniowych. Potencjalnym zastosowaniem MTT może być kapsułkowanie w szkło odpadów szczególnie niebezpiecznych np. środków chemicznych, których skład jest trudny do ustalenia. Przeprowadzone eksperymenty wskazują możliwość mieszania w reaktorze bardzo niebezpiecznych odpadów nie poddających się znanym technologiom unieszkodliwiania. Szkło otacza rozdrobnione odpady i po ostudzeniu tworzy warstwę ochronną izolującą szkodliwe substancje od otoczenia. Tak przygotowany i zabezpieczony odpad może być na przykład wprowadzany do nie eksploatowanych wyrobisk kopalnianych.

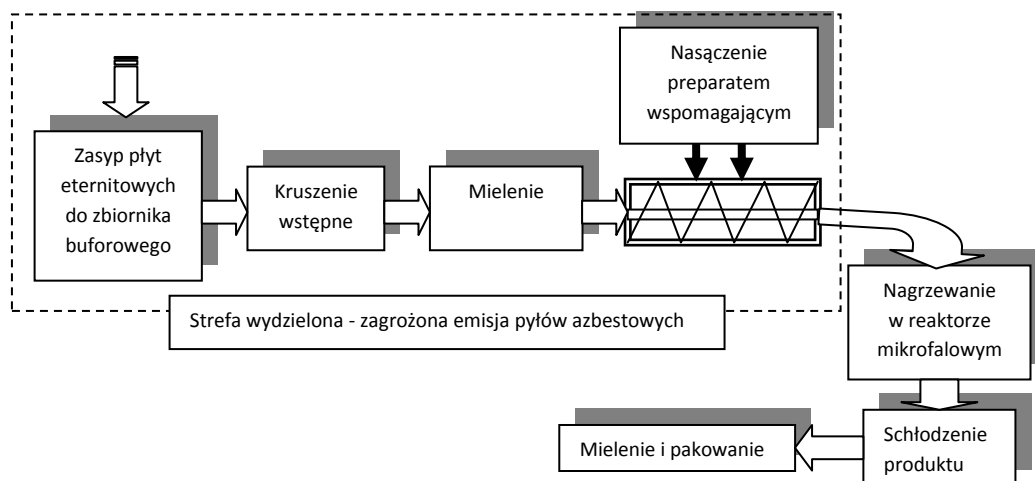
Zalety technologii MTT nie uzyskania w innych technologiach to:

- Bezpośrednie efektywne nagrzewanie odpadów w całej objętości.

- Automatyczna regulacja temperatury w zakresie od 400°C do 2000°C niezależnie od składu odpadów.
- Krótki czas uruchomienia i uzyskania wymaganych parametrów technologicznych.
- Możliwość prowadzenia procesu kontrolowanego spalania lub pirolizy.
- Poziom emisji znacznie poniżej norm substancji szkodliwych do środowiska.

MTT jest zatem technologią efektywną i nieszkodliwą dla środowiska naturalnego podczas prowadzenia procesów unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych.

Pokazany na ryc. 14 schemat blokowy technologii MTT zawiera ideę rozwiązania przyświecającą twórcom technologii unieszkodliwiania odpadów dokonywanej w wyniku obróbki termicznej z wykorzystaniem mikrofal. W odróżnieniu od metod konwencjonalnych, proces nagrzewania odpadów do bardzo wysokich temperatur jest realizowany przez nagrzewanie energią mikrofalową. Unieszkodliwiane odpady, nasączone są preparatem wspomagającym nagrzewanie mikrofalami, umieszczane w komorze ceramicznej wewnątrz wnęki mikrofalowej i nagrzewane skoncentrowanym polem elektromagnetycznym do bardzo wysokich temperatur. Zależnie od rodzaju odpadów, do komory ceramicznej wprowadzane jest powietrze lub gazy ochronne. Odpady niebezpieczne wprowadza się do urządzenia rozdrabniającego, nasącza się płynem wspomagającym absorpcję mikrofal. Wewnątrz urządzenia rozdrabniającego utrzymywane jest małe podciśnienie, aby przeciwdziałać



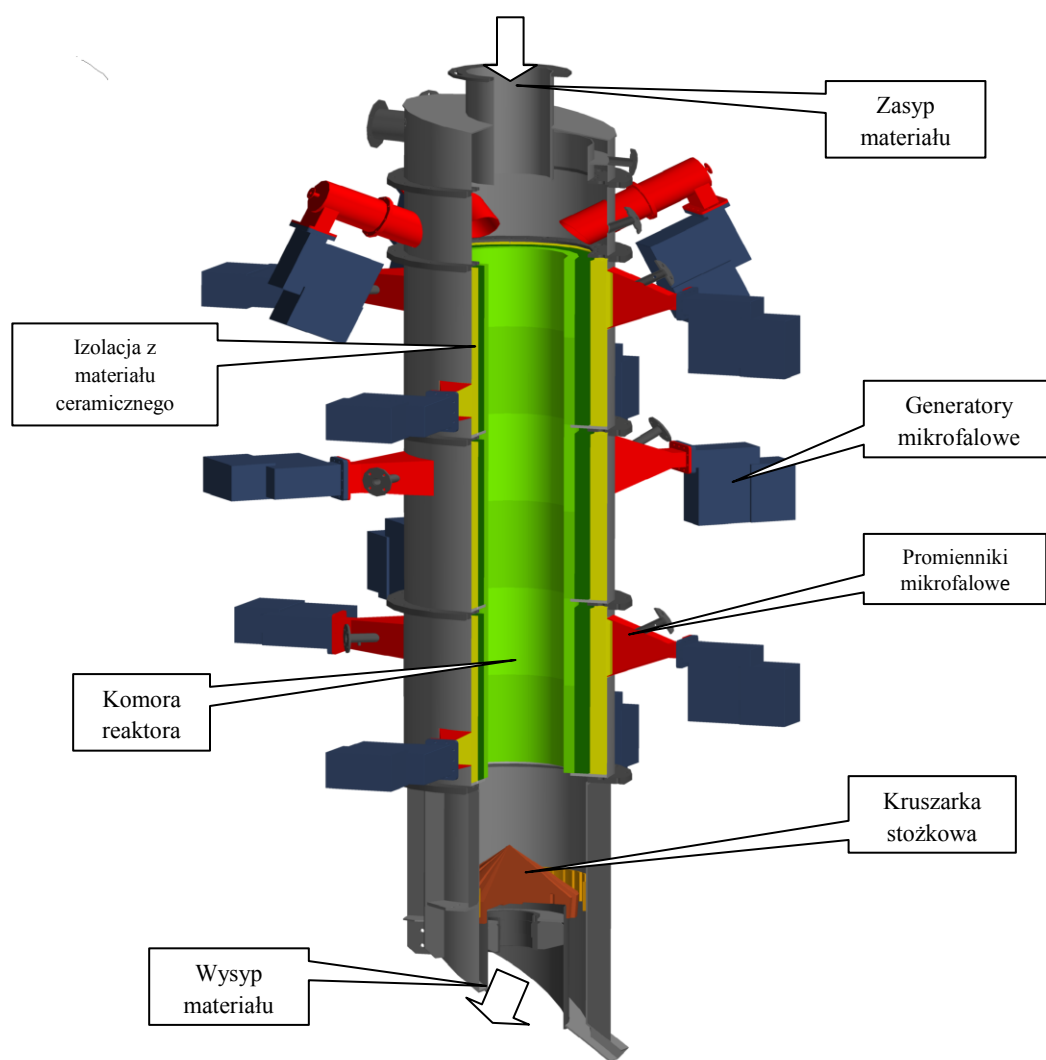
Ryc. 14 Schemat instalacji do termicznej utylizacji odpadów zawierających azbest [9]

ewentualnemu „pyleniu” odpadów przez nieszczelności w obudowie i przez zasyp.

Metodę cechuje „bezkontaktowe” nagrzewanie odpadów skoncentrowaną wiązką energii mikrofalowej do wymaganych temperatur optymalizujących prawidłowe przeprowadzenie procesu w atmosferze gazowej, takich możliwości nie stwarzają metody konwencjonalne.

Zastosowanie substancji wspomagających proces absorpcji mikrofal w przygotowanych na początku procesu odpadach niezależnie od ich składu powoduje całkowitą ich destrukcję w znacznie obniżonej temperaturze. Zjawisko obniżenia temperatury ma znaczenie nie tylko dla skuteczności zachodzących procesów niszczenia, lecz jest czynnikiem ekonomicznym rzutującym na poprawę ekonomiczną efektywności energetycznej procesu.

Opisywaną procedurę ilustruje schemat konstrukcji reaktora pokazany na rysunku poniżej



Ryc. 15 Schemat konstrukcji reaktora ATON 200 do unieszkodliwiania azbestu [7]

Rozdrobnione i nasączone odpady wprowadza się transporterem ślimakowym do komory reaktora mikrofalowego. W górnej części komory odpady zostają wstępnie nagrzewane przez gazy odlotowe, co pozwala między odparować część wody w nich zawartej. Najważniejszym elementem przebiegającego procesu i instalacji jest komora reaktora.

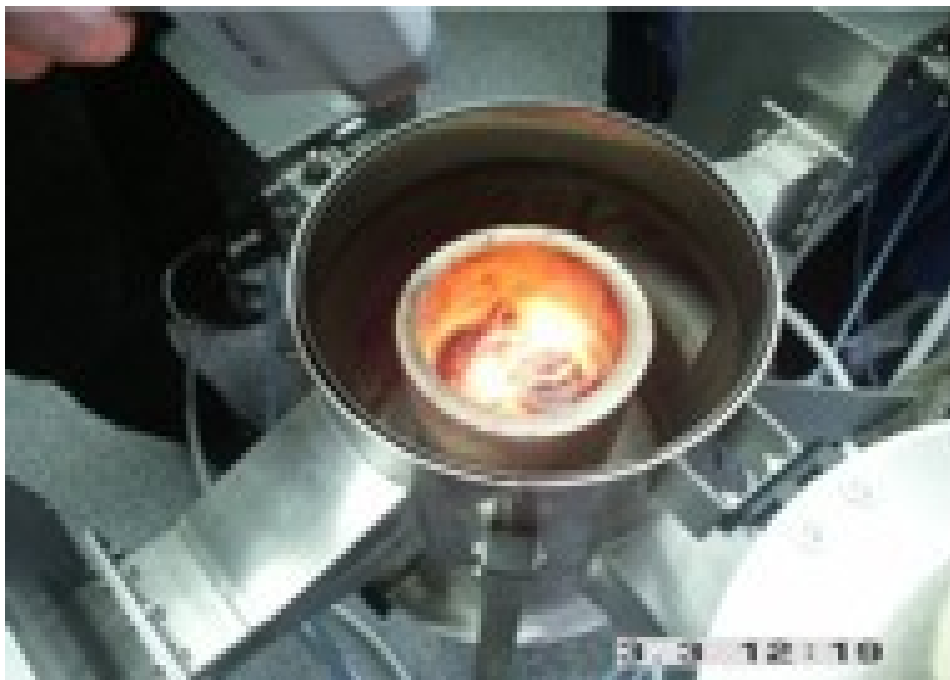
Energia mikrofalowa dostarczana do wnętrza reaktora przez promienniki mikrofalowe połączone falowodami z generatorami mikrofal. Zamontowanie promienników mikrofal bezpośrednio na obrabiane termicznie wewnątrz rury ceramicznej odpady pozwala uzyskać bardzo dużą koncentrację energii mikrofalowej. W rozwiązaniu energia mikrofalowa absorbowana jest w obrabianych termicznie odpadach, nie nagrzewając ścian reaktora, stąd uzyskiwana jest bardzo duża sprawność energetyczna procesu. Spopielone odpady wprowadzane są do komory schładzania, w której odzyskiwana jest część ciepła, służąca do wstępnego podgrzewania dostarczanych odpadów. W wyniku obróbki termicznej objętość spopielonych materiałów jest kilkunastokrotnie razy mniejsza od objętości przed obróbką. Zależnie od rodzaju odpadów, wychłodzone i spopielone produkty obróbki termicznej mogą stanowić surowiec wyjściowy np. jako wypełnienie dla mas betonowych i asfaltowych. Instalacja i technologia mogą być realizowana w stacjonarnych instalacjach przemysłowych o pracy ciągłej, jak i małych mobilnych zestawach reaktorów wykonujących zadanie w miejscach dużych skupisk materiałów niebezpiecznych jak składowiska czy mogielniki. Obróbki materiałów w technologii MTT nie można zaprezentować bez dokumentacyjnych efektów technologicznych procesu przy pomocy zdjęć dokumentujących istniejące struktury przed poddaniem procesowi termiczno – mikrofalowej obróbki:



Ryc. 16 Zdjęcie mikroskopowe materiału zawierającego azbest – widoczna struktura rakotwórczych włókien – zdjęcia [10]



Ryc. 17 Zdjęcie mikroskopowe materiału zawierającego azbest – widoczna struktura rakotwórczych włókien – zdjęcia [10]



Ryc. 18 Rozgrzany materiał w komorze reaktora – laboratoryjnego ATON 20 [10]

Istota termicznej destrukcji niebezpiecznych włókien azbestowych polega ich nagrzewaniu energią mikrofalową, eternit i odpady zawierające azbest, po skruszeniu w kruszarce o hermetyzowanej konstrukcji zostają zmieszane są z niewielkimi ilościami substancji

wspomagającej procesy zachodzące w komorze reaktora mikrofalowego.

W wyniku nagrzewania tej mieszaniny do wysokiej temperatury, około 900 - 1100°C, struktura krystaliczna włókien azbestowych ulega przemianom w formę bezpostaciową. Przemiany struktury fizycznej azbestu w wyniku procesu obróbki termicznej wspomaganą mikrofalami (metoda MTT) pokazano na zdjęciach poniżej.



Ryc. 19 Produkt unieszkodliwiony w technologii MTT [10]

Umieszczone na ścianach reaktora promienniki mikrofalowe połączone z generatorami mikrofal i emitującymi skoncentrowane wiązki mikrofal do materiału przemieszczanego wewnątrz reaktora. Proces nagrzewania kontrolowany jest przez czujniki temperatury pirometryczne i termopary. Umieszczona u dołu reaktora kruszarka stożkowa o zmiennej prędkości obrotów pozwala regulować szybkość przemieszczania materiału wewnątrz reaktora. Proces jest sterowany automatycznie przez zaprogramowany sterownik.

Powstaje materiał o strukturze pumeksu, porowaty o dużej powierzchni cząstek i łatwy do kruszenia. Materiał ma nadaną nazwę handlową ATONIT, nie toksyczny, bez zawartości włókien azbestu, może być dodatkiem do betonów, produkcji kostek betonowych, budowy dróg itp. ATONIT jest dopuszczony do obrotu handlowego, posiada atesty Instytutu Techniki Budowlanej, Instytutu Higieny Pracy, Państwowego Zakładu Higieny.

W trakcie termicznej obróbki płyt eternitowych, odpadów zawierających azbest uwalniana jest para wodna i niewielkie ilości substancji lotnych z zanieczyszczeń znajdujących się na



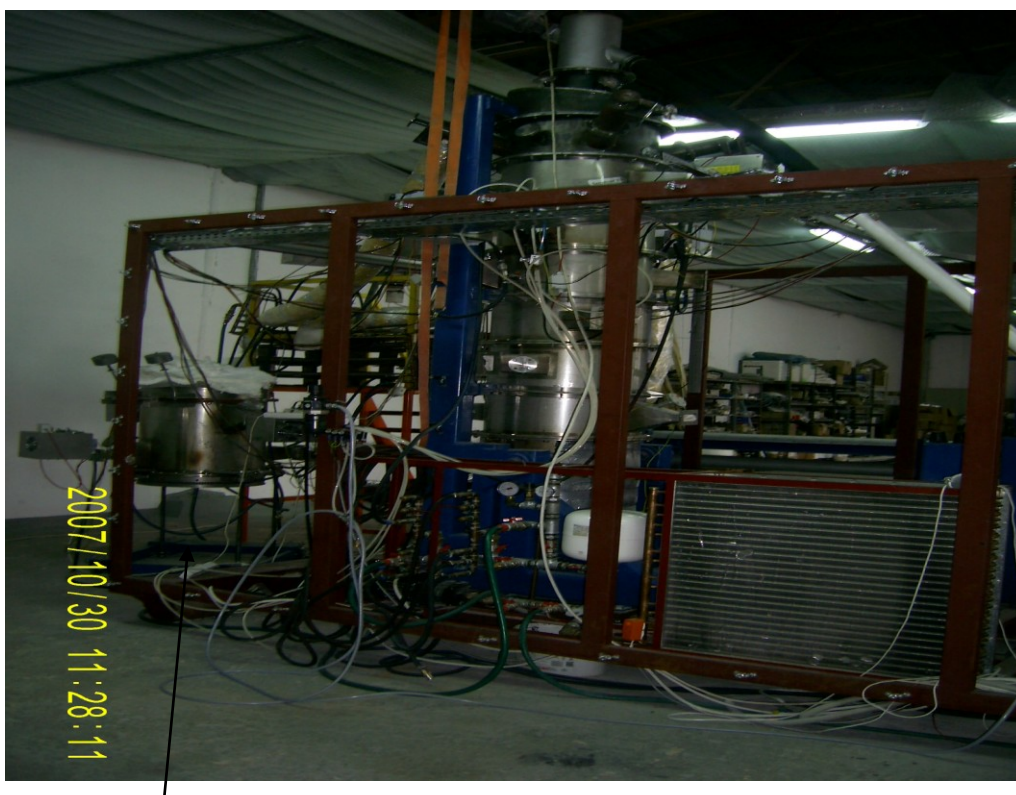
Ryc. 20 Zdjęcie mikroskopowe materiału- Atonit produkt po obróbce termicznej w reaktorze mikrofalowych w technologii MTT[10]

płytach eternitowych, jak pokrycia farbami, oleje, zanieczyszczenia organiczne (mchy, porosty). Mimo śladowych emisji substancji niebezpiecznych reaktor wyposażono w system dopalania zanieczyszczeń wylotowych MOS opracowany w firmie ATON-HT SA.



Ryc. 21 Widoczny w głębi reaktor ATON 200 z systemem chłodzącym podczas prób

Zbudowane urządzenie pozwala unieszkodliwić i przetworzyć 200 – 250kg eternitu w ciągu godziny. Do zasilania niezbędna jest energia elektryczna, zapotrzebowanie dla reaktora i linii technologicznej ATON 200 wynosi 100kW.



Ryc. 22 ATON 200 – podczas prób z zamontowanym dopalaczem spalin (patrz strzałka)

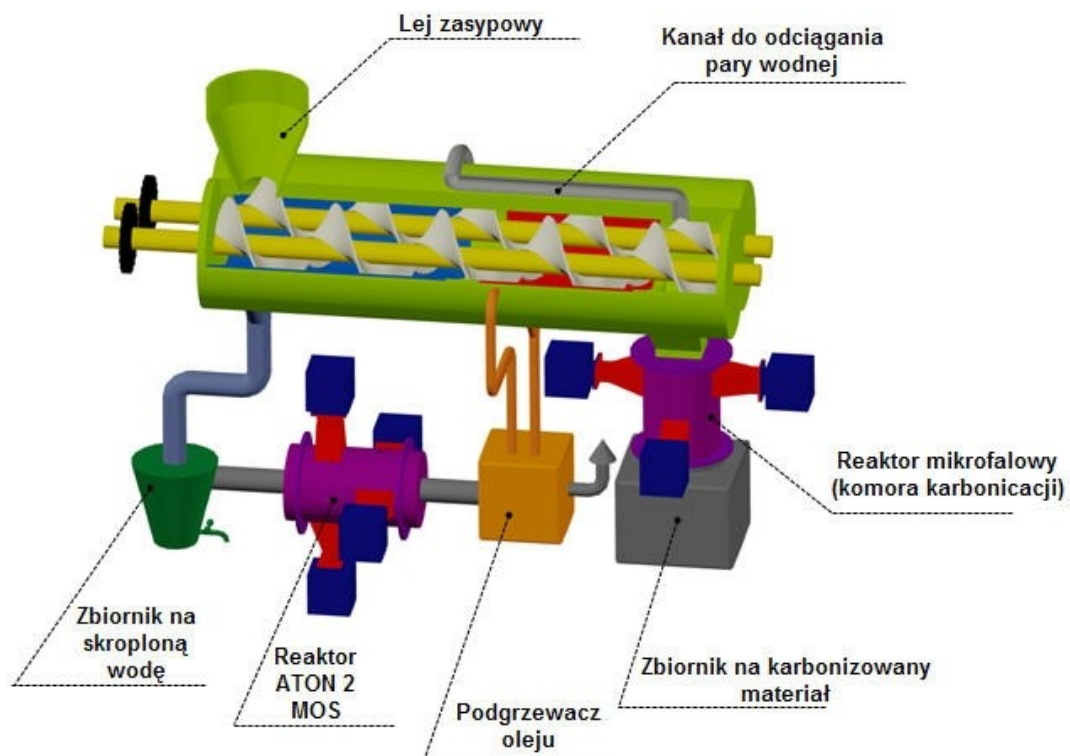
Pomiarów i zdjęć próbek azbestu jak i produktu po destrukcji o handlowej nazwie atonit dokonano na skaningowym mikroskopie elektronowym produkcji LEO Electron Microscopy, model 1430VP. Zakres badań polegał na obrazowaniu powierzchni próbek w próżni (ciśnienie 10^{-3} Pa) z wykorzystaniem detektora elektronów elastycznie odbitych BSE (ang. Backscattered Electrons) i detektora elektronów wtórnych SE (ang. Secondary Electrons), zakres i wyniki badań zostały opisane w dalszej części opracowania.

Procesy wykorzystania energii mikrofalowej w instalacjach technologicznych, pokazują możliwości drzemiące w innowacyjnych technologiach. Wykorzystanie i zastosowanie termiki mikrofalowej w innowacyjnych procesach technologicznych jest wykorzystaniem tzw. czystej energii. Przedstawione schematy procesów technologicznych dowodzą, że bezpośrednie sprzężenie nauki i techniki jest dźwignią postępu i technicznego oraz gwarantującą wzrost i rozwój gospodarczy.

1.3.2. Procesy karbonizacji odpadów organicznych z uboju drobiu oraz utylizacji zwierząt padłych w wyniku chorób w technologii MCS

Połączenie reaktorów MTT i MOS oraz wykorzystanie doświadczeń doprowadziło do opracowania technologii MCS. Powstał system metod, technologii, rozwiązań technicznych, znajdujących zastosowania w procesach unieszkodliwiania coraz szerszej grupy odpadów, w tym odpadów stanowiących zagrożenie dla ludzi i środowiska naturalnego.

Funkcjonujące i powstające zakłady przetwórstwa mięsnego, drobiarskiego, rybnego i innych produktów żywnościowych, mimo nowoczesnych technologii maksymalizujących wykorzystanie materiału biologicznego, „produkuja” duże ilości odpadów. Uciążliwych i niebezpiecznych dla środowiska, wymagających specjalnych warunków przechowywania i transportu, utylizacja jest trudna, i kosztowna. Odpady zawierają zwykle dużo wody (od 50% do 90% wagowo), szybko stając się źródłem skażeń bakteryjnych i uciążliwych odorów. Przykładem mogą być odpady powstające w przemyśle drobiarskim, jak krew, pióra, łapy itp.



Ryc. 23 Rozwiązanie technologiczne utylizacji odpadów z uboju drobiu metodą MCS [9]

Podobne problemy powstają przy budowie oczyszczalni ścieków, w których konieczna jest utylizacja osadów ściekowych.

Istotną i zaletą metod i technologii jest radykalne zmniejszenie lub wyeliminowanie odpadów składanych na składowiskach oraz zmniejszenie ilości gazów odlotowych. W przedstawionych rozwiązaniach technologicznych gazy spalinowe z palników dopalających nie są wprowadzane do układu oczyszczającego, pogarszając dodatkowo parametry gazów odlotowych gdyż ich nie ma. Mniejsza ilość gazów odlotowych pozwala zmniejszyć wymiary dopalacza i nakłady energii. System pozwala precyzyjnie utrzymywać optymalne temperatury gazów, gwarantując uzyskanie wysokiej skuteczności procesu. Istotnym elementem w proponowanym systemie jest wysoka skuteczność oczyszczanych gazów w porównaniu z metodami konwencjonalnymi.



Ryc. 24 ATON 20 – podczas prób karbonizacji odpadów mineralno – organicznych pochodzących z ubojni drobiu

1.3.3. Procesy oczyszczania powietrza i niszczenia WWA w technologii MOS - MCS-HR

Celem i zadaniem procesów termiczno mikrofalowej obróbki jest zbudowanie instalacji pracującej w systemie zamkniętym, emitującej do atmosfery gazy maksymalnie oczyszczone w mikrofalowym dopalaczu zanieczyszczeń oraz skroploną parę wodną z zimnych ścianek przenośnika ślimakowego. Skarbonizowany odpad pochodzenia mineralno-organicznego z pojemnika nie jest końcowym produktem utylizacji. Otrzymany z procesu karbonizacji i mineralizacji produkt stanowi składnik podstawowy dla przemysłu farmaceutycznego do produkcji węgla aktywowanego jak i do innych procesów produkcyjnych, względnie stanowić alternatywne źródło energii służące do podgrzewania oleju w zbiorniku lub składnik kompostu produkowanego w zakładach przeróbki odpadów organicznych.



Ryc. 25 Montaż szafy sterowniczej reaktora ATON 200- optymalizującej przebieg procesów oraz zużycia energii elektrycznej

Do najważniejszych cech przedstawionej instalacji należy zaliczyć;

- Niskie zużycie energii, gdyż energia dostarczona do przeprowadzenia procesów parowania jest w trakcie procesu odzyskiwana. Uwalniana w procesie suszenia para wodna skrapla się na ściankach pierwszej sekcji komory suszarki powodując podgrzewanie kolejnych porcji zimnego wsadu dostarczanego do instalacji ze zbiornika zasypowego.
- Uwalniane gazy pirolityczne kierowane są do mikrofalowego dopalacza gazów odlotowych *MOS*, energię ze spalania odzyskuje się dodatkowo nagrzewając olej zgromadzony w podgrzewaczu oleju do nagrzewania suszarki, wpływając na zmniejszenie dostarczanej energii do nagrzewania oleju.
- Gazy po przejściu przez dopalacz MOS są pozbawione substancji szkodliwych w tym składników zapachowych, w wyniku procesu karbonizacji i mineralizacji zachodzących w dopalaczu gazów odlotowych.

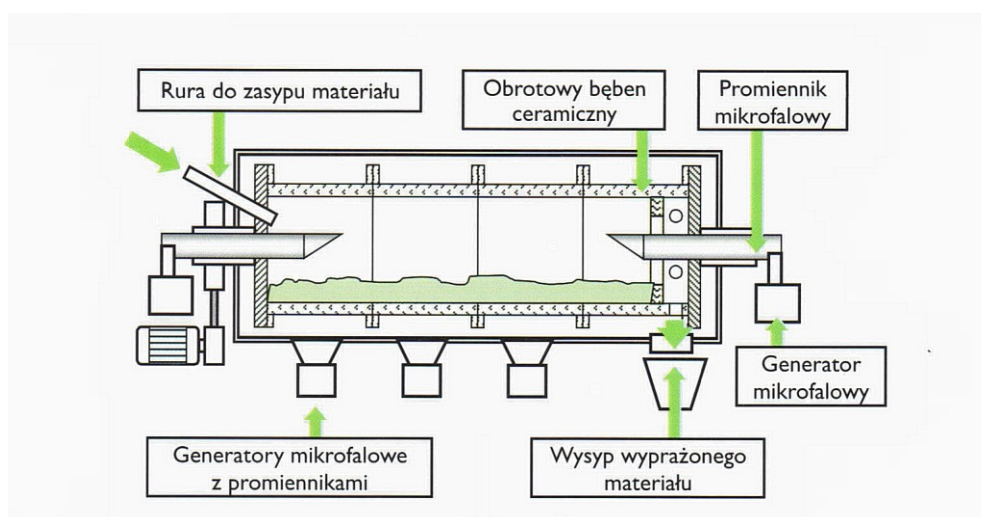


Ryc. 26 ATON 2 – przed wprowadzeniem zmian konstrukcyjnych wykorzystywany w pierwszych próbach jako dopalacz gazów odlotowych w technologii MTT i MCS

Nie bez znaczenia jest prowadzenie karbonizacji i mineralizacji w oparciu o technologię MOS w kontenerach. Zanieczyszczenia środowiska w oparciu o procesy termicznego przetwarzania materiałów niebezpiecznych metodami pizolitycznymi i spalaniem stanowią poważny problem w gospodarce odpadami komunalnymi i przemysłowymi.

Środowisko naturalne najczęściej ulega skażeniu w wyniku w wyniku intensywnej działalności gospodarczej bez należytego wdrażania i stosowania programów ochronnych w stosunku do biosfery. Niektóre procesy technologiczne nie mogą się obejść bez wytwarzania odpadów niebezpiecznych. Przykładem takim są kulki wykonane z ceramiki alundowej wprowadzane do eksploatowanego złoża podczas prowadzenia procesów wydobywczych, ulegające silnemu skażeniu substancjami występującymi w złożach roponośnych. Dodatkowym negatywnym efektem ubocznym jest skażenie gruntu odpadami ropopochodnymi.

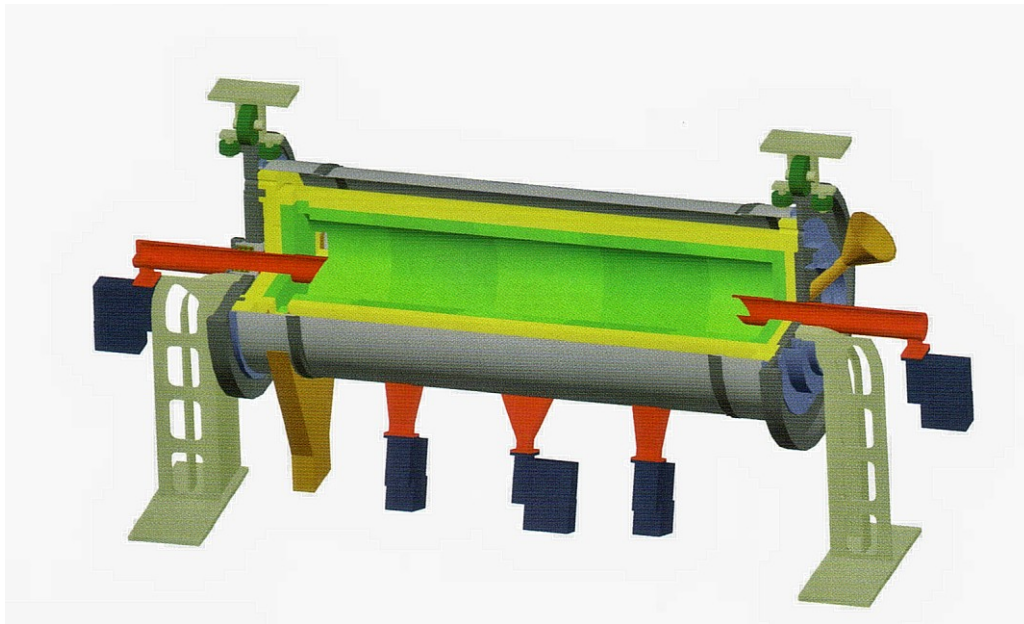
W tym celu została opracowana i wdrożona instalacja służąca do skutecznego oczyszczania ceramiki i gleby z zanieczyszczeń organicznych, proces polega na prowadzeniu termicznej obróbki materiałów przy udziale tlenu. Przedstawiony poniżej schemat technologiczny pokazuje sposób prowadzenia oczyszczenia skażonych produktów organicznych.



Ryc. 27 Reaktor HR do oczyszczania skażonych produktów organicznych[20]

Skażone materiały po przejściu przez gardziel zasypową reaktora, podlegają procesowi usuwania zanieczyszczeń przy użyciu termiki mikrofalowej i wolno obracającego się walca. Proces odbywa się przy odpowiednio dobranej dostawie tlenu, jest to więc typowy proces redukcji. Obracający się walec nie pochłania energii mikrofalowej, gdyż wyłożony jest ceramiką nie absorbującą mikrofal, ponadto bezpośrednio w walcu wbudowane zostały promienniki mikrofalowe. Proces przebiega w temperaturach 800°C – 1.100°C , przy takich temperaturach zanieczyszczenia w obecności tlenu ulegają utlenieniu, spalaniu. Szybkość i skuteczność zachodzących procesów utleniania zależą od ilości dostarczanego tlenu,

temperatury i rodzaju zanieczyszczeń.



Ryc. 28 Reaktor HR do oczyszczania skażonych produktów organicznych – konstrukcja[20]

Przeprowadzone badania wykazują jednoznacznie, że w przypadku zanieczyszczeń ropopochodnych, przy temperaturze do 800⁰C proces utleniania zachodzi bardzo szybko przy dostarczeniu do komory walca dostatecznej ilości tlenu.

Uzyskany w wyniku przeprowadzonego procesu materiał przyjmuje czysty biały kolor a wyniki badań laboratoryjnych potwierdzają skuteczność technologii oraz całkowicie przebiegających procesów utleniania w wyniku mikrofalowej obróbki termicznej, wyniki zamieszczono w opisie technik badawczych.

2. Opis technik badawczych

2.1. Analiza elementarna i oznaczanie popiołu

Dokonując analizy elementarnej ustalono zawartość podstawowych pierwiastków, składników substancji organicznych jak: wodór [H], tlen [O], azot [N], i siarka [S], każda substancja organiczna zbudowana jest z wymienionych pierwiastków, inne występują w nieznacznym ilościach. Udziały poszczególnych pierwiastków są różne w zależności od stopnia uwęglenia, zawartości tlenu, wodoru i węgla jest zależna od stopnia zaawansowania metamorfizmu. Wzrost stopnia metamorfizmu powoduje wzrost zawartości pierwiastka **C**, z malejącym udziałem **O** i nieznacznie spadającą zawartością **H**. Udziały pierwiastków **N** i **S** w praktyce nie są zależne od stopnia metamorfizmu.

Tab. 2 Tabela zestawienie wyników analiz elementarnych produktów poddanych termicznie – mikrofalowej obróbce

Rodzaj materiału badanego	Analiza Elementarna					
	N %	C %	H %	Popiół %	Suma CHN + popiół %	Pozostałe Pierwiastki %
Eternit – metoda produkcji pozioma	0,366	0,086	0,254	99	99,706	0,294
Karbonizat odpadów z ubojni drobiu	7,41	52,90	2,98	29,94	93,23	6,77
Karbonizat utylizacji ptaków - kurczak	4,54	37,92	3,54	47,41	93,41	6,59
Karbonizacja opon samochodowych	0,46	85,97	5,51	3,92	95,86	4,14

Przedstawione wyniki analizy elementarnej w zestawieniu tabelarycznym pokazują wyjątkowo dużą skuteczność prezentowanych metod termicznego niszczenia materiałów przy użyciu mikrofal. Najważniejszym jest fakt, że powstające produkty w wyniku prowadzonych procesów są produktami obojętnymi chemicznie i nie stanowiące zagrożenia dla organizmów żywych. Należałoby rozważyć podjęcie dalszych badań w odniesieniu do utylizowanych opon jak i odpadów powstających w ubojni drobiu, które po uszlachetnieniu mogą stanowić doskonały produkt wyjściowy w produkcji opon samochodowych, lub węgla aktywowanego produktu coraz powszechniej używanego w różnych dziedzinach gospodarki.

2.2. Mikroskopia elektronowa i metody pokrewne

Można usłyszeć negatywne opinie dotyczące termicznego niszczenia materiałów w tym niebezpiecznych przy wykorzystaniu mikrofal, są to wypowiedzi osób, które nie bardzo orientują się w zagadnieniu i nie wykazują woli zapoznania się z osiąganymi wynikami. Będąc negatywnie nastawionymi do technologii innowacyjnych, jako szkodliwych nie uwzględniając, że niosą ze sobą rozwój nauki i techniki w oparciu o zrównoważony rozwój myśli z wykorzystaniem nowoczesnych technologii.

Przed przystąpieniem do prezentacji wyników badań przeprowadzonych w Pracowni Analiz Instrumentalnych UMK w Toruniu na Wydziale Chemii, analizy i potwierdzenie wyników dokonanych przez dwa niezależne ośrodki badawcze reprezentowane przez:

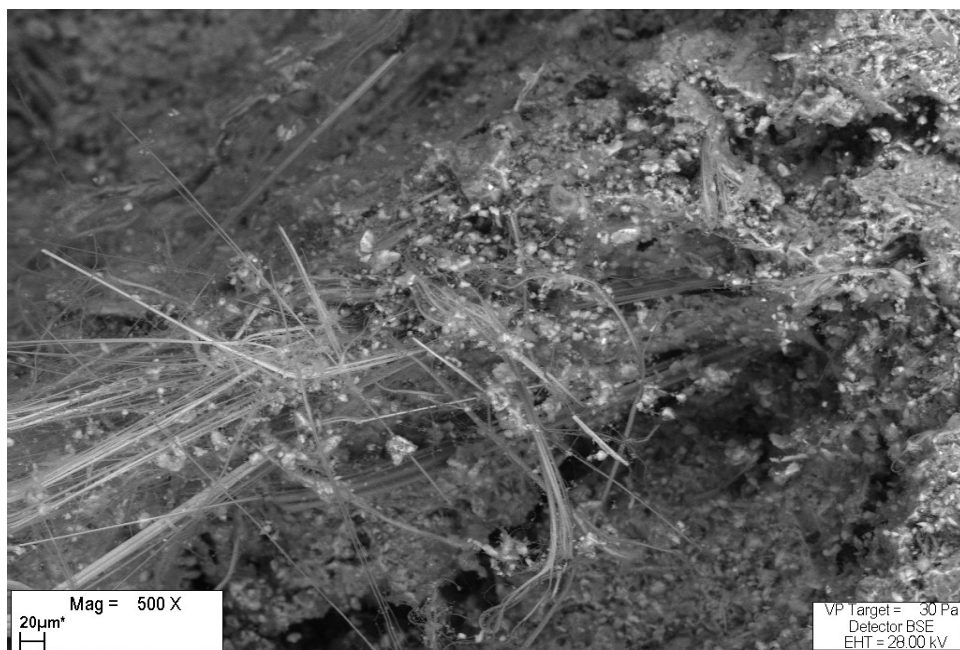
Instytut Medycyny Pracy im. Prof. J. Nofera – Zakład Środowiskowych Zagrożeń Zdrowia w sprawozdaniu ZSA/102/2005 z dnia 20.12.2005r. dotyczącego „*Oceny skuteczności technologii MTT (Microwave Thermal Treatment) w zakresie unieszkodliwiania azbestu*” stwierdził, że w dostarczonej do badań próbce eternitu zawierającej azbest chryzotylowy (ok. 15%) oraz amozyt z grupy amfiboli (ok. 3%), po unieszkodliwianiu metodą MTT nie wykryto obecności żadnej odmiany azbestu.

Instytut Techniki Budowlanej – Zakład Ochrony Środowiska w sprawozdaniu nr NS-581/P/05 dotyczącego „*Badania obecności azbestu w odpadach zawierających azbest, poddanych unieszkodliwianiu z zastosowaniem technologii Microwave Thermal Treatment (MTT)*” stwierdził, że odpady rozdrobnione z topnikiem zawierające azbest chryzotylowy, unieszkodliwione metodą MTT nie zawierają azbestu.

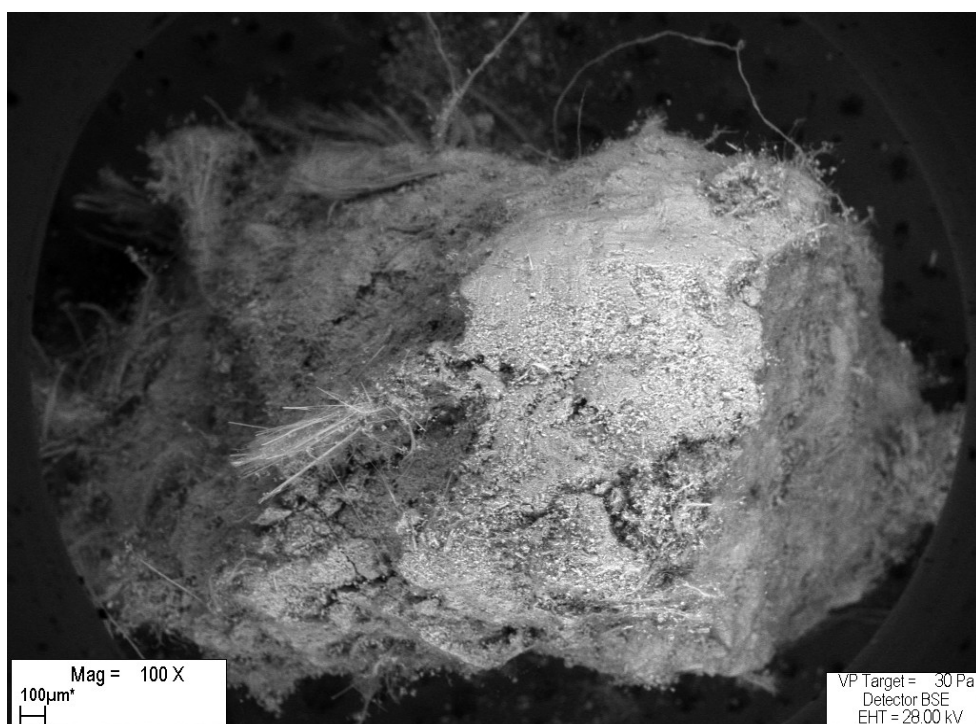
Przedstawione przez niezależne jednostki badawczo-naukowe każą sądzić, że technologia MTT (*Microwave Thermal Treatment*) jest technologią innowacyjną w której niebezpieczne dla człowieka i środowiska włókna azbestu zostają bezpowrotnie zniszczone.

Pobrane próbki azbestu zawartego w eternicie falistym poddano badaniom z użyciem mikroskopu skaningowego, produkcji LEO Electron Microscopy model 1430VP. Badanie polegało na obrazowaniu powierzchni próbek w próżni (ciśnienie istniejące podczas badania wynosiło 10^{-3} Pa). Podczas badań wykorzystano detektor elektronów elastycznie odbitych **BSE** oraz detektora elektronów wtórnych **SE**. Wyniki obrazowania przedstawiono na rycinach 29 i 30.

a.



b.

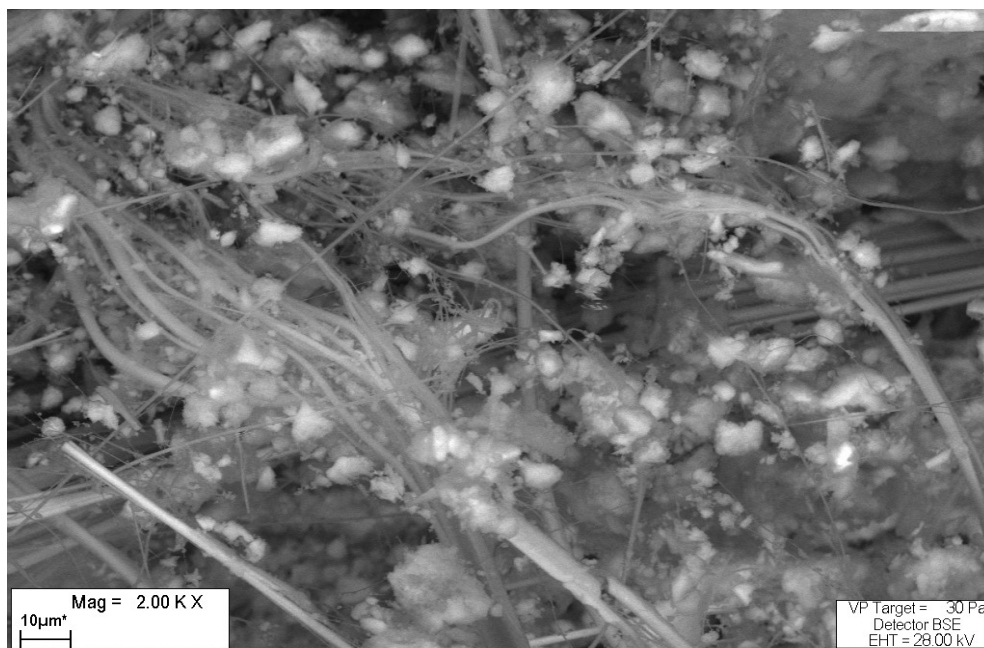


Ryc. 29 *Próbka eternitu z włóknami azbestu pod elektronowym mikroskopem skaningowym z zastosowaniem i wykorzystaniem funkcji detektora BSE [13]*

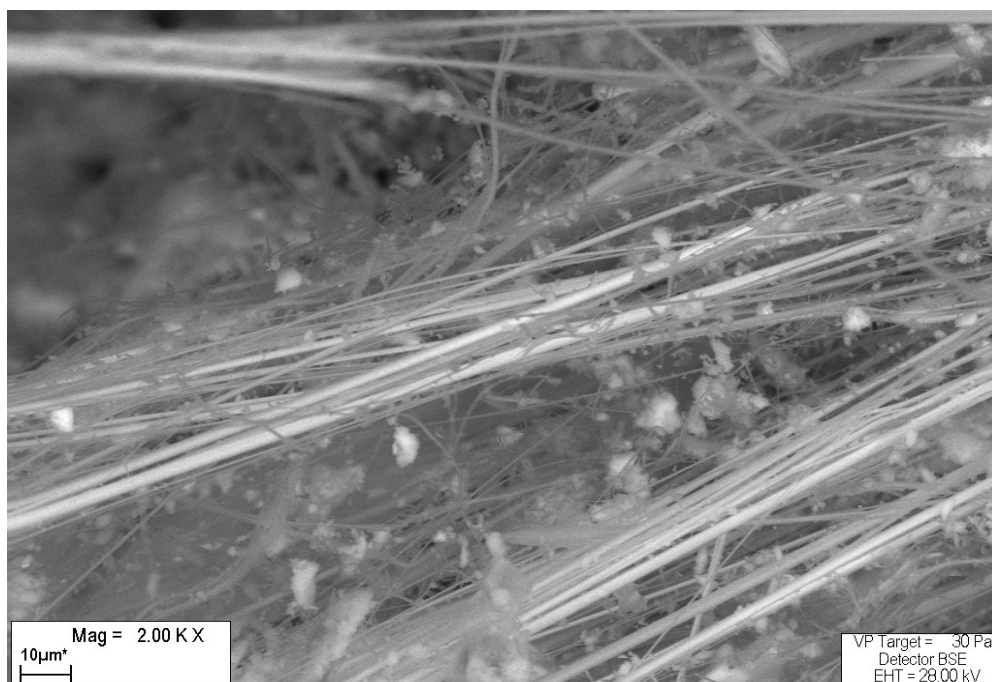
a. *powiększenie x 100 - powierzchnia badana 100µm²*

b. *powiększenie x 500 - powierzchnia badana 20 µm²*

a.



b.



Ryc. 30 Eternit z włóknami azbestu widziany pod elektronowym mikroskopem skaningowym z zastosowaniem i wykorzystaniem funkcji detektora BSE [13]

a. powiększenie 2.00KX – powierzchnia $10 \mu\text{m}^2$

b. powiększenie 2.00KX – powierzchnia $10 \mu\text{m}^2$

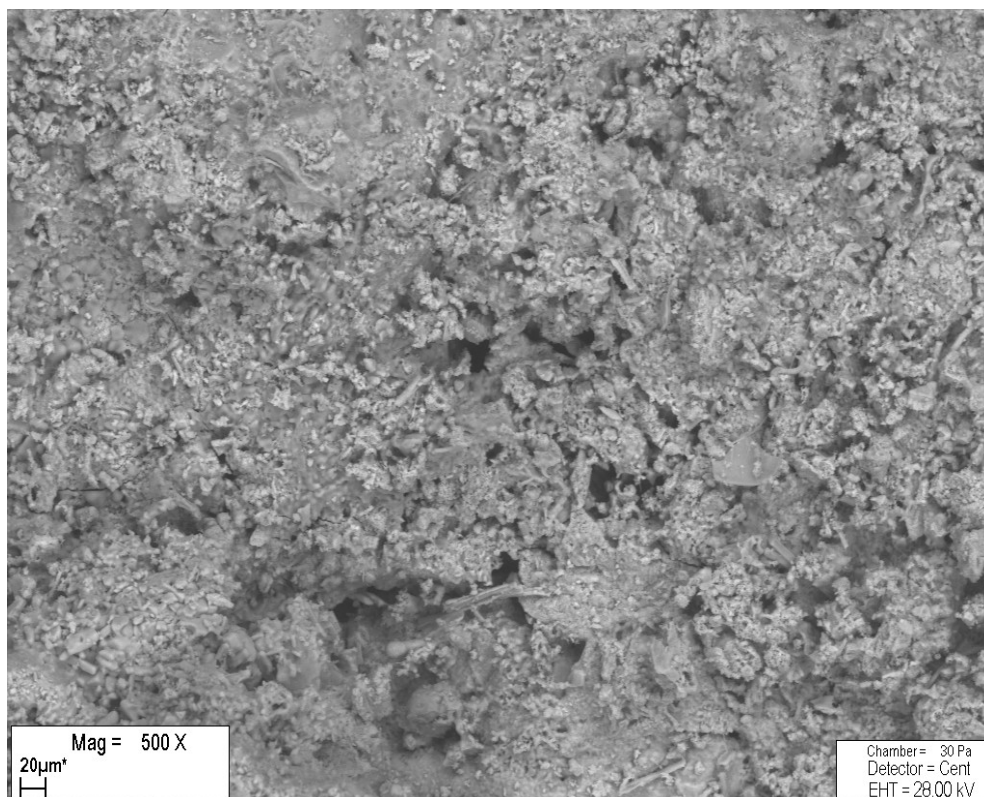
2.2.1. Badanie skaningowe eternitu i produktu mikrofalowej utylizacji atonitu

Obrazowanie mikroskopii skaningowej z wykorzystaniem detektora elektronów odbitych BSE wykazuje w próbkach włókna azbestowe, ryc. 29 obszary z zawierające azbest, ryc. 30 widoczne włókna minerału azbestu kotwiczące się do naczyń włosowatych i pęcherzyków płucnych organizmów zwierzęcych. Powiększenia pokazują powierzchnie od $100 - 20\mu\text{m}^2$, w których 30 – 40% objętości to włókna azbestu, dla porównania skali wielkości na dachu o powierzchni 100m^2 o wadze 1400 kg 30 – 40% to włókna azbestu.

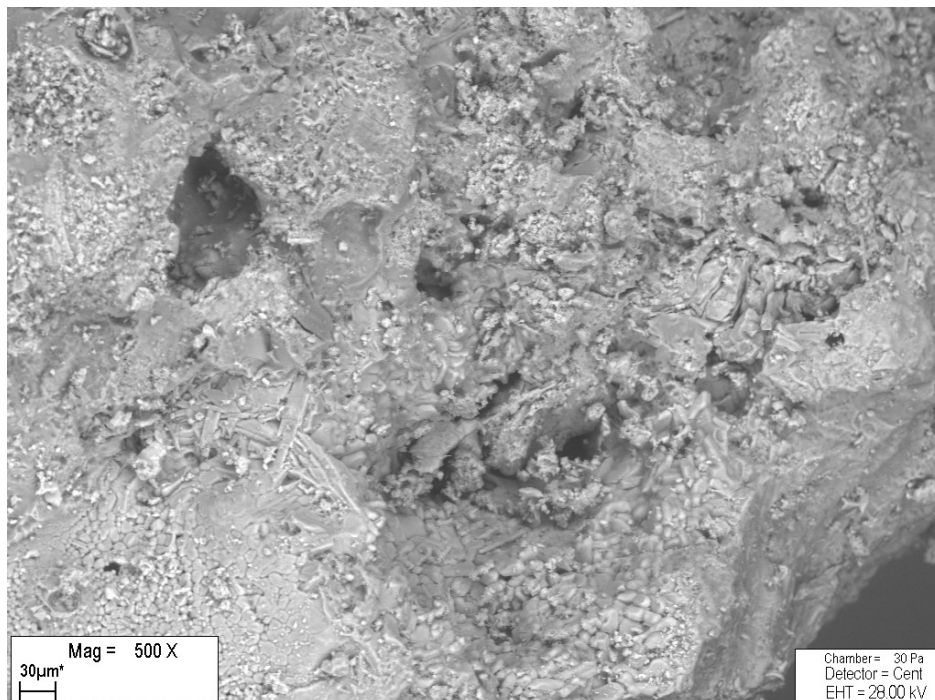
Azbest w normalnych warunkach nie ulega degradacji, warunki niszczące struktury krystaliczne uzyskujemy działając skoncentrowanym polem w reaktorze mikrofalowym, inicjującym temperatury rzędu $1000 - 1400^{\circ}\text{C}$. W wyniku tak niekorzystnych warunkach włókna azbestu zostają rozerwane tworząc bezpostaciową strukturę.

Efekty działania pola mikrofalowego i temperatury obrazują zdjęcia wykonane przy użyciu tej samej aparatury i technologii.

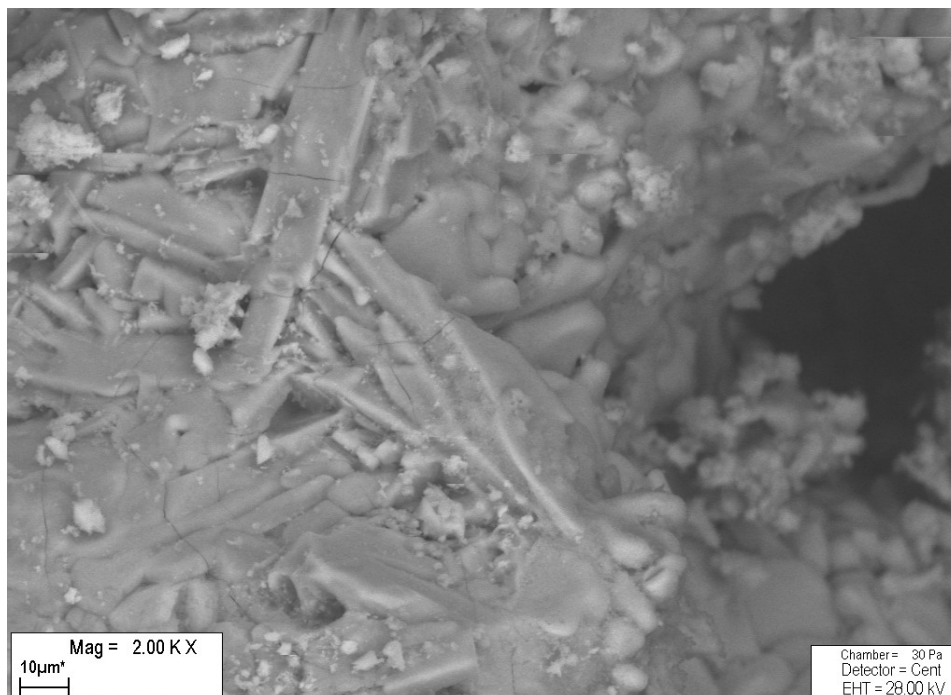
a.



b.



c.

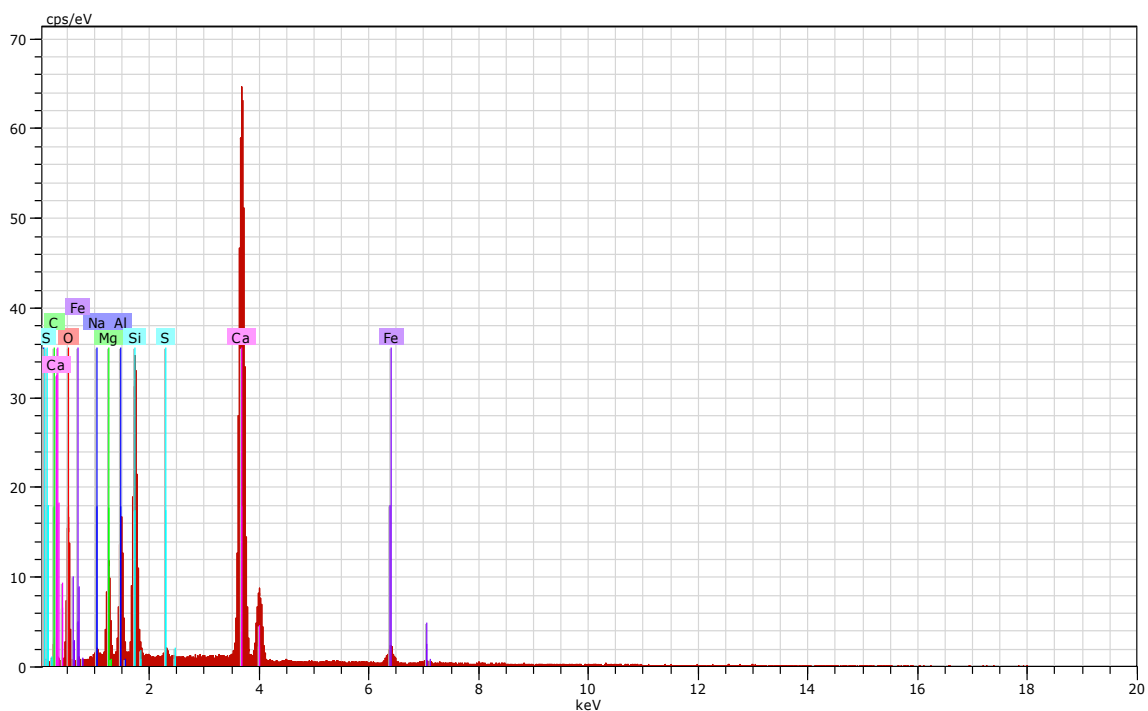


Ryc. 31 Eternit po obróbce termiczno - mikrofalowej, widziany pod elektronowym mikroskopem skaningowym z zastosowanie detektora BSE(13)

Struktury atonitu to bezpostaciowa masa, obrazy zarejestrowane mikroskopem skaningowym wykorzystującym elektrony elastycznie odbite pokazują substancję o strukturach odmiennych niż zarejestrowane na ryc. 27 i 28. Widoczna jest bezpostaciowa substancja o nie określonej strukturze, bez struktur krystalicznych włókien azbestu. Porównując i analizując obrazy termiczno-mikrofalowej obróbki należy stwierdzić, że **atonit to bezpostaciowa substancja wolna od włókien azbestowej struktury krystalicznej**. Po wysnuciu takich wniosków pozostaje odpowiedzieć na istotne i bardzo ważne pytania;

- Czy jest to produkt bezpieczny i neutralny dla środowiska?, oraz
- Czy to materiał wyjściowy do procesu recykling, a więc nie będzie stanowił odpadu?

Na postawione pytania będzie można odpowiedzieć po dokonaniu analiz laboratoryjnych stwierdzających jego wartości neutralne dla człowieka i środowiska, a wyniki badań analitycznych przedstawiono kolejnych wykonanych procesach analitycznych.



Ryc. 32 Widmo EDX w granulacie atonitu oznaczonych metodą analityczną [13]

Badanie otrzymanego w wyniku procesu termiczno – mikrofalowej obróbki produktu o nazwie atonit wykazuje, pewne zawartości pierwiastków, w głównej mierze metali i ich tlenków będących składnikami wcześniejszego produktu o nazwie technicznej eternit. Zawartości pierwiastków przedstawiają ilości śladowe i nie stanowiące zagrożenia dla

środowiska jak i organizmów żywych a przede wszystkim człowieka. Przeprowadzona analiza potwierdza wcześniej wykonane zdjęcia mikroskopowe na których brak śladu włókien azbestu, potwierdzeniem tego wyводу niech będzie poniższa tabela przedstawiająca ilości i zawartości poszczególnych pierwiastków w badanej próbce.

Tab. 3 Zawartości procentowo-ilościowe pierwiastków w badanej próbce atonitu [13]

L.P.	Symbol Chemiczny	Procent masowy [wt. %]	Procent atomowy [AT. %]	Błąd [%]
1.	C	3,17	5,95	0,6
2.	O	39,90	56,23	5,4
3.	Na	1,30	1,27	0,1
4.	Mg	5,05	4,69	0,3
5.	Al	5,83	4,87	0,3
6.	Si	8,84	7,10	0,4
7.	S	0,24	0,17	0,0
8.	Ca	33,53	18,86	1,0
9.	Fe	2,13	0,86	0,1
O G Ó Ł E M		100,00	100,00	

2.2.2. Karbonizacja i mineralizacja odpadów organicznych – zwierzęcych

Kontynuując badania analizie poddano próby z karbonizacji materiałów organicznych – kurczaka. Przeprowadzonych podczas termicznej obróbki w reaktorze mikrofalowym w oparciu o technologię MTT. W wyniku procesu karbonizacji prowadzonej w temperaturze 1.100⁰C z reaktora wyjęto fragmenty pozostałości po kurczaku, fragmenty kości, natomiast mięśnie, błony i ścięgna pod wpływem temperatury i mikrofal wyparowały w postaci gazów odlotowych, fragmenty karbonizacji pokazano na rycinie poniżej.

Otrzymywanie struktur skarbonizowanych i zmineralizowanych może być jednym z procesów utylizacji zwierząt, w wyniku chorób lub zwierząt padłych. Procesy termiczne prowadzone w temperaturach 1.100 – 3.500⁰C gwarantują, produkty są wolne od bakterii a więc sterylne. Nie można zatem mówić o zagrożeniu mikroorganizmami dla organizmów żywych czy środowiska, pozostaje ustalenie, że w wyniku karbonizacji i mineralizacji

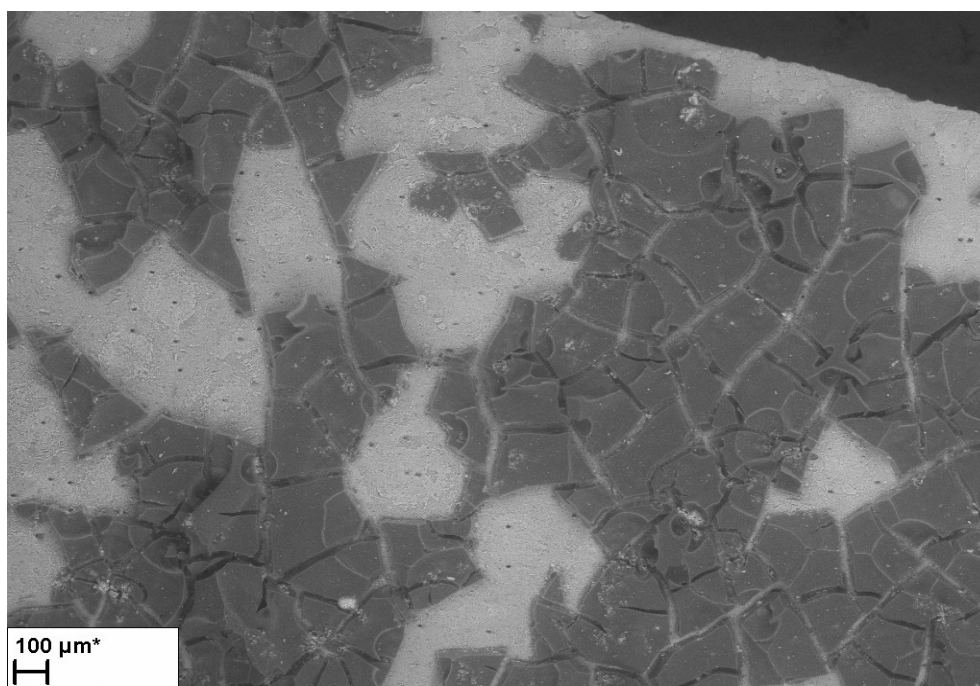
produkty stanowią materiał wyjściowy do recyklingu, lub przemysłu farmaceutycznego.

Skarbonizowane fragmenty organiczne (ryc. 33) przygotowano poddając je obrazowaniu powierzchni z wykorzystaniem detektora BSE, prezentacja obserwacji na załączonych

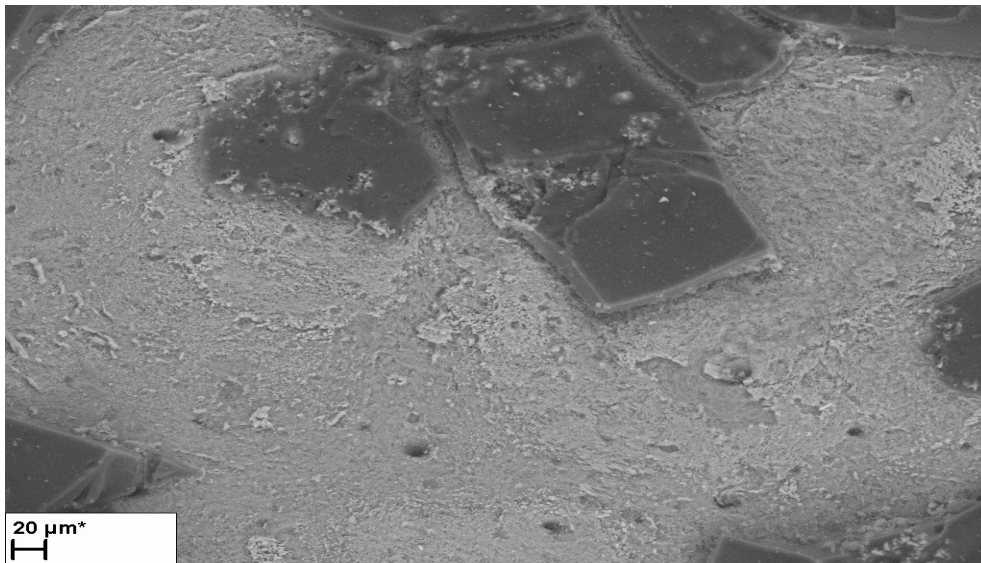


Ryc. 33 Fragmenty materiałów organicznych z procesu karbonizacji i mineralizacji w obrazach skaningowych.

a.

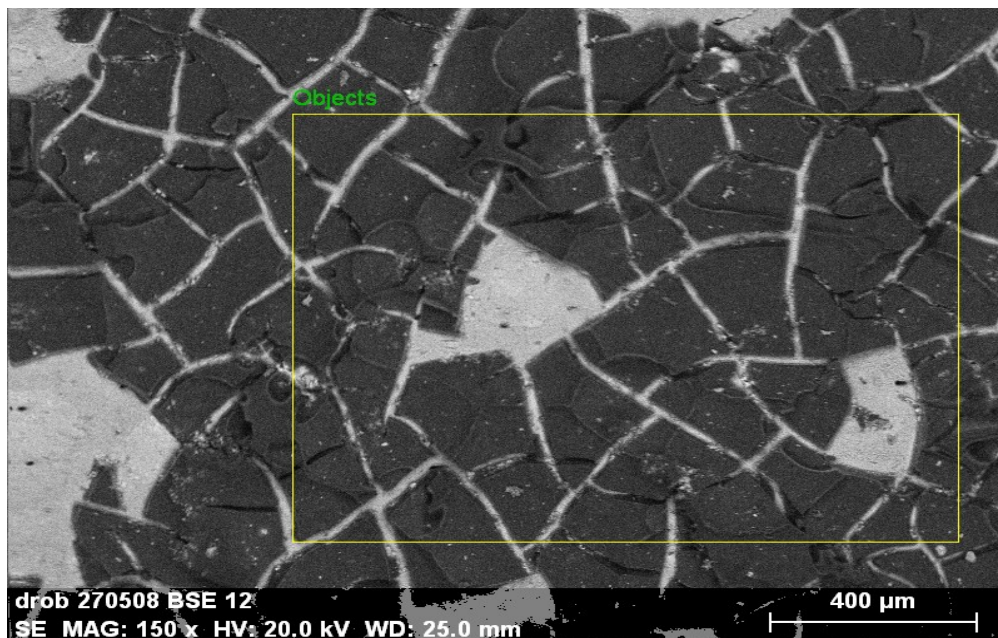


b.

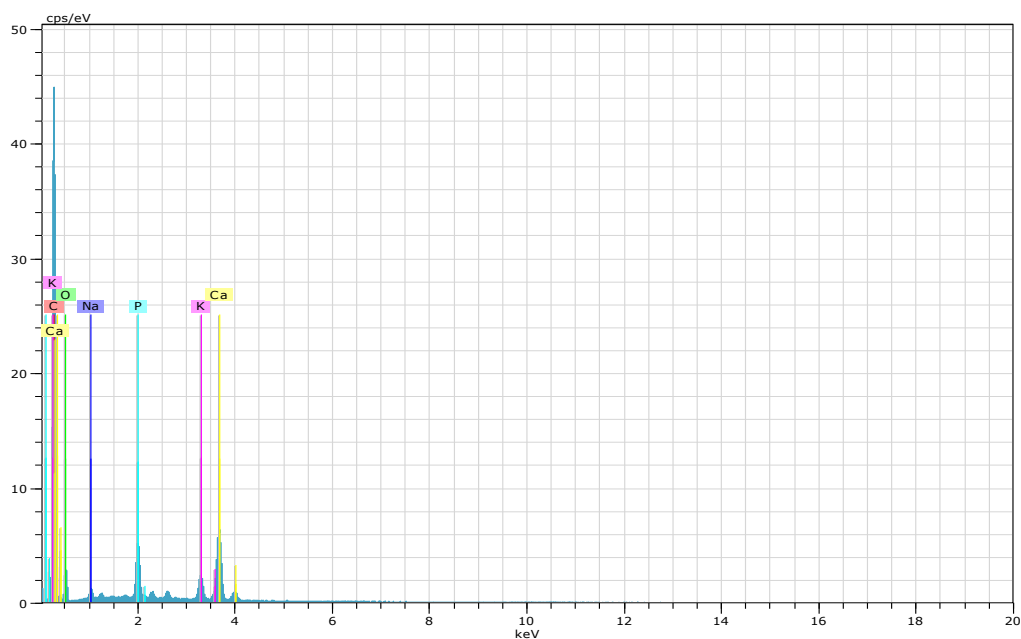


Ryc. 34 Skarbonizowane i zmineralizowane fragmenty kurczaka po obrazowaniu SEM [13]
a. powiększenie $\times 100$, powierzchnia $100\mu\text{m}^2$; b. powiększenie $\times 500$, powierzchnia $20\mu\text{m}^2$

Próbki i obrazy z SEM informują o zawartości dużych ilości węgla innych substancji wyodrębniono i zaznaczono miejsca analizy strukturalnej.



Ryc. 35 Skarbonizowane części organiczne kurczaka - analizy dokonywano z zastosowaniem techniki analitycznej SEM/EDX – obszar badany próbki zaznaczono żółtą linią[13]

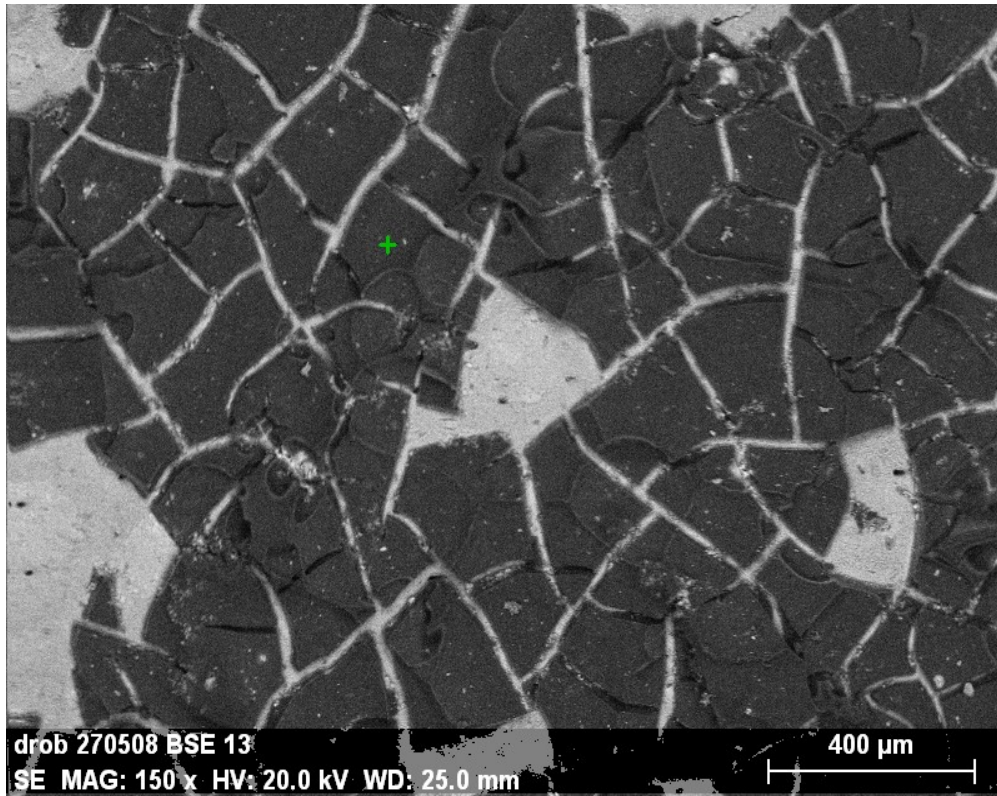


Ryc. 36 Widmo organiczne EDX – części organiczne kurczaka [13]

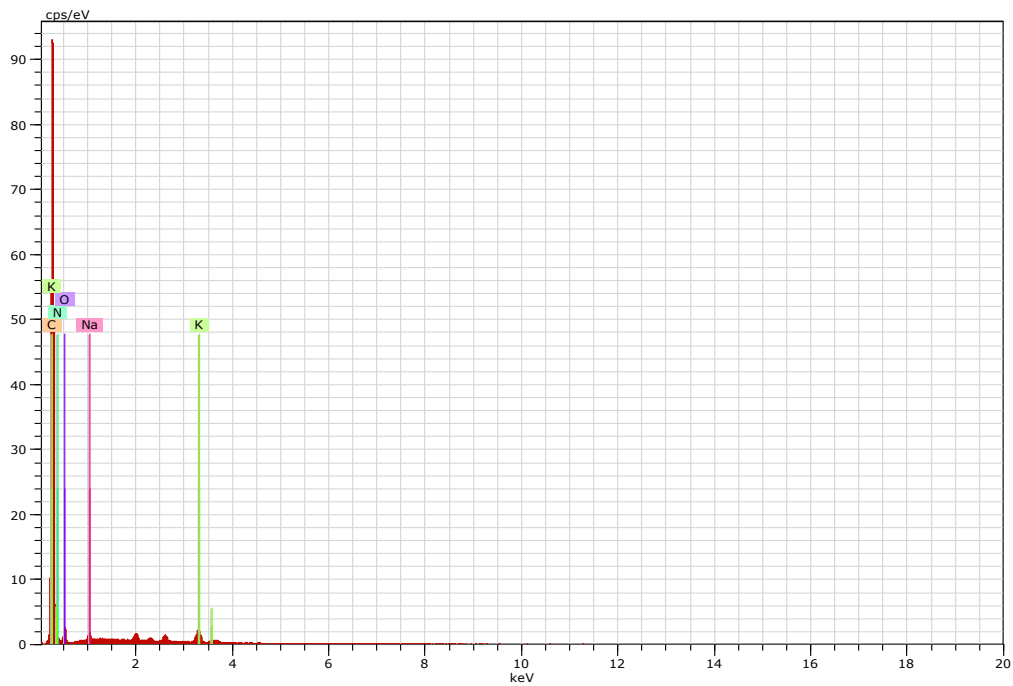
Tab. 4 Wyniki analizy pierwiastków w badanym obszarze próbki [13]

L.P.	Symbol Chemiczny	Procent masowy [wt. %]	Procent atomowy [AT. %]	Błąd [%]
1.	C	59,25	68,97	18,8
2.	O	31,35	27,39	10,3
3.	Na	0,50	0,30	0,1
4.	P	2,06	0,93	0,1
5.	K	1,51	0,54	0,1
6.	Ca	5,33	1,86	0,2
O G Ó Ł E M		100,00	100,00	

Widmo organiczne i tabela przedstawiają procentowe zawartości pierwiastków z których dominującym jest węgiel, duży procent błędu sugeruje, dokonanie analizy na znacznie mniejszych obszarach. W tym celu wytypowano obszary analityczne dla zapewnienia porównywalności badania wykonano stosując analizę EDX. Obszarem badanym oznaczono miejsca pokazane na ryc. 37 i 39, wytypowano obszary ze skarbonizowanych elementów, które powinny zawierać dominującą ilość węgla i szczątkowe ilości innych pierwiastków.



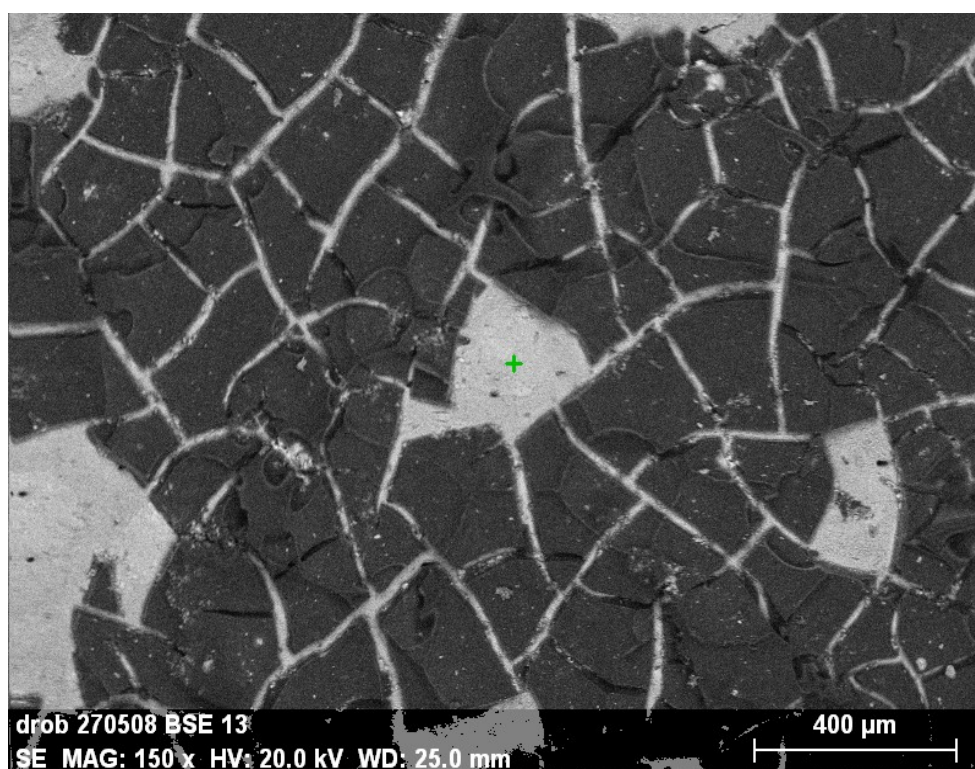
Ryc. 37 Skarbonizowane części organiczne kurczaka – miejsce analizy oznaczono [+]
 metoda analityczna SEM/EDX [13]



Ryc. 38 Widmo organiczne EDX – części organiczne kurczaka [13]

Tab. 5 Wyniki analizy pierwiastków w badanym obszarze próbki w obszarze(+) [13]

L.P.	Symbol Chemiczny	Procent masowy [wt. %]	Procent atomowy [AT. %]	Błąd [%]
1.	C	60,40	66,51	18,9
2.	N	14,38	13,58	5,4
3.	O	22,77	18,82	7,6
4.	Na	1,09	0,62	0,1
5.	K	1,37	0,46	0,1
O G Ó Ł E M		100,00	100,00	

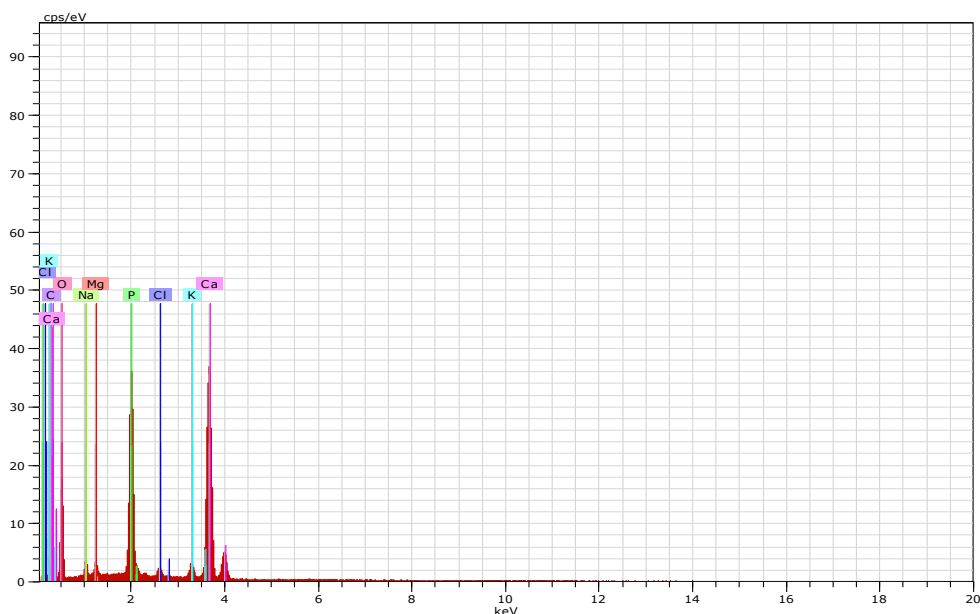


Ryc. 39 Skarbonizowane części organiczne kurczaka – miejsce analizy oznaczono (+) [13]
metoda analityczna SEM/EDX

Analiza wyników zawartych na wykresach i tabelach skłania do podjęcia wniosków;

1. Procesy karbonizacji i mineralizacji zachodzą w całej powierzchni strukturalnej

tkanek organicznych, przy czym na powierzchni pozostaje warstwa zawierająca węgiel w stosunkowo dużych ilościach wynoszących 66 – 69%.



Ryc. 40 Widmo EDX części organiczne kurczaka [13]

Tab. 6 Zawartości procentowo-ilościowe pierwiastków w badanym obszarze próbki w obszarze (+) [13]

L.P.	Symbol Chemiczny	Procent masowy [wt. %]	Procent atomowy [AT. %]	Błąd [%]
1.	C	5,58	9,90	1,4
2.	O	45,41	60,43	5,9
3.	Na	2,13	1,98	0,2
4.	Mg	1,29	1,13	0,1
5.	P	14,50	9,97	0,6
6.	Cl	0,74	0,45	0,1
7.	K	1,87	1,02	0,1
8.	Ca	28,47	15,13	0,9
O G Ó Ł E M		100,00	100,00	

- Jasne miejsca skanowane stanowią główny produkt mineralizacji próbek sugerują położenia strukturalne zbudowane z minerałów zawierających znaczne ilości atomów tlenu około 60% masy atomowej.

3. Dokonanie kolejnych badań analitycznych pozwoli ustalić np. poziom wymywalności metali szczególnie zaliczonych do ciężkich jak i ewentualnej szkodliwości.

2.2.3. Karbonizacja i mineralizacja odpadów organicznych – z ubojni drobiu

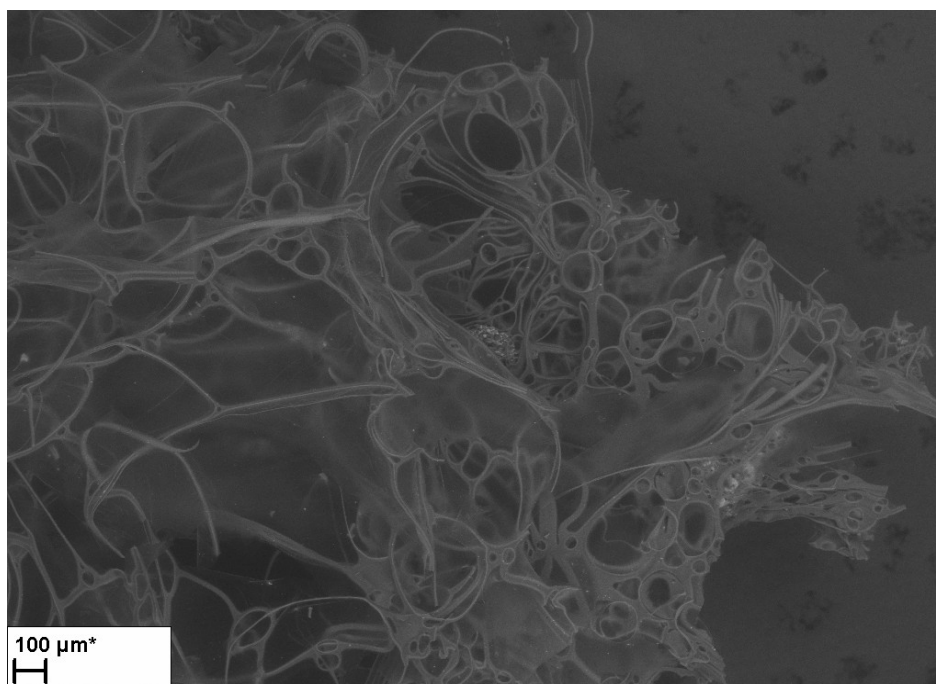
Kolejnym etapem badań efektów karbonizacji i mineralizacji są próby zawierające odpady organiczne z ubojni drobiu. Odpady zebrano w ubojni bez segregacji a więc zawierające pióra, wnętrzności, krew i inne składniki wchodzące w skład organizmów żywych razem z niestrawionym i strawionym częściowo pokarmem, lub związkami paszowymi. Odpady pochodzące z ubojni drobiu i zwierząt rzeźnych stanowią problem dla zakładów pracy i składowisk odpadów, gdyż są odpadami zaliczanymi do grupy odpadów niebezpiecznych i nie poddane procesowi utylizacji nie mogą być składowane na składowiskach komunalnych. Pobrane odpady poddano utylizacji w procesie technologicznym *MCS*, którego schemat technologiczny pokazano na ryc. 8, a technologiczne rozwiązanie instalacji na ryc. 23. Przedstawione poniżej próbka zawierająca bezpostaciową substancję otrzymaną w wyniku karbonizacji i mineralizacji w technologii *MCS*.



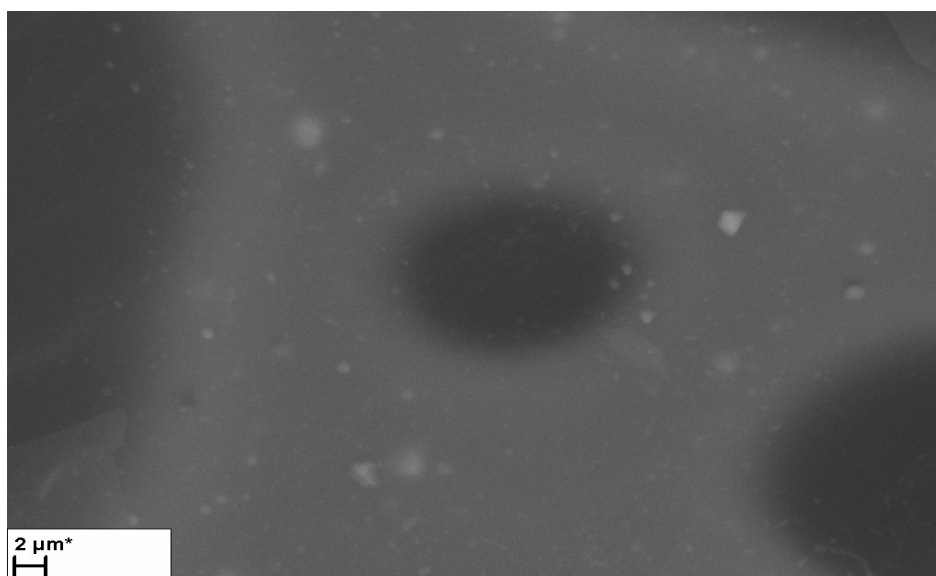
Ryc. 41 Karbonizat pochodzący z odpadów organicznych produkowanych przez ubojnię drobiu – widoczne składniki mineralno – organiczne(tlenki)

Otrzymany produkt karbonizacji poddano obróbce w laboratorium analitycznym, wykonując badanie mikroskopowe na SEM/EDX.

a.

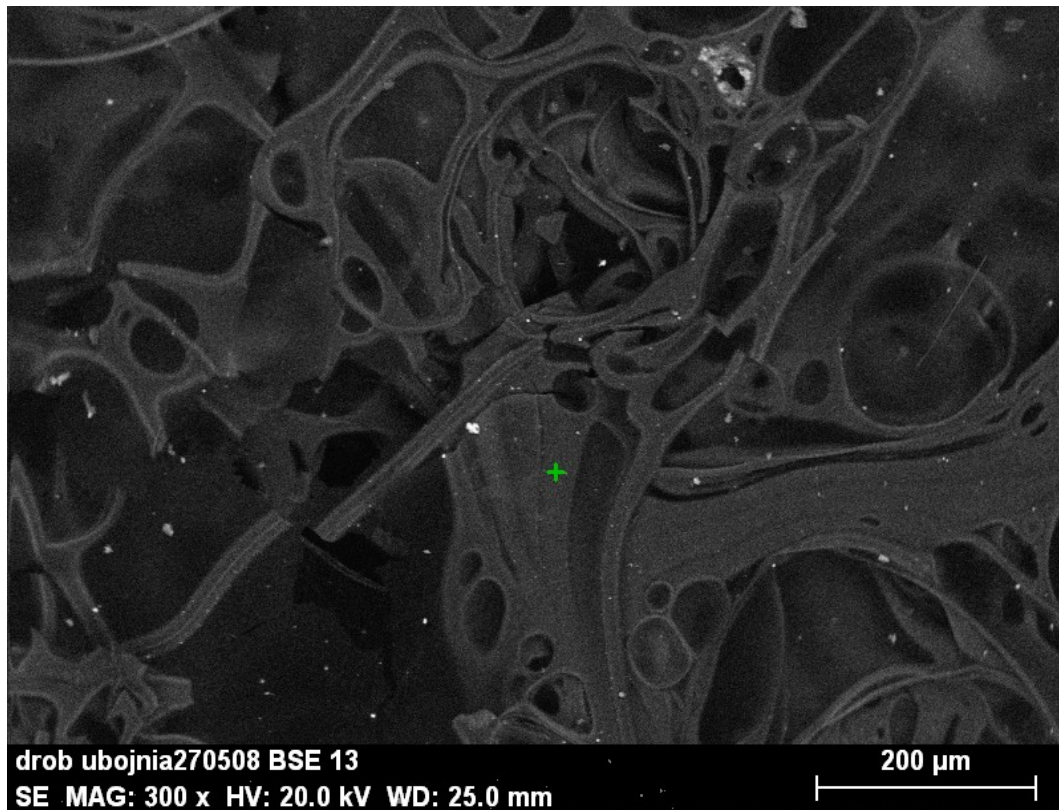


b.

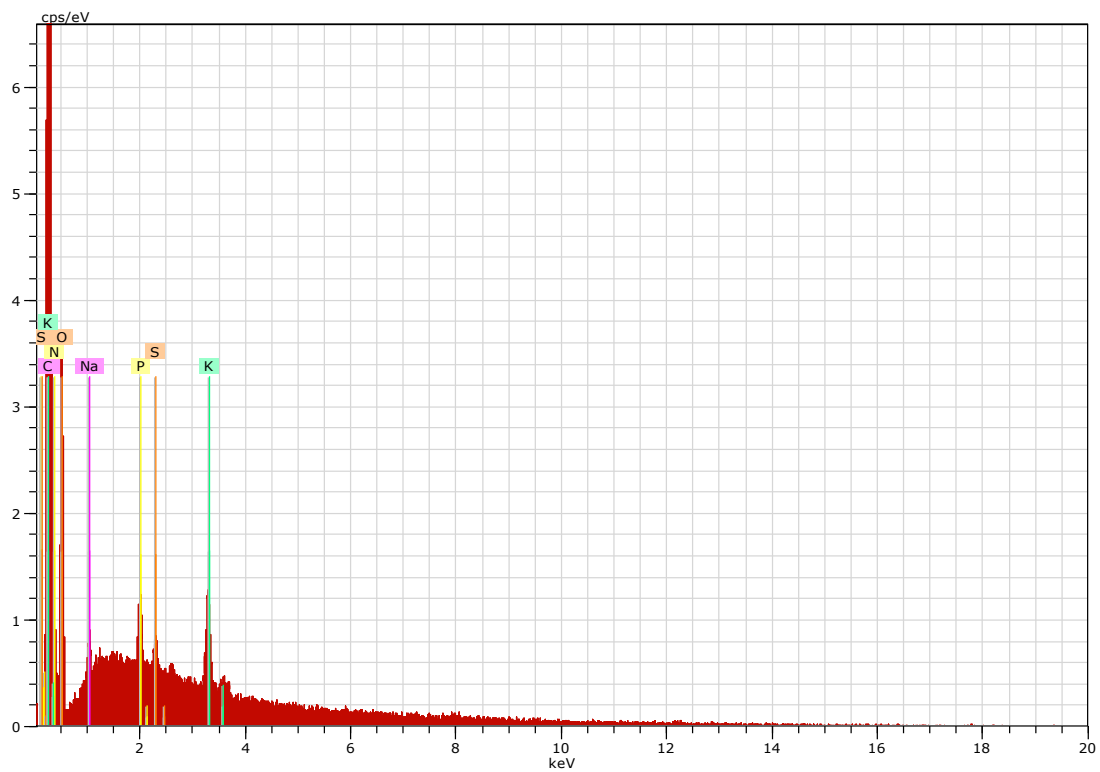


Ryc. 42 Skarbonizowane i zmineralizowane odpady organiczne widziane w elektronowym mikroskopie skaningowym z zastosowaniem metody EDX [13]

a. powierzchnia $100\mu\text{m}^2$, powiększenie $\times 100$; b. powierzchnia $2\mu\text{m}^2$, powiększenie $\times 5.000$



Ryc. 43 Wybrany i zaznaczony punkt miejsca dokonania analizy metodą EDX [13]



Ryc. 44 Widmo EDX karbonizatu odpadów z ubojni drobiu [13]

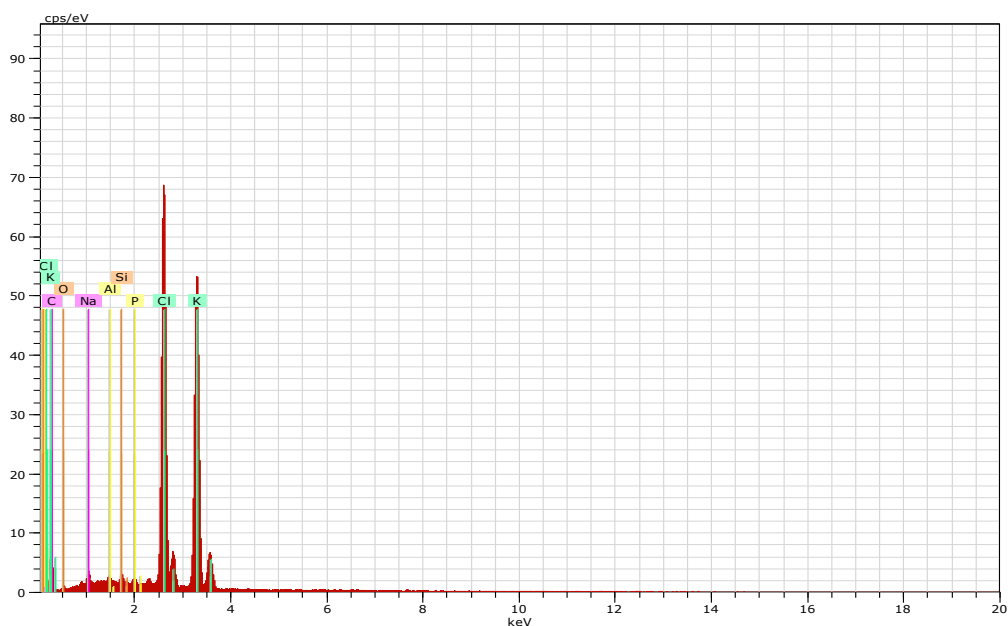
Tab. 7 Wyniki analizy pierwiastków w badanym obszarze próbki w obszarze(+) [13]

L.P.	Symbol Chemiczny	Procent masowy [wt. %]	Procent atomowy [AT. %]	Błąd [%]
1.	C	51,24	57,76	16,1
2.	N	13,97	13,50	5,1
3.	O	33,10	28,01	10,7
4.	Na	0,38	0,22	0,1
5.	P	0,36	0,16	0,0
6.	S	0,22	0,09	0,0
7.	K	0,73	0,25	0,1
O G Ó Ł E M		100,00	100,00	

Dążąc do uzyskanie dokładniejszych wyników pomiar powtórzono z wykorzystaniem metody BSE 13, zwiększając czułość zestawu pomiarowego, zaznaczony obszar pomiarowy oraz uzyskane wyniki pomiarowe zamieszczone poniżej miejsca obrazowanego.



Ryc. 45 Wybrany i zaznaczony punkt miejsca dokonania analizy metodą EDX [13]



Ryc. 46 Widmo EDX karbonizatu odpadów z ubojni drobiu [13]

Tab. 8 Wyniki analizy pierwiastków w badanym obszarze próbki w obszarze (+) [13]

L.P.	Symbol Chemiczny	Procent masowy [wt. %]	Procent atomowy [AT. %]	Błąd [%]
1.	C	8,75	20,67	2,3
2.	O	8,18	14,51	1,7
3.	Na	2,42	2,99	0,2
4.	Al	0,95	1,00	0,1
5.	Si	0,67	0,68	0,1
6.	P	0,80	0,73	0,1
7.	Cl	34,98	28,01	1,1
8.	K	43,25	31,41	0,3
O G Ó Ł E M		100,00	100,00	

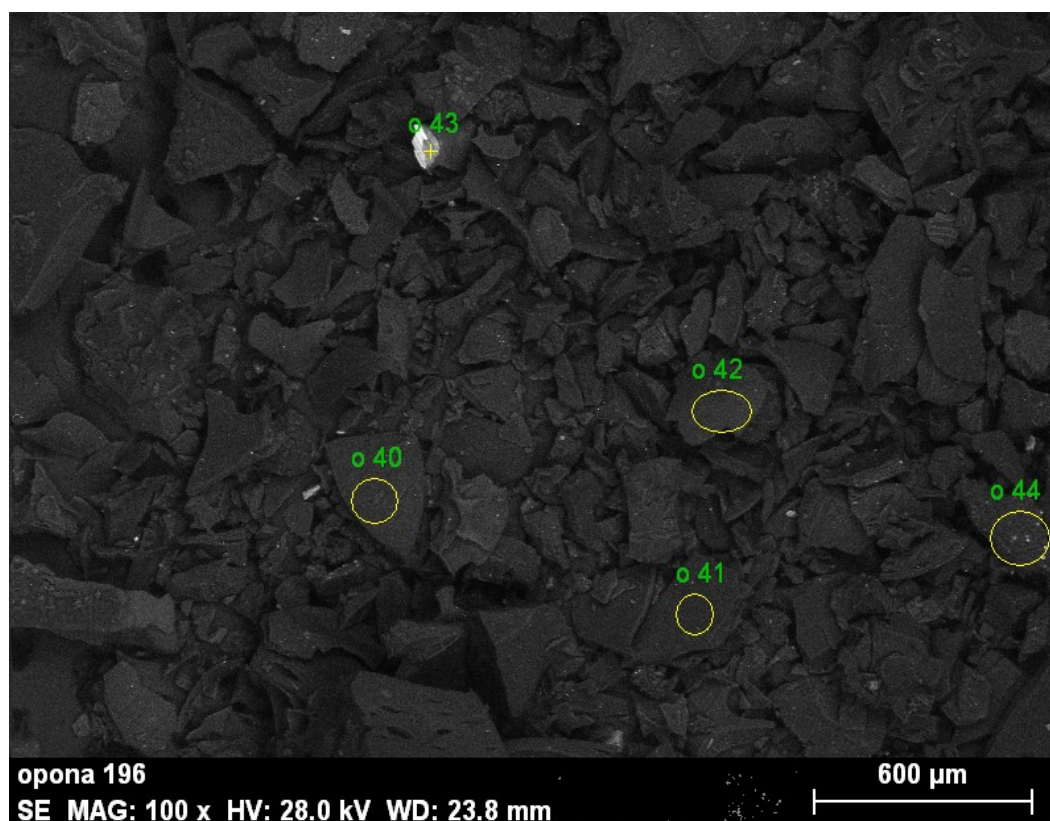
W odpadach pochodzących z ubojni drobiu daje się zauważyć pewną ilość krzemu świadczącego o zawartości tego pierwiastka w przewodach pokarmowych drobiu oraz mogące budzić pewne zaniepokojenie wystąpienie chloru, który podczas procesów pizolitycznych może tworzyć niebezpieczne dla organizmów żywych dioksyny.

Elementem pozostającym do wyjaśnienia jest wystąpienie związków lub pierwiastków nie ujawnionych w wyniku obrazowania z zastosowaniem metody SEM/EDX, jest to stosunkowo

nie wielka ilość składników, lecz na obecnym etapie nie można stwierdzić czy może stanowić potencjalne zagrożenie dla organizmów żywych i środowiska. W tym celu należy dokonać analizy elementarnej.

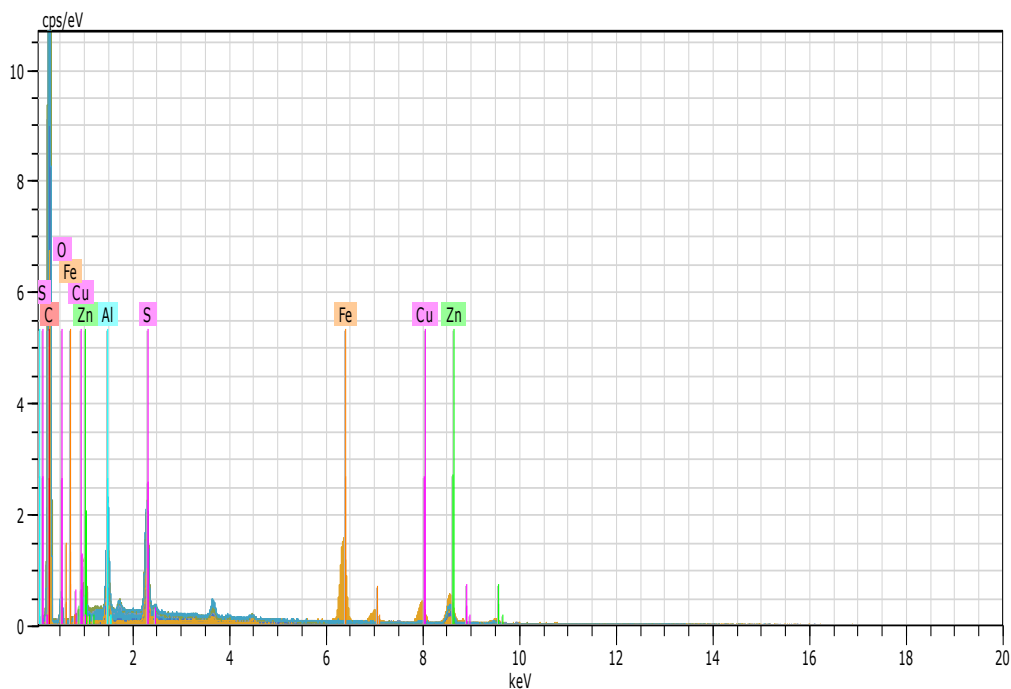
2.2.4. Mikrofalowa karbonizacja opon samochodowych

Materiałów odpadowych, których składowanie i utylizacja napotyka coraz poważnie problemy ze względu na ilości zużytych opon stanowiących produkt odpadowy po ich wyeksploatowaniu przez ciągle zwiększającą się ilość samochodów. Opony ze względu na skład chemiczny i duże zawartości związków siarki oraz produktów ropopochodnych nie mogą podlegać procesom spalania a ich proces naturalnego rozkładu trwa niezwykle długo. Producenci opon stosując coraz nowsze technologie produkcji starają się wyprodukować towar o najlepszych parametrach trakcyjnych co nie zawsze idzie w parze z ich późniejszą utylizacją.



Ryc. 47 Opona samochodowa poddana karbonizacji – analiza metodą SEM/EDX [13]

Stosowane półprodukty i komponenty syntetyczne podczas ich normalnego spalania powodują powstawanie wielu szkodliwych związków w tym dioksan stanowiących poważne zagrożenie dla życia biologicznego



Ryc. 48 Widmo EDX karbonizatu opony samochodowej [13]

Tab. 9 Wyniki analizy pierwiastków w badanych i oznaczonych obszarach próbki karbonizatu opony [13]

L.P.	Spectrum	C	O	Al	S	Fe	Cu	Zn
1.	o 40	95,28	---	1,52	1,39	---	---	1,81
2.	o 41	94,75	---	1,01	1,77	---	---	1,76
3.	o 42	95,99	---	0,74	1,41	---	---	1,86
4.	o 43	40,58	---	3,70	1,50	9,88	5,26	8,60
5.	o 44	39,48	57,06	0,84	0,59	---	---	2,03

Wyniki analizy spektralnej pokazują, że procentowy udział pierwiastków stanowiących skład karbonizatu, z jego uzupełnieniem i określeniem w poszczególnych obszarach badawczych pokazanych na ryc. 47 skłania do wyciągnięcia wniosków;

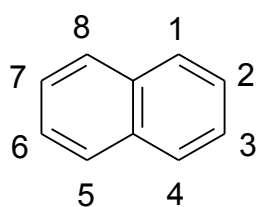
1. Technologiczne procesy karbonizacji opon samochodowych przy użyciu mikrofal stanowią dobry materiał wyjściowy do przemysłowej produkcji węgla aktywowanego, zawartość węgla przekracza 90% przy 5% pierwiastków takich jak Al., S i Zn.
2. Praktycznie występuje brak dużych jasnych obszarów, istniejące jasne pola są bardzo małe i nieliczne w wyniku czego można wysnuć wniosek, że w próbce brak jest strukturalnych połączeń minerałów z atomami tlenu. Szczegółowa analiza analityczna pozwoliłaby ustalić strukturalną jakość węgla

2.2.5. Karbonizacja zanieczyszczeń ropopochodnych

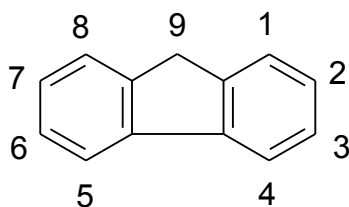
w świetle przedstawionych wcześniej badań i wyników nabiera szczególnego znaczenia gdyż, negatywne oddziaływanie wielopierścieniowych węglowodorów na organizmy żywe wywołuje nowotwory lub prowadzi do mutacji komórek. Mechanizm działania rakotwórczego związków chemicznych polega na tworzeniu wiązań kowalencyjnych z makrocząsteczkami takimi jak białka i kwasy nukleinowe. Badania nad kancerogenności benzo(a)pirenu prowadzono na zwierzętach doświadczalnych (głównie na myszach i szczurach) poprzez naniesienie mieszaniny BaP i benzenu na skórę oraz bezpośrednią aplikację przez wstrzyknięcie. Na podstawie obserwacji dowiedziono, że 90 – 100-dniowy, a nawet krótszy kontakt ze szkodliwymi substancjami jest przyczyną raka. WWA powodują transformację komórek zdrowych w nowotworowe u ssaków a także oddziałują mutagennie na komórki bakterii, grzybów, owadów oraz wyizolowane komórki ssaków.

Właściwości kancerogenne WWA wynikają z molekularnej geometrii cząsteczek. Według tej teorii niepodstawione WWA posiadające centra szczególnie podatne substytucji elektrofilowej wykazują wyższe właściwości mutagenne i rakotwórcze. W obrębie cząsteczek WWA wyszczególniono cztery podstawowe obszary, które z uwagi na niski poziom bariery energetycznej, której pokonanie jest niezbędne do utworzenia wiązania chemicznego. Enzymy odpowiedzialne za aktywację kancerogennego oddziaływania występują głównie w wątrobie ssaków oraz w innych tkankach. Podstawowym metabolitem benzo(a)pirenu powstającym w wyniku działania mikrosomalnego zestawu monoksygenoz są związki epoksydowe. Z powodu elektrofilowego charakteru tych związków mogą one łączyć się z miejscami nukleofilowymi makrocząsteczek komórkowych. Mogą być także wbudowane między nukleotydy DNA.

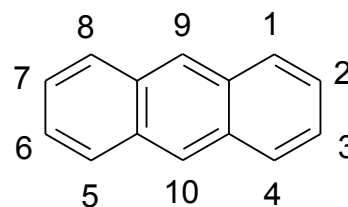
Chemiczne przyczyny reakcji prowadzących do powstania adduktów związków rakotwórczych z DNA są znane, ale nie wiadomo, w jaki sposób powodują one raka u zwierząt. Badania nad mechanizmem powstawania nowotworów wykazały, najsilniej kancerogennymi metabolitami WWA są pochodne epoksy-diolowe, których grupy epoksydowe występują w bliskim sąsiedztwie z obszarem Bay- region.



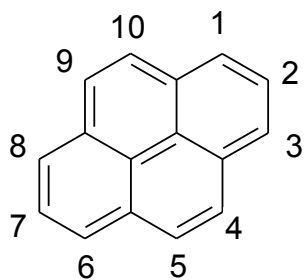
Naftalen



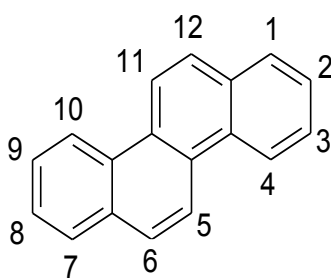
Fluoren



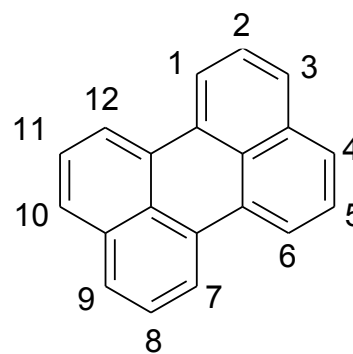
Antracen



Piren



Chryzen



Perylen

Rekultywacja terenu skażonego związkami WWA jest procesem trudnym, wymagającym zastosowania specjalnych technologii. Należy tu podkreślić, że żaden ze znanych dotąd sposobów utylizacji nie może być uważany za uniwersalny i w pełni bezpieczny zwłaszcza dla nieznannej mieszanki odpadów z jakimi mamy często do czynienia. **Utylizacja termiczna jest metodą odpowiednią jedynie pod warunkiem znajomości właściwości fizykochemicznych i przemian termicznych odpadów przeznaczonych do spalania.**

Niejednokrotnie zdarza się, że spalanie prowadzi do zatężania wysokotoksycznych składników lub powstawania nowych substancji znacznie bardziej niebezpiecznych. Podstawą bezpiecznego ekologicznie procesu utylizacji odpadów przez spalanie jest właściwa selekcja odpadów, homogenizacja i rozdrobnienie oraz optymalizacja warunków prowadzenia procesu: temperatury, czasu przebywania, atmosfery gazowej w oparciu o znajomość przemian fizykochemicznych przebiegających w procesie.

Podczas utylizacji termicznej tych odpadów tzn. przy odpowiedniej temperaturze, nadmiarze powietrza, mieszaniu i czasie przebywania, odpady zwykle ulegają całkowitemu spalaniu. Zawartość tlenku węgla utrzymuje się wówczas poniżej 0.1% obj. W praktyce często dochodzi jednak do zaburzeń procesu, będących skutkiem miejscowego obniżenia się temperatury poniżej 800°C, przeładowania instalacji, bądź zbyt krótkiego czasu przebywania odpadów w strefie paleniska.

Tab. 10 Wybrane właściwości fizyko-chemiczne WWA [25]

Węglowodory	Wzory sumaryczne	Masa molowa [g/mol]	Temp. wrzenia [°C]	Tem. p. kryst. [°C]	Prężność par [Pa]	Rozp. w wodzie [g/m ³]	Współ. podz. woda-oktanol
Naftalen	C ₁₀ H ₈	128,19	218	80,5	10,4	31,0	3,37
Acenaftalen	C ₁₂ H ₁₀	154,21	277,5	96,2	0,3	3,80	4,00
Fluoren	C ₁₃ H ₁₂	166,20	295	116	0,09	1,90	4,18
Fenantren	C ₁₄ H ₁₀	178,20	339	101	0,02	1,10	4,57
Antracen	C ₁₄ H ₁₀	178,20	340	216,2	0,001	0,045	4,54
Piren	C ₁₆ H ₁₀	202,30	360	156	0,0006	0,132	5,18
Fluoranten	C ₁₆ H ₁₀	202,30	375	111	0,00123	0,26	5,22
Chryzen	C ₁₈ H ₁₂	228,30	448	255	5,7×10 ⁻³	0,002	5,75
Benzo(a)antracen	C ₁₈ H ₁₂	228,30	435	160	2,80×10 ⁻⁵	0,011	5,91
Benzo(a)piren	C ₂₀ H ₁₂	252,32	495	175	7,0×10 ⁻⁷	0,0038	6,04
Perylen	C ₂₀ H ₁₂	252,32	495	277	1,40×10 ⁻⁸	0,0004	6,25
Dibenzno(a,h)antracen	C ₂₂ H ₁₄	278,35	524	267	3,7×10 ⁻¹⁰	0,0006	6,75

Zaburzenia takie powodują pojawienie się w spalinach niekorzystnych produktów spalania, wśród których największy niepokój budzą wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, dioksyne i furany. Znaczne ilości WWA można usunąć gwarantując 3 sekundowy czas przebywania w komorze dopalania w temperaturze około 1200°C. W gazach po spalaniu odpadów może zachodzić reakcja odtwarzająca WWA, tzw. synteza „de novo”.

Wymienione powyżej zagrożenia występujące przy stosowaniu konwencjonalnych metod spalania tych odpadów są skutecznie wyeliminowane w przypadku stosowania oryginalnej technologii MTT polegającej na zastosowaniu energii mikrofalowej do podgrzewania zanieczyszczonego materiału do odpowiednio wysokiej temperatury (ok. 1000 - 1100°C), dokładnego stabilizowania tej temperatury i prowadzenia procesu w warunkach kontrolowanego nadmiaru powietrza. Dodatkowo przy stosowaniu tej metody produkty spalania mogą być gwałtownie „zamrażane”, to jest bardzo szybko schładzane w strefie na wyjściu z reaktora. Takie gwałtowne schładzanie, realizowane między innymi przez wprowadzanie do strumienia gazów wylotowych nebulizatu wodnego i zastosowaniu specjalnych chłodnic rusztowych, pozwala skutecznie wyeliminować niebezpieczeństwo występowania reakcji odtwarzających WWA (tzw. syntez „de novo”).

Metoda MTT realizowana jest w różnych konstrukcjach reaktorów, zależnie od rodzaju obrabianych termicznie odpadów, składu gazów procesowych itp. Dla skutecznego termicznego unieszkodliwiania odpadów zawierających WWA stosowany może być opisany już reaktor ATON-HR.

Oczyszczenia ceramiki i gleby z zanieczyszczeń organicznych ropopochodnych dokonano w reaktorze ATON-HR, analizę chemiczną spektralną wyprażonej próbki dokonano na spektrometrze rentgenofluorescencyjnym **ARL Advant' XP**, wyniki analizy zamieszczono w tab. 11.

Wyniki przeprowadzonych badań w skali laboratoryjnej oraz prób technicznych wskazują jednak, że przy usuwaniu zanieczyszczeń organicznych nie zawierających chloru oraz fluoru oraz przy właściwym doborze parametrów technologicznych procesu (temperatura wewnątrz reaktora oraz ilość wprowadzanego powietrza), gazy wylotowe nie zawierają żadnych składników w koncentracjach przekraczających dopuszczalne przepisami limity.

Jeśli w wyniku procesu mikrofalowego niszczenia zanieczyszczeń organicznych w reaktorze HR istnieje niebezpieczeństwo emisji zanieczyszczeń w gazach odlotowych należy zastosować należy reaktor MOS opisany wcześniej a jego skuteczność oczyszczania gazów przedstawiono w pkt. 5.4.

Tab. 11 Zawartości substancji po procesie oczyszczania z zawartości materiałów ropopochodnych [20]

Rodzaj badania		Wyniki badań	Podstawa wykonania badania
		807/FC	
Strata prażenia, %		0,32	PB 01 wyd.4 z 17.01.07
Analiza	SiO ₂	0,08	PN-EN ISO 12677: 2005
	Al ₂ O ₃	98,9	
	Fe ₂ O ₃	0,03	
	CaO	0,02	
	MgO	0,04	
	Cr ₂ O ₃	0,01	
	MnO	0,01	
	K ₂ O	0,05	
	P ₂ O ₅	<0,01	
	SO ₃	<0,01	
	Na ₂ O	0,82	
	TiO ₂	<0,01	
	ZrO ₂	0,02	

2.3. Pomiary analizatorem zanieczyszczeń gazowych

Oczyszczania powietrza z określeniem wielkości stężeń zanieczyszczeń gazowych emitowanych z instalacji technologicznej MOS przy różnych parametrach pracy podczas utylizacji rozpuszczalników.

Pomiarami wielkości emisji objęto lotne związki organiczne, Co, NO_x, SO_x, O₂ i CO₂, pomiarów dokonywano przed wprowadzeniem zanieczyszczeń gazowych do reaktora oraz po opuszczeniu gazów przez reaktor mikrofalowy. Ponadto podczas pomiarów stężenia zanieczyszczeń dokonywano pomiarów gazów odlotowych takich jak: temperatura, ciśnienie oraz wielkości strumienia gazów przepływających przez instalację.

Badania prowadzono w oparciu o aparaturę;

- sonda probiercza z ogrzewaną głowicą i filtrem wstępnym,
- linia ogrzewana do poboru próbek gazów,
- kondycjoner PSS-5 z chłodnicą Peltiera, pompką zasysającą, filtr wtórny i separator wilgoci,

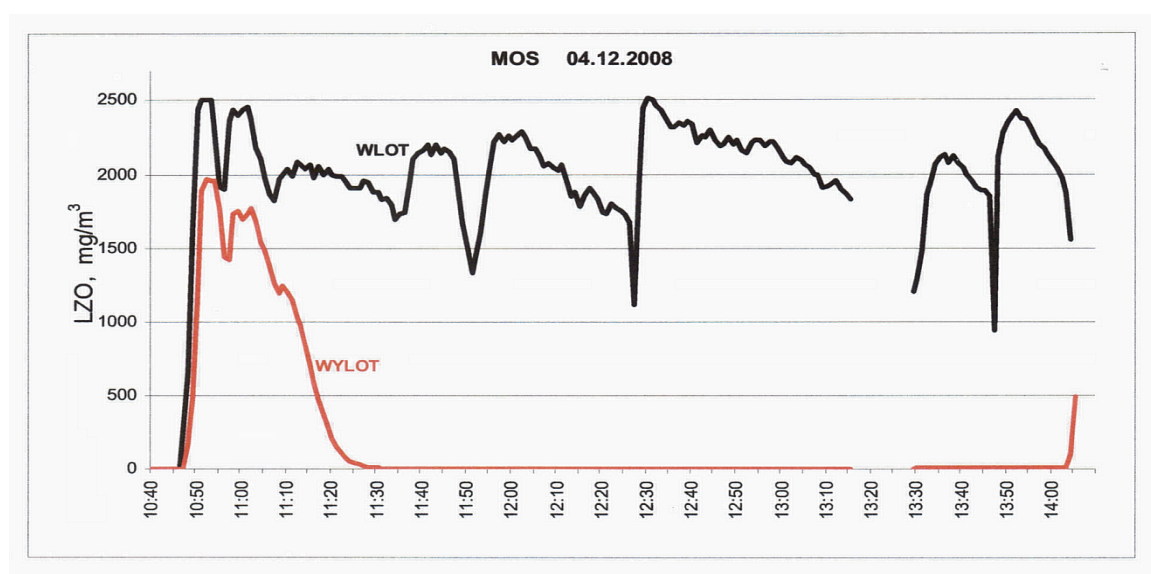
- analizator PG – 250 firmy HORIBA do pomiaru SO₂, NO_x, CO, CO₂, i O₂.

Metodyka badań stosowanych w analizatorze

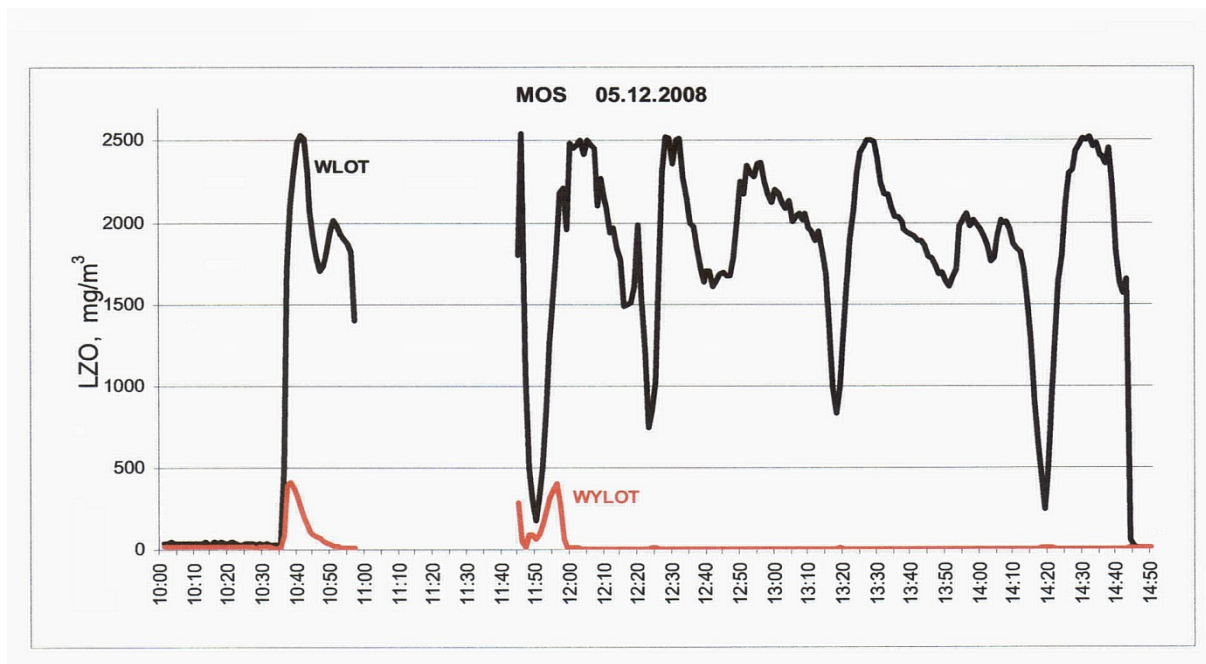
- metoda absorpcji w podczerwieni (NDIR) – dla SO₂, CO₂ i CO
- chemiluminescencji dla – NO_x,
- elektrochemiczna dla O₂
- konwerter NO₂ – NO umożliwiający pomiary stężenia rzeczywistego sumy tlenków azotu , nie szacowane za pomocą stałego współczynnika.
- analizatorów AWE-PW firmy LAT do pomiaru stężeń lotnych związków organicznych wyrażanych jako całkowity gazowy węgiel organiczny (pomiarów przed i za MOS).
- sonda temperaturowa typ termopara K podłączona do pyłomierza EMIOTEST 2598,
- pomiar ciśnienia statycznego i różnicowego gazów z pyłomierzem EMIOTEST 2598,
- kryza pomiarowa do pomiaru strumienia objętości gazów wg PN-EN ISO 5167-2:2005 o średnicy prześwitu 34mm z rurką spiętrzającą Prandtla.

Zastosowane metody pomiarowe są metodami referencyjnymi w świetle Rozp. Min. Środowiska z dn. 23.grudnia 2004 r. i PN-EN 12619 oraz PN-EN 13526.

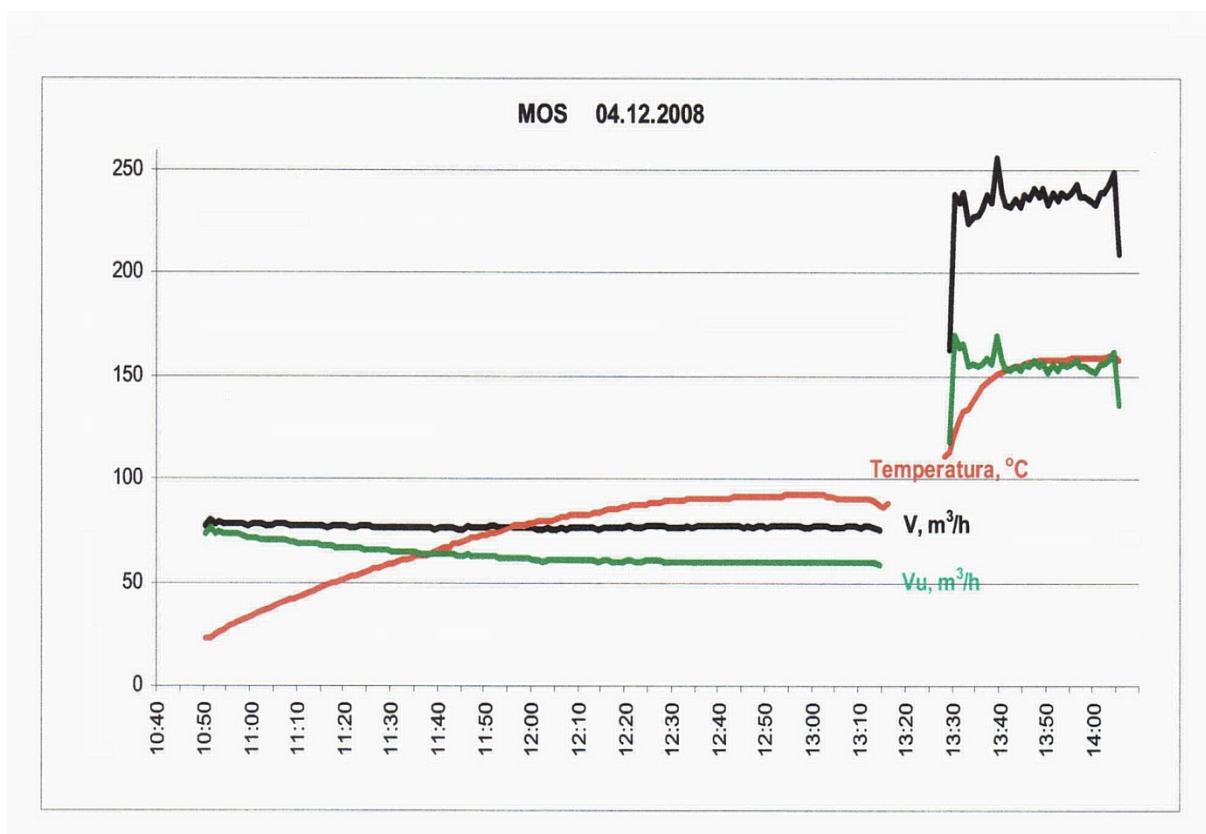
Podczas przeprowadzania badań skuteczności oczyszczania powietrza przez reaktor MOS dokonywano ciągłego pomiaru mierzonych parametrów dokumentując zapisy w przedstawionych wykresach i tabelach, ze względu na bogaty zapis tabelaryczny otrzymane wyniki przedstawię wybranych parametrów w zestawieniu wykresowym.



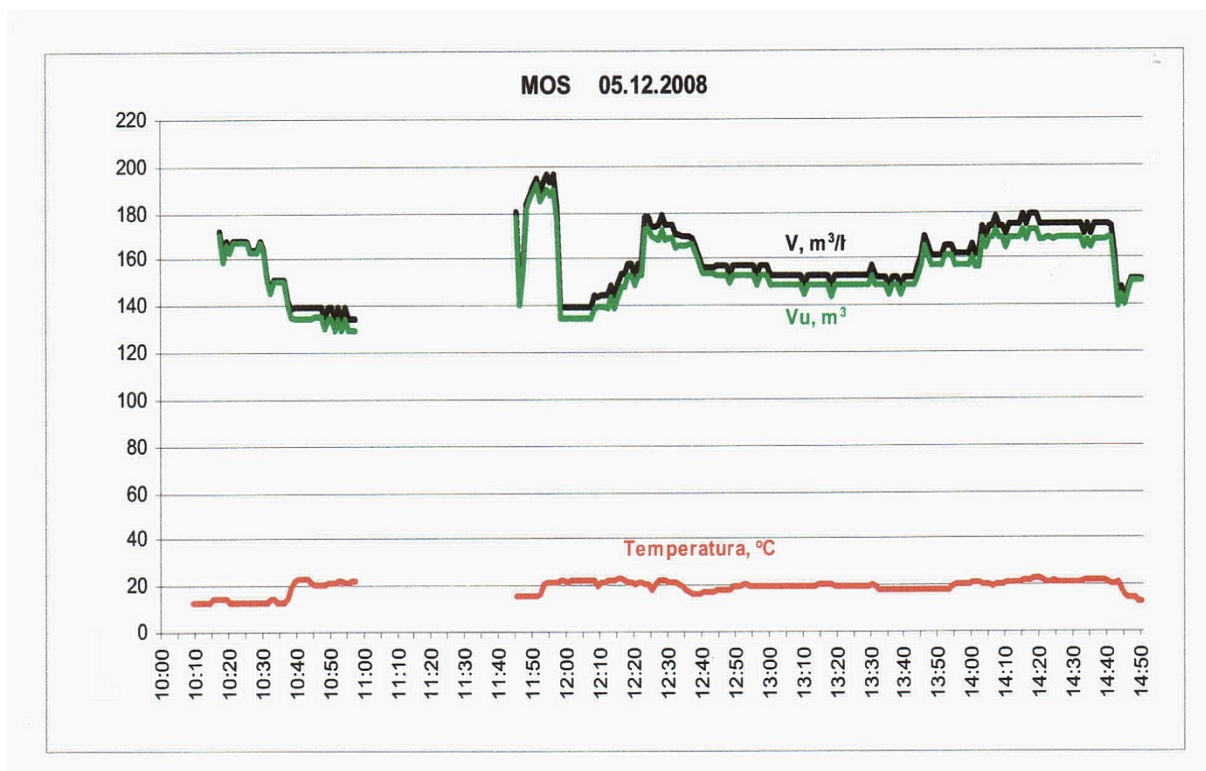
Ryc. 49 Stężenie lotnych związków organicznych w kanale wlotowym i wylotowym z instalacji MOS podczas karbonizacji opon w dniu 04.12.2008 r [25]



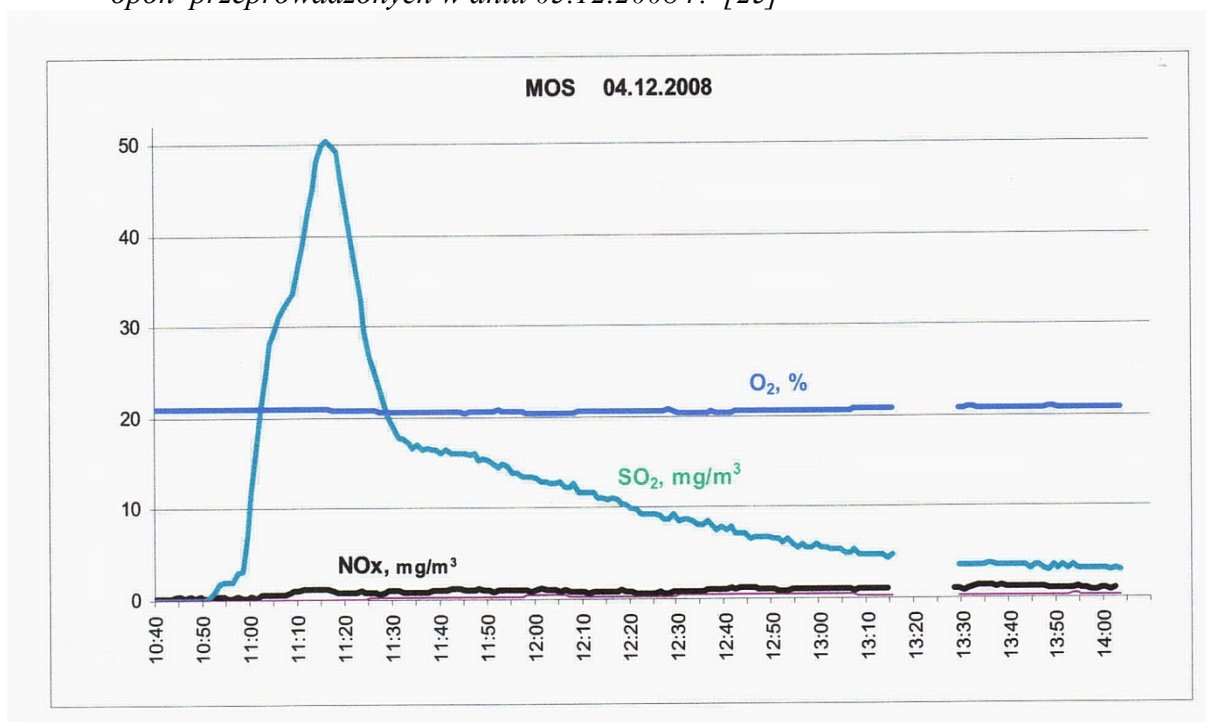
Ryc. 50 Stężenia lotnych związków organicznych w kanale wlotowym i wylotowym z instalacji reaktora MOS przeprowadzonych w dniu 05.12.2008 r.[25]



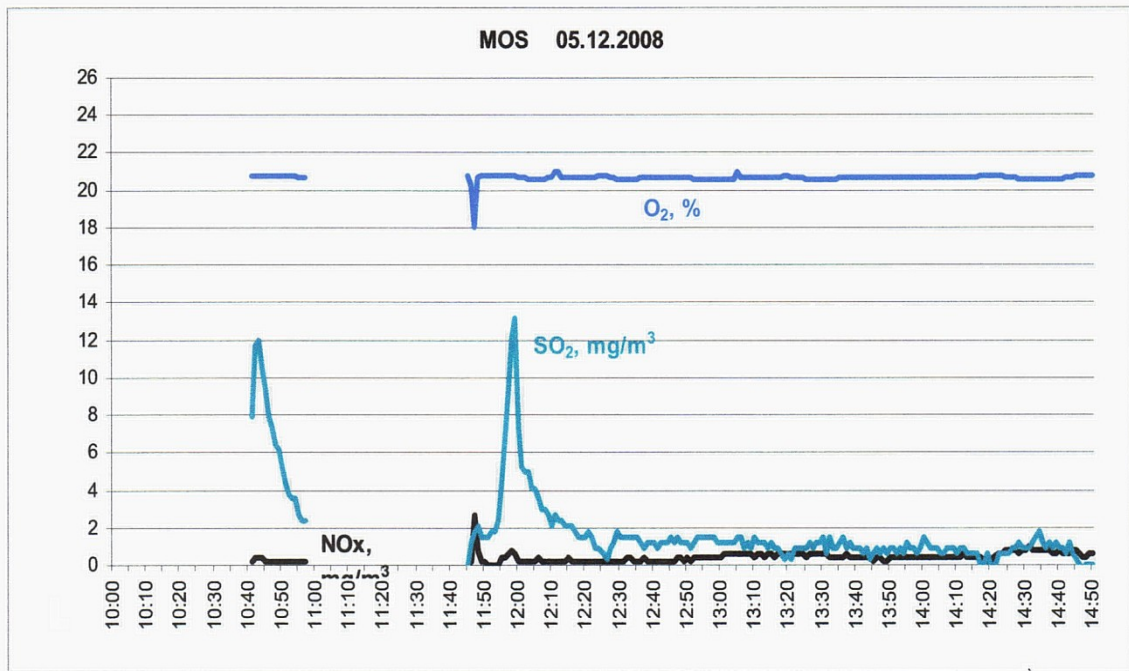
Ryc. 51 Pomiary stężenia gazów w odcinku pomiarowym w godz. 10⁵⁰ – 13¹⁵ przed uruchomieniem reaktora MOS, i w godz. 13²⁹ – 14⁰⁴ dokonane w kanale odlotowym poza instalacją reaktora MOS dokonane w dniu 04.12.2009 r.[25]



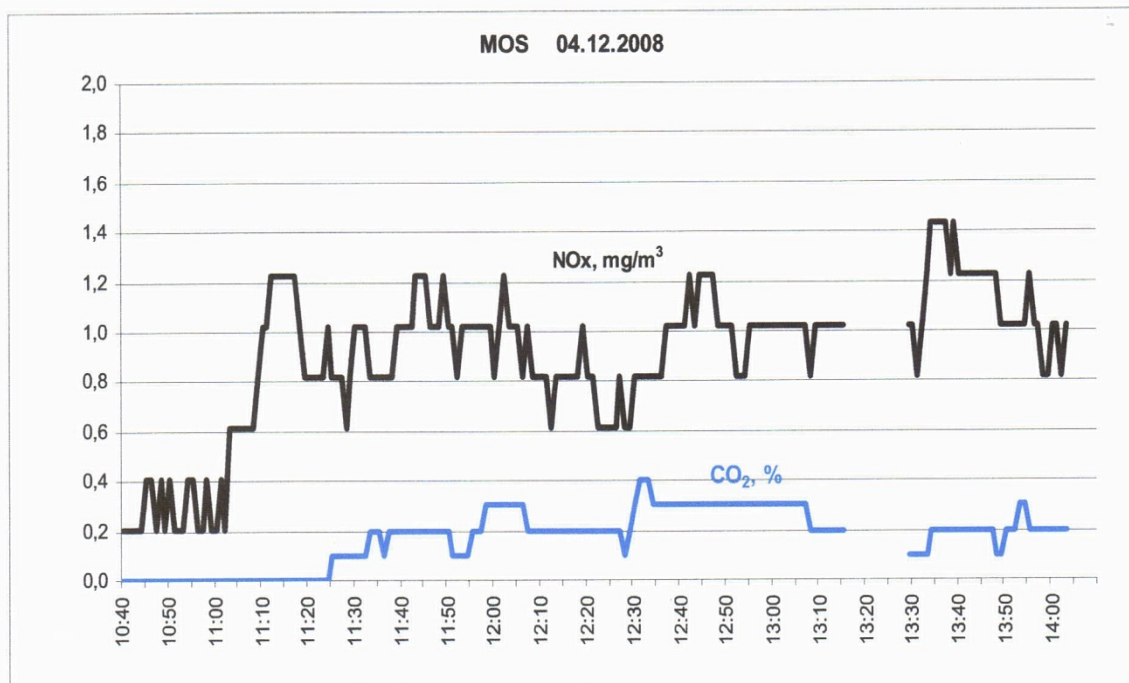
Ryc. 52 Parametry stężenia gazów odlotowych w odcinku pomiarowym podczas karbonizacji opon przeprowadzonych w dniu 05.12.2008 r. [25]



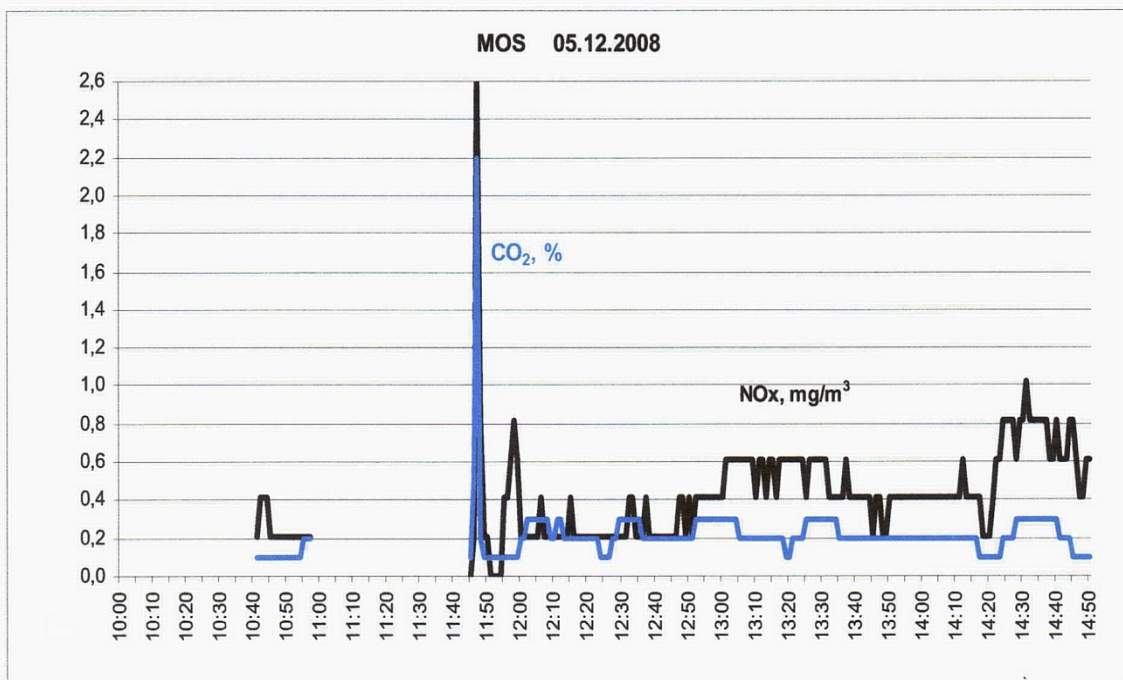
Ryc. 53 Przebieg zmienności O_2 , NO_x oraz SO_2 podczas karbonizacji opon pomiarów w kanale odlotowym poza instalacją reaktora MOS przeprowadzonych w dniu 04.12.2008 r. [25]



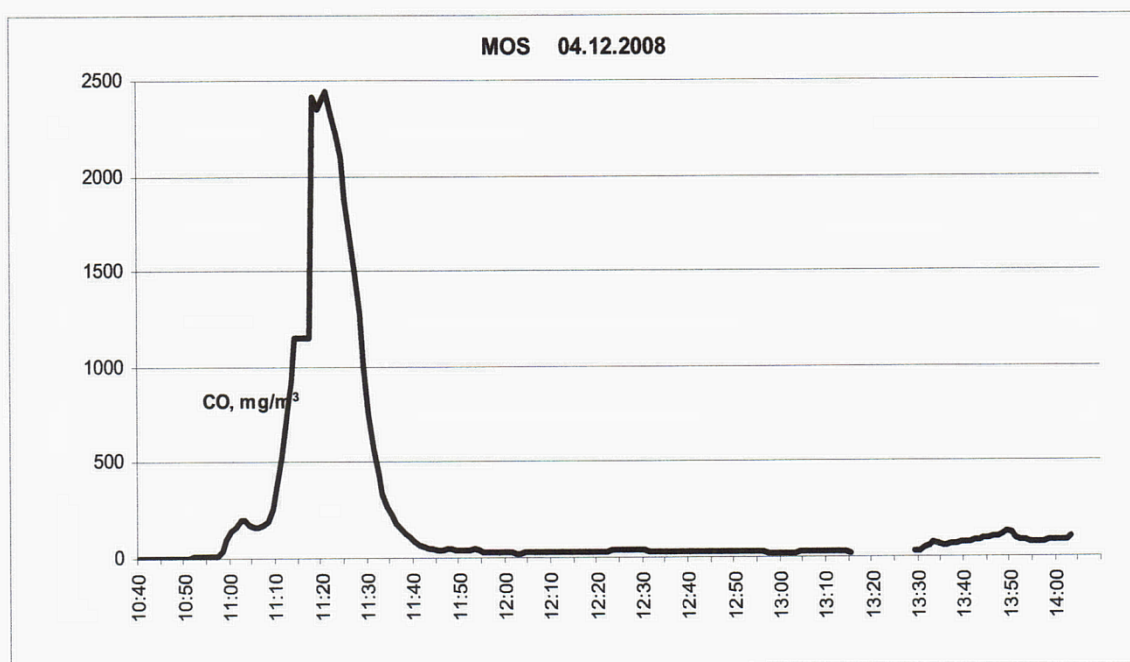
Ryc. 54 Przebieg zmienności O₂, NO_x i SO₂ podczas pomiarów prowadzonych podczas karbonizacji opon w kanale odlotowym poza instalacją reaktora MOS przeprowadzonych w dniu 05.12.2008 r.[25]



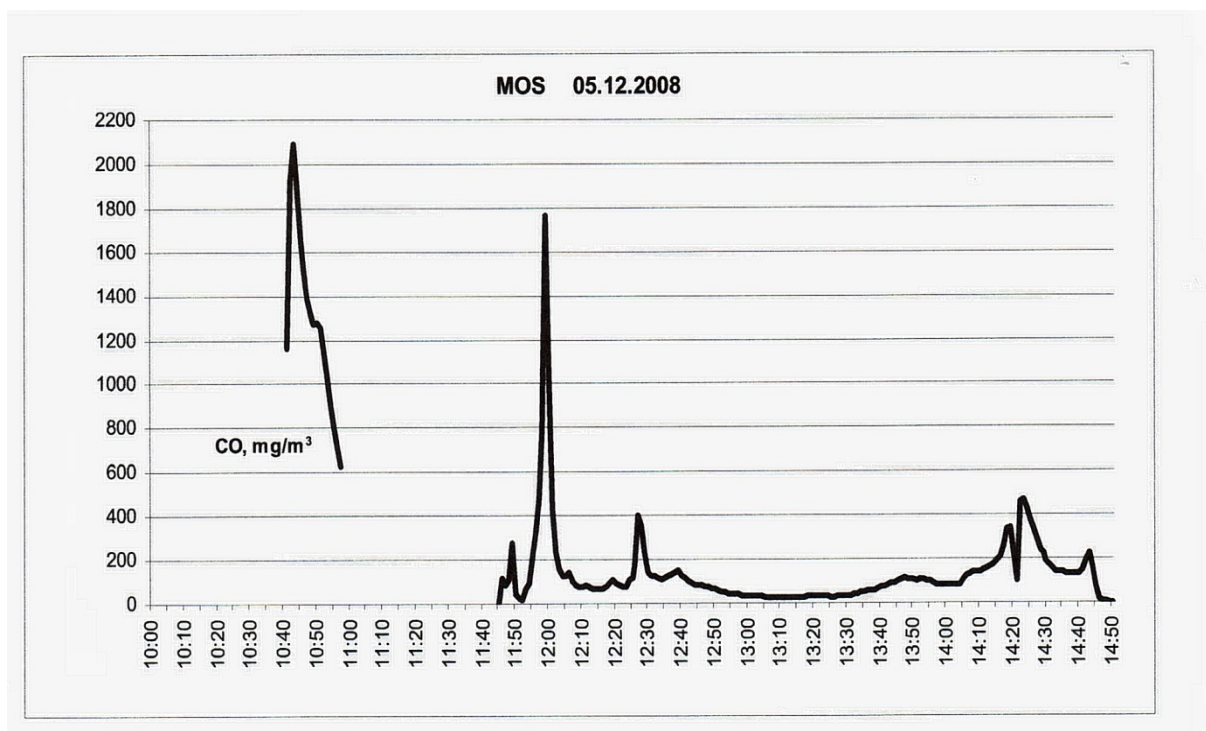
Ryc. 55 Przebieg zmienności NO_x i CO₂ podczas karbonizacji opon poza instalacją reaktora MOS przeprowadzonych w dniu 04.12.2008 r.[25]



Ryc. 56 Przebieg zmienności tlenków NO_x i CO_2 badań w kanale odlotowym podczas karbonizacji poza instalacją reaktora MOS przeprowadzonych w dniu 05.12.2008 r. [25]



Ryc. 57 Przebieg zmienności zawartości CO w czasie badań w kanale odlotowym poza reaktorem MOS podczas karbonizacji opon w dniu 04.12.2008 r. [25]



Ryc. 58 Przebieg zmienności CO₂ podczas badań w kanale odlotowym poza instalacją reaktora MOS podczas karbonizacji opon w dniu 05.12.2008 r.[25]

Na przedstawionych powyżej wykresach przyjęto oznakowanie poszczególnych wielkości odnoszących się do;

- Temp. - temperatura gazu w odcinku pomiarowym,
- V - strumień objętości gazu w warunkach rzeczywistych w odcinku pomiarowym,
- Vu - strumień objętości gazu wilgotnego w warunkach umownych ($t = 273^{\circ} \text{K}$, ciśnienie – 1013hPa w odcinku pomiarowym),
- LZO - stężenie lotnych związków organicznych wyrażone przy pomocy całkowitego gazowego węgla organicznego (TOC),
- O₂, CO₂ - udział objętościowy tlenu i dwutlenku węgla w gazie suchym,
- C), NO_x, SO₂ - stężenie zanieczyszczeń w gazie suchym w warunkach umownych wyrażane w mg/m³,

Dane pomiarów rejestrowano w sposób ciągły w celu przedstawienia tabelarycznego i graficznego wyniki przedstawione zostały jako średnie z czasem uśrednienia wynoszącym 1 minutę. Pomiarów parametrów gazu oraz strumienia dokonywano;

- w dniu 4.12.

godz. 10⁵⁰ – 13¹⁵ przed wlotem do MOS – metoda zwężkowa z kryzą d 34,

godz. 13²⁹ – 14⁰⁴ wylot za MOS-em – z zastosowaniem rurki spiętrzającej Prandtla,

- w dniu 5.12.

godz. 10¹⁷ – 10⁵⁷ – wylot za MOS-em - z zastosowaniem rurki spiętrzającej Prandtla,

godz. 11⁴⁵ – 14⁵⁰ – wylot za MOS-em i za chłodnicą gazu - z zastosowaniem rurki spiętrzającej Prandtla,

Przedstawione graficznie wyniki nie są pełnym spektrum pomiarowym dokonany podczas analizy pracy instalacji oczyszczającej gazy odlotowe, przedstawiono najważniejsze składniki zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery. Pokazanie skuteczności działania instalacji jest potwierdzeniem wykazującym wysoką skuteczność przedstawionego procesu technologicznego. Godnym zauważenia jest fakt umiejscowienia przyrządów pomiarowych, które pokazują ilość i wielkość emisji zanieczyszczeń do atmosfery.

Obecność w badanych gazach odlotowych zanieczyszczeń nieorganicznych takich jak tlenek i dwutlenek węgla, para wodna tlenki azotu czy siarki nie wywierają wpływu na dokładność oznaczeń. Natomiast przeliczenia z udziałów na stężenia zanieczyszczeń przeprowadzone zostały zgodnie z PN-Z-04030-7 oraz zarz. GIOS nr. 69 korzystając z zależności:

$1ppm\ CO = 1,25\ mg/m^3\ CO\ w\ warunkach\ umownych\ (273^{\circ}K, i\ 1013\ hPa),$

$1ppm\ NO = 2,05\ mg/m^3\ NO_2\ w\ warunkach\ umownych\ (273^{\circ}K, i\ 1013\ hPa),$

$1ppm\ SO_2 = 2,926\ mg/m^3\ SO_2\ w\ warunkach\ umownych\ (273^{\circ}K, i\ 1013\ hPa),$

2.4. Analiza chemiczna z procesów wmywania pierwiastków zawartych w atonicie

Atonit jest produktem otrzymywanym w wyniku termiczno – mikrofakowej obróbki eternitu w technologii MTT, zawierającego duże ilości azbestu. Atonit po dokładnym rozdrobieniu poddano badaniu stosując metodę wmywania w kolumnie.

Metoda polega na wmywaniu badanej substancji wodą z mikrokolumny wypełnionej obojętnym nośnikiem, takim jak kulki szklane lub piasek, pokryte nadmiarem badanej substancji. Rozpuszczalność w wodzie należy określać w momencie, gdy stężenie substancji w eluacie osiąga wartość stałą.

Do wyznaczania rozpuszczalności w wodzie zalecane są następujące metody:

- metoda wmywania z kolumny stosowana dla substancji czystych o słabej rozpuszczalności (poniżej $10^2\ g/dm^3$) trwałych w wodzie),
- metoda z zastosowaniem kolby stosowana dla substancji czystych o lepszej

rozpuszczalności (powyżej 10^2 g/dm^3) trwałych w wodzie).

Zanieczyszczenia badanej substancji mogą mieć wpływ na jej rozpuszczalność. W rozumieniu rozporządzenia, rozpuszczalność substancji w wodzie jest to jej stężenie w wodzie w stanie nasycenia w określonej temperaturze.

Nie ma potrzeby stosowania substancji kontrolnych we wszystkich badaniach. Substancje kontrolne stosuje się do okresowego sprawdzania metody i porównywania jej z innymi metodami. Wartość rozpuszczalności w wodzie podawana jest w jednostkach masy substancji na objętość roztworu. W układzie jednostek SI wartość rozpuszczalności podawana jest w kg/m^3 (można ją wyrażać także w g/dm^3). Zalecane jest wykonanie pomiaru w temperaturze $20^\circ\text{C} \pm 0,5$. Jeżeli spodziewane jest istnienie zależności rozpuszczalności od temperatury ($>3\%$ na $^\circ\text{C}$) pomiary prowadzi się w dwóch temperaturach, tj. 10°C poniżej i powyżej temperatury założonej. Wówczas regulacje temperatury wykonywane powinny być z dokładnością do $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Wybrana temperatura powinna być utrzymywana na tym samym poziomie we wszystkich częściach aparatury.

We wstępnym badaniu należy określić w przybliżeniu ilość substancji i czas, niezbędne do uzyskania roztworu nasyconego. Ilości wymywanych pierwiastków lub związków chemicznych mogą stanowić zagrożenie dla środowiska w tym życia biologicznego jeżeli znajdują się w glebie z dostępem do nich wód opadowych lub gruntowych. W tym celu dokonano analizy laboratoryjnej pobranych próbek a wyniki zestawiono w tabeli 11.

Podane w tabeli dopuszczalne stężenia odnoszą się do stężeń maksymalnych dopuszczonych normą dla wody pitnej.

Dla substancji słabo rozpuszczalnych czas rozpuszczania może być długi (przyjmuje się 24 godziny). W tabeli 12 podana jest przybliżona rozpuszczalność dla objętości wody, w której substancja całkowicie się rozpuściła. Jeżeli substancja nadal pozostaje nierozpuszczona, należy zastosować dłuższy czas rozpuszczania (aż do 96 godzin) lub podejmować dalsze próby rozcieńczania. W zależności od wyniku, należy stosować metodę wymywania z kolumny lub metodę z wykorzystaniem kolby.

Jeżeli przywrócimy wspomniany na początku niniejszej pracy Krajowy Program Likwidacji Azbestu i uwzględnimy ten dokument zapisami z punktu widzenia gospodarki odpadami niebezpiecznymi zwłaszcza zawierającymi w swoich strukturach azbest wówczas powinniśmy dojść do wniosku mówiącego:

Tab. 12 Przybliżonych rozpuszczalności w jednostce objętości [13]

przedstawioną poniżej: 0,1 g rozpuszczone w x ml wody	0,1	0,5	1	2	10	100	>100
Rozpuszczalność przybliżona (g/dm ³)	>1000	1000 do 200	200 do 100	100 do 50	50 do 10	10 do 1	<1

Tab. 13 Zawartości pierwiastków wymytych podczas wmywania substancji wodą z mikrokolumny [13]

L.P.	Nazwa pierwiastka	Dopuszczalne stężenie		Próbka nr. 1 238mg/ 50ml		Próbka nr. 2 238mg/ 50ml	
		norma	Jedn.	Ilość	Jedn.	Ilość	Jedn.
1.	Na	200	mg/dm ³	8,511E+0,	ppb	7,878E+0,3	ppb
2.	Azbest	70	włókien/dm ³	3		0	
3.	Mg	60	mg/dm ³	0	ppb	41,91	ppb
4.	Al.	0,3	mg/dm ³	40,44	ppb	1,855E +0,3	ppb
5.	Ca		mg/dm ³	1,416E+0,	ppb	1,694E+0,3	ppb
6.	Cr	0,01	mg/dm ³	3	ppb	23,02	ppb
7.	Fe ⁺²	0,3	mg/dm ³	1,438E+0,	ppb	25,51	ppb
8.	Fe ⁺³	0,5	mg/dm ³	5	ppb	994,3	ppb
9.	Ni	0,03	mg/dm ³	18,22	ppb	1,370	ppb
10.	As	0,05	mg/dm ³	15,31	ppb	1,804	ppb
11.	Se	0,01	mg/dm ³	833,4	ppb	1,282	ppb
12.	Ag	0,05	mg/dm ³	1,44	ppb	4,006	ppb
13.	Cd	0,005	mg/dm ³	2,355	ppb	1,014	ppb
14.	Sb		mg/dm ³	4,234	ppb	3,891	ppb
15.	Pb	0,05	mg/dm ³	5,835E-0,1	ppb	5,759E-0,1	ppb

Wdrażając proekologiczne i ekonomicznie efektywne metody zagospodarowywania odpadów niebezpiecznych, stosując w pełni techniki BAT oraz rozwiązania oparte na technologiach innowacyjnych, możemy skutecznie przeciwstawić się narastającemu lawinowo problemowi z zagospodarowaniem odpadów niebezpiecznych, likwidując je z naszego otoczenia.

3. *Wyniki i dyskusja*

3.1. Atonit

Nazwa produktu wprowadzona do nazewnictwa przez właściciela technologii MTT firmę ATON HT, produkt powstający w wyniku termiczno - mikrofalowego niszczenia włókien azbestu znajdujących się w pokryciach dachowych produkowanych do połowy lat 90-tych ubiegłego wieku. Otrzymywany produkt w zależności od zastosowanej linii technologicznej otrzymywany jest w dwóch znacznie różniących się od siebie konsystencjach;

1. Układ pionowy reaktora MTT z procesem prowadzonym przy braku tlenu z udziałem gazów obojętnych – azotu otrzymywany jest produkt mocno zbrylony z dużymi śladami szlakowania o dużej porowatości.
2. Układ poziomy reaktora mikrofalowego z zabudowanym przenośnikiem ślimakowym, proces utylizacji azbestu przebiega przy dużej ilości tlenu nawet z jego nadmiarem prowadzi do całkowitych procesów redukcji znajdujących się związków i pierwiastków.

Zmiana usytuowania ciągu technologicznego oraz usprawnienie procesu absorpcji mikrofal wpłynęło na obniżenie temperatury niezbędnej do całkowitej destrukcji włókien azbestu.

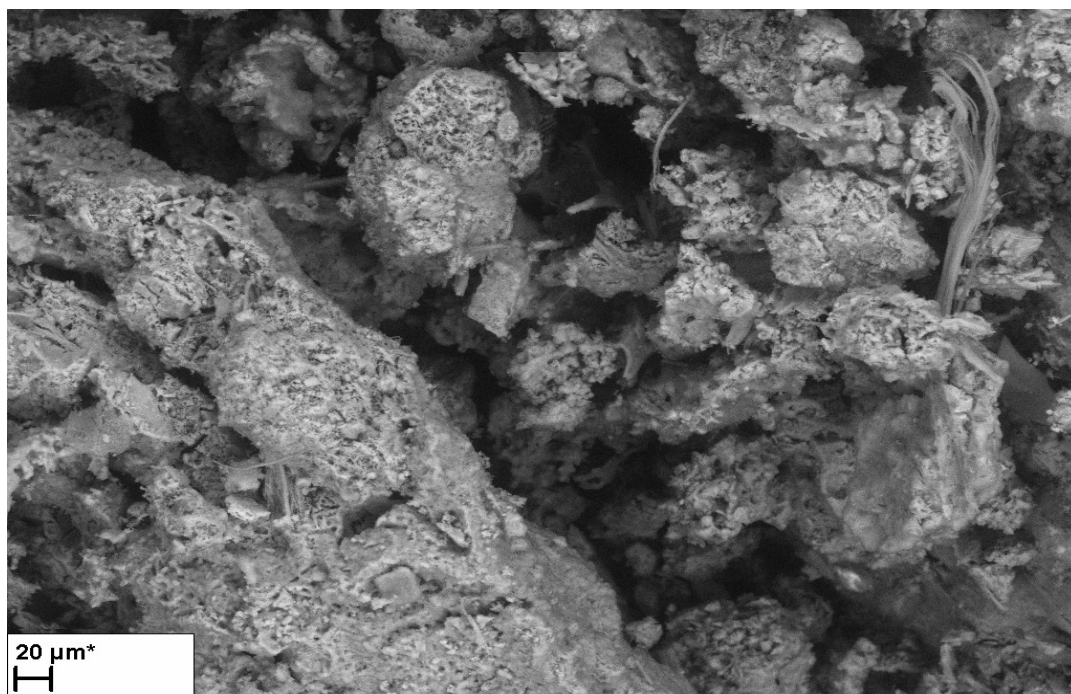
Porównanie produktu otrzymywanego dwoma sposobami w których jeden przebiega bez udziału tlenu w obecności gazów obojętnych drugi przy dużej ilości tlenu z gwałtownie zachodzącymi reakcjami redox, powstający Atonit różni się składem uwzględniając analizę elementarną. Korzystniejszym dla dalszego procesu recyklingu jest produkt otrzymywany metodą poziomą przy dużej ilości tlenu. Potwierdzeniem są prezentowane wyniki analizy elementarnej, pozwolę sobie przytoczyć, że zawartość CHN + popiół wynoszą 99,706% w tym popiołu jest 99%. Przeprowadzone analizy wymywania na kolumnach dodatkowo potwierdziły praktycznie obojętność produktu a zatem fakt, że znajdując się w glebie lub składowisku odpadów nie będzie stanowił zagrożenia dla biosfery.

Procesy unieczynnienia włókien azbestu i powstający z nich produkt pod nazwą atonit jest materiałem wyjściowym do dalszych procesów technologicznych, a zatem w wyniku mikrofalowego niszczenia azbestu nie pozostaje kolejny produkt niebezpieczny, który musiałby być składowany na składowiskach niebezpiecznych.

Na podstawie przeprowadzonych analiz laboratoryjnych starano się wykazać, całkowitą obojętność chemiczną powstającego produktu oraz jego przydatność do procesów innych technologicznych.

Na podstawie już przeprowadzonych zastosowań najprostszym wykorzystaniem atonitu jest zastosowanie po zmieleniu jako wypełniacza do mas betonowych służącego jako podbudowa nawierzchni polbrukowych lub materiałów służących do przekładek międzywarstwowych na składowiskach odpadów komunalnych.

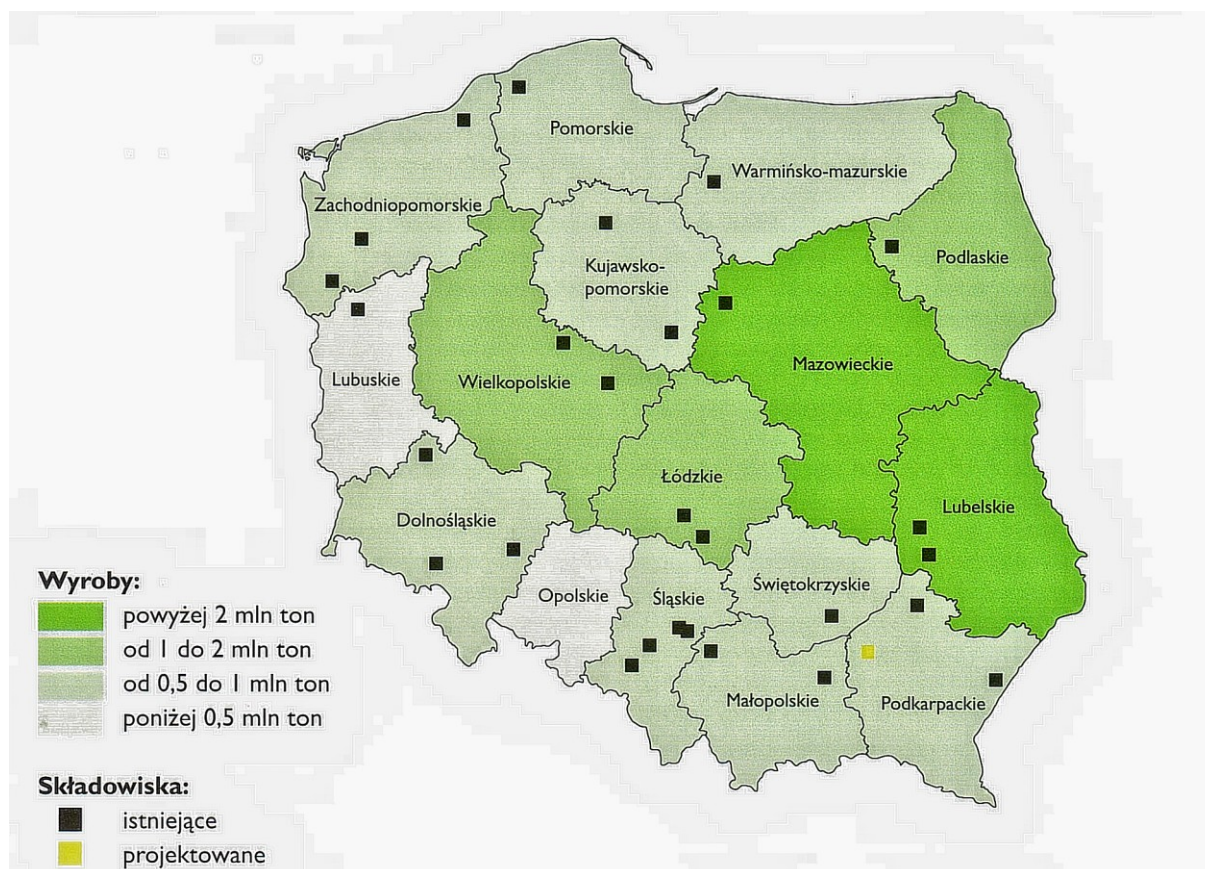
Zasada mikrofalowego niszczenia odpadów polegająca na przekazywaniu energii poprzez fotony cząsteczkom substancji zawartych w odpadach tak, że następuje ich początkowa wibracja, efektem której jest rozpad cząsteczek cząstki o mniejszej masie molowej. Reakcja trwa tak długo, że ze złożonych związków będących substancjami stałymi powstają lekkie związki organiczne w fazie stałej i gazowej. Proces możemy nazwać „odwrotną polimeryzacją” (reverse polymerization). Gazy reakcyjne opuszczające instalacje poprzez system oczyszczania są odprowadzane do atmosfery. Pozostałe, nie rozłożone, zredukowane substancje pozostające po zakończeniu procesu niszczenia mikrofalowego, poddawane rozdrobnieniu. Wyraźnie należy podkreślić fakt, że instalacja nie wymaga zasilania paliwami jak w przypadku spalarni. Nie wymaga zasilania ani gazem ziemnym ani olejami opałowymi. Zaletą reaktora mikrofalowego jest możliwość jego wyłączenia w przypadku awarii zasilania lub niesprawności któregoś systemu. W tym przypadku materiał niszczoney pozostaje w komorze magnetronów w atmosferze azotu do czasu usunięcia awarii, po czym może nastąpić włączenie urządzenia i dokończenie procesu (nawet po kilku dniach).



Ryc. 59 *Próbka atonitu w technologii poziomej widziana w mikroskopie skaningowym z zastosowanie i wykorzystaniem funkcji detektora BSE [13]*

Dobre rozpoznanie struktur krzemian azbestowych ich negatywny wpływ na zdrowie i życie nie tylko zwierząt lecz przede wszystkim ludzi oraz mechanizmy negatywnego oddziaływania tych związków krystalicznych na organizmy żywe pozwoliło stworzyć technologię ich unicestwiania. Stworzenie technologii niszczenia struktur minerałów krzemianowych mogło nastąpić tylko wówczas gdy jesteśmy w stanie określić energię wiązań jonowo atomowych sieci krystalicznej krzemianów. Znając te wartości możemy określić ile energii musimy dostarczyć do układu w celu trwałego zniszczenia istniejących struktur i wiązań z jednoczesnym pozbawieniem cech włóknistości wtórnych związków mogących powstawać po rozpadzie niszczonej struktur. Przedstawiony skuteczny efekt możemy uzyskać przy zastosowaniu skoncentrowanej wiązki promieniowania mikrofalowego z jednoczesnym wytworzeniem odpowiednio wysokiej temperatury powodującej trwałą destrukcję istniejących wiązań lub stosując palniki plazmowe otrzymany efekt fizyko – chemiczny jest podobny lecz zastosowanie palnika plazmowego skutkuje co najmniej sześciokrotnie wyższymi kosztami eksploatacyjno - ekonomicznymi.

Rozpatrywanie problemu nie miałyby większego sensu gdyby chodziło o niezbyt duże ilości jednak dla pokazania wielkości problemu przedstawiam mapkę prezentującą



Ryc. 59 Ilości zalegających wyrobów z zawartością azbestu i składowisk z azbestem[20]

szacunkowe ilości produktów zawierających azbest oraz składowisk tego minerału. Jak wynika nawet z pobieżnej analizy mapki skala problemu jest ogromna, przy praktycznie zerowym zainteresowaniu władz samorządowych jak i struktur władzy rządowej w terenie, ograniczającej się najczęściej do corocznego zbierania sprawozdań. Problem może być rozwiązany przy stworzeniu ze strony władzy rządowo-samorządowej nakładki ekonomicznej niezbędnej do pełnego wprowadzenia w życie nowych rozwiązań technologicznych. Wprowadzanie bardziej dojrzałego rozwiązania aparatu – procesowego przy wprowadzaniu coraz oszczędniejszego prowadzenia procesu technologicznego skutkować musi coraz lepszymi efektami ekonomicznymi. Natomiast coraz większe zrozumienie decydentów, którzy w sposób przychylny dla technologów potrafią interpretować istniejące i wprowadzane prawo z uwzględnieniem w przyjmowanych obliczeniach wszystkich ważących składników kosztów zagospodarowania odpadów w tym nie ujmowanych obecnie kosztów zastosowania technologii nowych i innowacyjnych. Należą do niektórych tylko aspektów tzw. kluczowego parametru każdej opłacanej technologii określanej zwrotem „*breakeven point*”. *Na szczególną uwagę ze strony decydentów zasługują bardzo często pomijane i niedoceniane tzw. koszty środowiskowe w ramach których funkcjonują i stanowią wcale nie małe wartości finansowe;*

- 1. Koszty użytkowania środowiska z uwzględnieniem opłat i kar.*
- 2. Koszty budowy składowisk odpadów w przypadku odpadów zawierających azbest wiąże się wymogami konstrukcyjnymi oraz techniczno – eksploatacyjnymi. Nie tylko w czasie eksploatacji ale i monitoringu podczas rekultywacji oraz po jej zakończeniu.*
- 3. Nie bez znaczenia pozostają praktycznie na zawsze utracone korzyści związane z wykorzystywaniem terenu po rekultywacji, tereny zrekultywowane zawierające azbest nie mogą być wykorzystywane w celach gospodarczych i rekreacyjnych.*

Podsumowując należy jednoznacznie stwierdzić, że na tle już istniejących metod i sposobów zagospodarowania odpadów zawierających azbest metoda **MTT(Microwave Thermal Treatment)** jest technologią w pełni bezpieczną unieszkodliwiania nie powodującą kolejnych odpadów niebezpiecznych jak w przypadku niszczenia azbestu metodą chemiczną z udziałem kwasów fluorowodorowych. Ponadto powstający w procesie technologicznym produkt jest tworem obojętnym chemicznie dla środowiska przyrodniczego, stanowiąc produkt wyjściowy dla innych technologii np. w branży betoniarskiej jako wypełniacz do mas betonowych, gdyż struktura atonitu powoduje poprawę wiązań z cementem powodując uzyskiwanie produktów galanterii betonowej o lepszych parametrach technicznych.

3.2. Odpady organiczne

3.2.1. Z ubojni i utylizacji termicznej zwierząt

Celem procesów unieszkodliwiania odpadów organicznych, które zgodnie z ich właściwościami zakwalifikowane zostały do grupy odpadów niebezpiecznych stwarzają poważny problem ze składowaniem ich na składowiskach odpadów komunalnych. Powodem jest powstawanie i rozwój nie kontrolowanej flory bakteryjnej roznoszonej w biosferze przez zwierzęta, ptaki jak i przemieszczającej się wraz z wodami podziemnymi powodując jej poważne zatrucia i nieprzydatność do spożycia. W tym przypadku najczęściej ujęcie wody nie nadaje się do eksploatacji lub doprowadzenie jej wymaga niejednokrotnie skomplikowanych i kosztownych zabiegów technologicznych. Zaprezentowany na ryc. 8 schemat instalacji służący do karbonizacji odpadów metodą MCS jest w pełni technologicznie procesem zamkniętym a powstający w wyniku karbonizacji produkt jest sterylny pod względem zawartości flory bakteryjnej. Przedstawione w tab. 2 zestawienie wyników przeprowadzonej analizy elementarnej produktów poddanych obróbce mikrofalowej pokazuje, że w wyniku procesów karbonizacji odpadów weterynaryjnych otrzymujemy ponad 52% czystego węgla, przy nie całych 30% zawartości popiołów. Tak duża zawartość węgla pochodzącego głównie ze składników organicznych w najprostszy sposób może być wykorzystywana do produkcji kompostowych podkładów glebowych w wyniku ich tworzenia na składowiskach odpadów komunalnych.

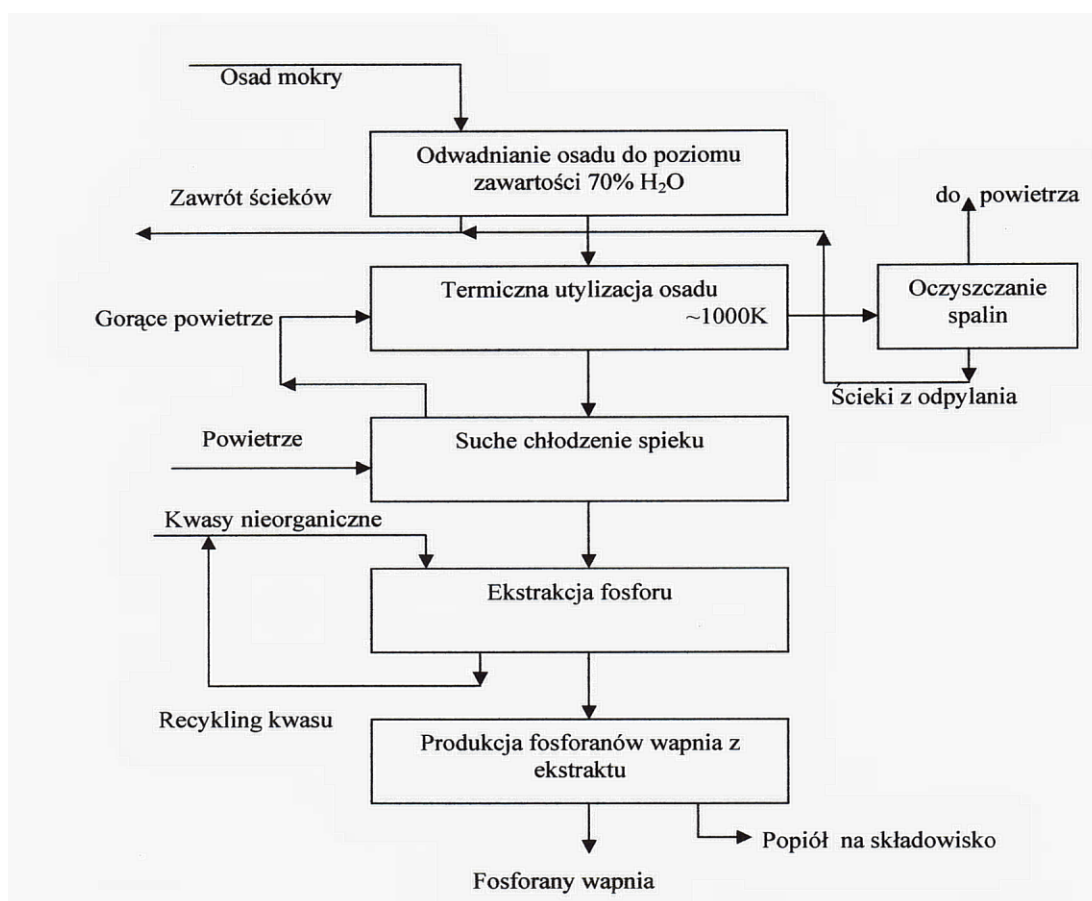
Analizując zachodzące podczas karbonizacji procesy nie możemy pominąć bardzo istotnych czynników ekonomiczno – eksploatacyjnych takich jak:

1. Niskie zużycie dostarczanej do układu energii w wyniku jej odzyskiwania i wykorzystywania podczas procesu karbonizacji zarówno ze skraplanej i odzyskiwanej wody w układzie jak i odzyskiwanie energii zawartej w ciepłe gazów odlotowych.
2. Proces karbonizacji jest procesem bezodpadowym jak wspomniałem powstający produkt może być wykorzystywany bez przetworzenia do kompostowania lub spalany a uzyskiwana energii może służyć do podgrzewania oleju w zbiorniku, w wyniku czego dostarczymy mniejszej ilości energii do promienników mikrofalowych.

Należy zauważyć ponadto, że odpady z ubojni drobiu zostały potkane jako odpady stałe, lecz nie mniejszy problem wiąże się z odprowadzaniem ścieków z ubojni do kanalizacji

ogólnospławnych. Krew zwierząt zmieszana z wodą stanowi bardzo pożywkę dla mikroorganizmów rozwijających się niezwykle dynamicznie i mogą być istotnym zagrożeniem dla flory bakteryjnej w biologiczno – mechanicznej oczyszczalni ścieków.

Problem flory bakteryjnej jest jednym z powodów zagrożenia innym jest problem osadów mogących nieść w takich ściekach dużą dawkę metali ciężkich. Dysponując technologią mikrofalowego niszczenia materii organicznej, zasadnym wydaje się ukierunkowanie rozwiązania problemu osadów ściekowych zawierających duży ładunek metali ciężkich o ich niszczenie przy użyciu mikrofal. Osady ściekowe z większości polskich oczyszczalni pomimo dobrych wartości nawozowych pod względem zawartości makroelementów i materii organicznej nie może być wykorzystywana rolniczo ze względu duży ładunek metali ciężkich. Dotychczas stosowane sposoby termicznej obróbki osadów ściekowych – komunalnych w oparciu o nowoczesne technologie spalarni odpadów muszą prowadzić wieloetapowy bardzo skomplikowany proces przedstawiony w sposób uproszczony na ryc. 60



Ryc. 60 Uproszczony schemat termicznej utylizacji osadów ściekowych z odzyskiem fosforu ze spalonego popiołu w spalarni tradycyjnej

Należy zauważyć, że do tego procesu w celu odparowania wody musimy dostarczyć około energii w wielkości około 9,2 MJ/kg suchego odpadu, przy uzyskanym cieple ze spalnego suchego osadu wynoszącym około 16 MJ/kg.

Nawiązując do preferowanych modeli gospodarki odpadami ściekowymi preferowanymi przez U.E. należy powiązać energetyczne i materiałowe strumienie, które powinny obejmować:

1. Zmodyfikowane metody pod kątem zapobiegania powstawaniu odpadów i zastosowania recykulacji wewnątrz procesowejwybranych grup odpadów.
2. Wykorzystanie rolnicze odpadów poddanych wcześniej termicznej obróbce przy użyciu mikrofal.

W celu opracowania kompleksowej oceny ekologiczno – ekonomicznej konieczne jest powiązanie ze sobą poszczególnych rozwiązań w oparciu o analizy materiału i energochłonności oraz ich bezpośredniego wpływu na środowisko naturalne, w tym celu należy wykonać oceny cyklu życia (LCA) jak i analizę porównania kosztów gospodarki odpadami (LCC).

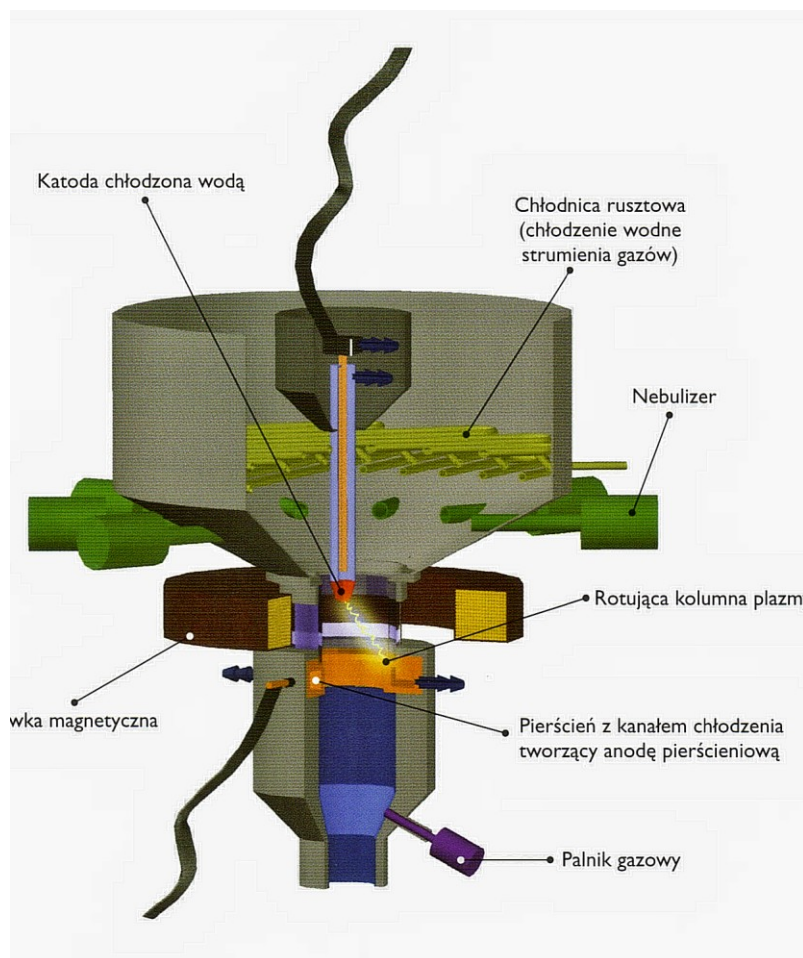
3.2.2. Oczyszczanie gazów odlotowych

Powietrze będące naturalnym składnikiem naszej biosfery przez większość ludzi nie tylko gospodarki lecz a może przede wszystkim pospolitego zwykłego człowieka traktowane było i jest jak coś co było i wydaje się być nieskończonym. Jednak powietrze jego skład chemiczny i ilość zanieczyszczeń, obecność pyłów, włókien i innych zanieczyszczeń wywiera potężny wpływ na pozostałe składniki naszej biosfery. Urbanizacja, rozwój przemysłu a przede wszystkim bezmyślna działalność człowieka są głównymi przyczynami poważnych skażeń atmosfery będących zagrożeniem dla życia biologicznego na Ziemi. Powodem nader częstym są instalacje, które wyposażono w systemy katalityczne oczyszczania spalin lecz cóż z tego gdy nie dotrzymuje się ustalonych warunków technicznych ich eksploatacji.

Przedstawiony w niniejszym opracowaniu system oczyszczania gazów oparty o termiczne wykorzystanie mikrofal jest instalacją technologiczną stosunkowo prostą i nie wymagającą potężnych nakładów inwestycyjnych i wyszukanych technologii. Cały problem w proponowanym rozwiązaniu sprowadza się w zasadzie do poddania obróbce termicznej gazów, które zawierają nie w pełni spalone (utlenione) substancje głównie pochodzenia organicznego, lecz i składników pochodzenia mineralnego jak metale ciężkie i ich związki.

Należy przy tym zauważyć, w gazach odlotowych co potwierdzono badaniami przedstawionymi w rozdz. 5.4. nie ma związków szkodliwych jak furany czy dioksyny.

W prezentowanym systemie oczyszczania gazów **MOS (Microwave Oxidation System)** wykazano bardzo dużą skuteczność instalacji, dla porównania przedstawie instalację tego samego producenta znacznie droższą w eksploatacji lecz skuteczną przy usuwaniu dioksan, furanów oraz innych nie mniej niebezpiecznych zanieczyszczeń w gazach i pyłach



Ryc. 61 Plazmowy oczyszczacz gazów i pyłów z rotującym strumieniem plazmy

Przebieg strumienia poprocesowych gazów odlotowych przez strefę wzbudzonej plazmy gazowej zapewnia ich dysocjację (termiczny rozkład) w całej objętości oczyszczanego gazu. Wyładowanie plazmowe z rotującym styrueniem plazmy na skutek oddziaływania zewnętrznego pola magnetycznego oraz przy zastosowaniu anody w postaci pierścienia metalowego stwarza warunki pełnego rozpadu przepływających cząsteczek gazu. Częściowo

zjonizowany gaz po opuszczeniu oddziaływania strefy plazmy przepływa przez strefę rekombinacyjną ulegając szybkiemu schłodzeniu. Proces ten zachodzi niezwykle dynamicznie i w atmosferze uniemożliwiającej powtórna syntezę niebezpiecznych związków w tym dioksyn i furanów. Innym opracowaniem wskazującym kierunek stosowania innowacyjnych technologii jest jednostopniowy reaktor hybrydowy z wyładowaniem koronowo-katalizatorowym jest konstrukcja oryginalna. Celem takiej konstrukcji było wykorzystanie właściwości wyładowania koronowego do inicjowania na powierzchni materiału katalizacyjnego reakcji heterogenicznych prowadzących do eliminacji tlenków azotu NO_x. Reakcje heterogeniczne inicjowane były na katalizatorze V₂O₅/TiO₂, powszechnie stosowanym w konwencjonalnej katalizacyjnej metodzie redukcji NO_x, oraz na zeolicie 5A, który wraz z innymi zeolitami był szczegółowo badany w zastosowaniu do eliminacji tlenków azotu metoda absorpcyjna. Badania wykazały, że oddziałując plazmą nietermiczną wyładowania koronowego na katalizator lub zeolit w jednostopniowym reaktorze hybrydowym uzyskuje się znaczne zwiększenie efektywności oczyszczania gazu z tlenków azotu NO i NO₂ w porównaniu z oddziaływaniem samej plazmy. Lepszą efektywność usuwania tlenków azotu obserwuje się w przypadku użycia katalizatora V₂O₅/TiO₂ niż zeolitu 5A. Katalizator V₂O₅/TiO₂ jest typowym katalizatorem używanym w komercyjnej technologii usuwania tlenków azotu z gazów o wysokiej temperaturze (250-350°C). W temperaturze pokojowej katalizator jest nieaktywny. Jednakże w systemie hybrydowym, wykorzystującym plazmę nietermiczną wyładowania koronowego, katalizator V₂O₅/TiO₂ jest aktywowany, co prowadzi do inicjacji na powierzchni katalizatora reakcji heterogenicznych. W przypadku jednostopniowego reaktora hybrydowego typu wyładowanie koronowe-zeolit skuteczność eliminacji tlenków azotu NO_x osiąga 75%. Wprawdzie reakcje heterogeniczne z udziałem tlenków azotu zachodzące w strukturze zeolitu są inne niż w przypadku katalizatora V₂O₅/TiO₂, to końcowymi produktami przemian NO_x jest również azot cząsteczkowy, para wodna oraz cząstki soli NH₄NO₃.

Przedstawiona i opisana oraz przebadana technologia z zaprezentowanymi technologiami pokrewnymi wykorzystującymi wzbudzoną plazmę są instalacjami służącymi do niszczenia materiałów i związków szczególnie niebezpiecznych w gazach. Szczegółowo omówiona technologia oczyszczania gazów w instalacji MOS ma na celu przy stosunkowo nie skomplikowanej technologii prowadzić procesy technologiczne skutecznie wspomagając procesy produkcyjne podczas których tworzą się niebezpieczne substancje i gazy. Przedstawiony na ryc. 9 i 10 proces zachodzący w reaktorze MOS oraz badania i opisane

opisane i zaprezentowane w rozdz. 5.4 oraz 5.3. wykazują nie spotykaną dotychczas skuteczność tej technologii i instalacji przy jej można powiedzieć prostocie. Poszukiwane są coraz nowsze i kosztowniejsze rozwiązania lecz jakże trudno jest stworzyć urządzenie lub instalację stosunkowo prostą a przy tym skuteczną.

Analizując wyniki pomiarów dokonanych w różnych etapach pracy mikrofalowego oczyszczacza gazów należy zauważyć, że chwilowe pogorszenie parametrów gazów odlotowych następowało podczas włączania i dogrzewania reaktora do właściwej temperatury. Natomiast w chwili osiągnięcia optymalnych parametrów pomimo dużego stężenia gazów na wlocie do reaktora gazy po opuszczeniu reaktora prezentują stężenie substancji szkodliwych głęboko poniżej norm dopuszczalnych.

Tab. 12 Ilości wprowadzanych do powietrza substancji zanieczyszczających w mg/m³ w suchych gazach odlotowych w warunkach normalnych, przy zawartości 6% tlenu [31]

Źródło emisji	Wyszczególnienie	Węgiel kamienny	Mieszanka	Wartość dopuszczalna [7],
Emitor E 1 kotła: ERm 8	Stężenie zanieczyszczeń, mg/m³	388	399	400
	- pył	469	106	1300
	- SO ₂	373	344	400
	- NO ₂	211	340	2500
	- CO	3,59	1,55	20
	- zw. organiczne jako węgiel ogółem	0,001	0,0001	100
	- HCl	0,57	0,17	4
	- HF			
	- metale ciężkie i ich związki jako metal– Pb + Cr + Cu + Mn	4,84	1,63	5
	- Ni + Ar	0,2	0,05	1
	- Cd + Hg	0,002	0,001	0,2

Przedstawiona powyżej tabela dla zobrazowania ilustruje ilości zanieczyszczeń emitowanych ze spalarni tradycyjnej z tradycyjnym oczyszczaniem gazów odlotowych. Specyfiką analizowanych pomiarów był fakt, że karbonizacji poddane były opony, czyli produkty w których oprócz dużych ilości węgla należało się spodziewać znacznych emisji związków siarki. Cóż takiego się zatem stało, że emisje siarki zarówno w karbonizacji opon jak i WWA nie stanowią praktycznie potencjalnego zagrożenia. Stosunkowo duża temperatura na wejściu gazów odlotowych z zachodzącymi procesami praktycznie całkowitego utlenienia powodują, że związki siarki w postaci tlenków występują w ilościach marginalnych.

3.2.3. Oczyszczanie z WWA i ropopochodnych

Proces spalania odpadów zawierających substancje ropopochodne i WWA jest bardzo złożonym mechanizmem reakcji fizyko -chemicznych zachodzących w warunkach płomienia. Na powstawanie dioksyn w tak niekorzystnych warunkach mogą mieć wpływ katalitycznie działające obecne w pyłach tlenki metali (głównie miedzi i glinu), stężenie tlenu, turbulencja czyli wymieszanie strumieni gazów reakcyjnych w płomieniu, rodzaj stosowanego paliwa, obecność innych substancji chemicznych katalizujących lub inhibitujących proces syntezy ale także warunki prowadzenia procesu spalania (piec rusztowy, obrotowy, fluidalny). Nawet minimalna ilość chloru w stężeniu poniżej 1 mg Cl/m³ w gazach reakcyjnych może w sprzyjających warunkach syntezy dioksyn powodować, że spaliny będą zawierały ponad 10 ng-TEQ/m³. Dioksyny należą do ultraśladowych zanieczyszczeń, powstających w reakcjach przy znacznym nadmiarze substratu. W tym ostatnim przypadku nadmiar chloru w stosunku do stechiometrii wynosiłby 100000. O stężeniu dioksyn w spalinach decyduje w tym przypadku nie stężenie chloru w spalonym materiale ale warunki prowadzenia tego procesu jak i skuteczność ich usunięcia w procesie oczyszczania spalin. Warunki powstawania dioksyn w procesach spalania odpadów oraz rolę, jaką odgrywa obecność chloru i tlenków metali na wydajność tego procesu zostały szeroko opisane w literaturze przez Addink'a oraz Wilström'a. Wiele rozwiązań technologicznych oferowanych na Polski rynek gwarantuje nie przekraczanie wymaganych poziomów emisji zanieczyszczeń wraz z gazem spalinowym (stosownie do odpowiednich rozporządzeń). Ciągłe nierozwiązany pozostaje problem z zagospodarowaniem pozostałości po procesie spalania, gdyż zarówno popioły jak i zużyte sorbenty należy traktować jako materiały potencjalnie toksyczne.

Metody zagospodarowania pozostałości powstających w procesach spalania odpadów nie są jeszcze całkowicie dopracowane pod kątem ich pełnej detoksykacji. Wymóg określony w Art. 5.2 i 5.3 ustawy o odpadach z 27 czerwca 1997 r. Dz.U. nr 96, poz. 592 jest w praktyce niemożliwy do spełnienia w odniesieniu do zawartości zanieczyszczeń w pozostającym po procesie spalania popiele. Proces technologiczny spełniający te wymagania musi uwzględniać albo dalsze przetworzenie popiołu tak, aby uzyskać nietoksyczny produkt, lub poddać go zestaleni w kompozycjach cementowych lub za pomocą odpowiednich żywic syntetycznych.

Można stosować powlekanie zestalonych produktów substancjami hydrofobowymi w celu zabezpieczenia przed pyleniem i wypłukiwania zanieczyszczeń wodą. Tak zabezpieczona ostateczna pozostałość po spalaniu odpadów może być zupełnie bezpiecznie składowana na wysypiskach odpadów komunalnych. Inne metody zagospodarowania popiołów polegają na zastosowaniu ich jako składnika kompozycji nawierzchni dróg asfaltowych lub betonowych.

Za dużą zaletę procesu mikrofalowego w porównaniu ze spalaniem należy uznać fakt prowadzenia procesu w temperaturach poniżej 3000C w atmosferze gazu obojętnego. Takie warunki zapobiegają zachodzeniu wielu reakcji chemicznych, efektem których jest powstanie silnie toksycznych związków chemicznych. Reakcje takie zachodzą podczas spalania w temperaturach powyżej 3500C i w obecności tlenu potrzebnego do spalania. W procesie mikrofalowego niszczenia odpadów reakcje takie nie zachodzą, co więcej, pod wpływem promieniowania mikrofalowego związki chemiczne ulegają rozkładowi, a nie syntezie. Nie ma więc potrzeby usuwania tych zanieczyszczeń metodami adsorpcji na sorbentach stałych jak w spalarniach, gdzie pozostaje problem zagospodarowania zużytych sorbentów. Nie ma również potrzeby usuwania tlenków azotu, gdyż proces jest niskotemperaturowy i zachodzi w atmosferze czystego azotu. W takich warunkach tlenki azotu nie tworzą się. Z tego też powodu SO₂ i CO obecne są w gazach reakcyjnych w niskich stężeniach. i zachowaniem szeroko rozumianej czystości laboratoryjnej.

Wykorzystując naświetlanie mikrofalowe jako atrakcyjną metodę konwersji energii elektromagnetycznej w ciepłą służącą do bezpośredniego ogrzewania materiałów znacznie przyspieszamy przebieg wielu procesów. Tym samym wpływając na właściwości obrabianych materiałów. Korzystając z tych zależności możemy wpływać i wykorzystywać energię zawartą w mikrofalach np. w technologii adsorpcyjnej do preparatyki i modyfikacji właściwości w opracowywaniu niekonwencjonalnych metod regeneracji adsorbentów. Na podstawie przedstawionych wyników karbonizacji.

Zasadniczymi różnicami pomiędzy stosowanymi obecnie instalacjami wyposażonymi w skomplikowane urządzenia oczyszczająco – odpylające jest fakt, że potrzebują nie tylko dużych ilości energii i pracują przy bardzo wysokich temperaturach rzędu 1200 – 1300⁰C w efekcie zimne jeszcze w czasie rozuchu urządzenia zostają zapchane gazami i pyłami wobec czego ich skuteczność może spaść do około 10 – 15% w stosunku do wartości założonych. Natomiast reaktor mikrofalowy załączany jest przed uruchomieniem procesów technologicznych w czasie gwarantującym skuteczne działanie podczas prowadzonych procesów technologicznych. Powstające podczas dopalania gazów nie wielkie ilości popiołów

i produktów są zupełnie obojętne chemicznie i nie stanowią żadnego zagrożenia. Technologia ta pozwala otrzymywać nieidentyfikowane i sterylne pod względem mikrobiologicznym pozostałości w pełni nadające się w znakomitej większości produktów do dalszego przetworzenia.

4. Podsumowanie i Wnioski

4.1. Podsumowanie

Innowacyjność technologiczna stanowi podstawę rozwoju każdej gospodarki w ujęciu globalnym i regionalnym, reguluje zasady konkurencyjności i atrakcyjności technologicznej na rynku globalnym. Podstaw innowacyjności musimy szukać w przedsiębiorstwach dużych, małych i średnich. Jednakże pionierem innowacyjności jest małe i średnie przedsiębiorstwo, elastyczne w stosunku do wyzwań rynku. Projekty badawcze i utrzymywanie ośrodków badawczo-rozwojowych jest niezwykle kosztowne, na takie koszty możemy sobie pozwolić korzystając w sposób zorganizowany z funduszy pomocowych i rozwoju regionalnego U.E..

Źródłem innowacji jest i powinna być nauka wyższe uczelnie publiczne i prywatne w jednostkach badawczo-rozwojowych prowadzą badania nad nowymi technologiami zorientowanymi na nowe technologie i produkty. W Europie obserwujemy zwrot uczelni wyższych na współpracę z sektorem gospodarki, drogi którą bezpośrednio i pośrednio można uzyskać środki na działalność, wzmacniając swoją rolę w rozwoju gospodarczym regionu i kraju.

Ochrona środowiska naturalnego w Europie i na świecie jest jednym z najważniejszych priorytetów, stąd potencjał jednostek naukowych i badawczo-rozwojowych ukierunkowany na podniesienie jakości procesów produkcyjnych. Dążąc w innowacyjnych procesach badawczo – rozwojowych zwiększamy konkurencyjność naszej gospodarki. Warunkiem koniecznym do realizacji działań jest zwiększenie zaangażowania jednostek badawczo-rozwojowych w obszarze poszukiwań nowych zastosowań swoich badań i spełnienia oczekiwań potencjalnych odbiorców. Niejednokrotnie bardzo trudnym i nie bez znaczenia jest dostosowanie się w dalszych pracach badawczo – rozwojowych korzystanie z technik BAT (*Best Available Techniques*) służących określeniu maksymalnych wielkości emisji zanieczyszczeń dla większych ośrodków przemysłowych na terenie Unii jak i korzystaniu z najnowszych osiągnięć technologii. Technologii ekonomicznych i energooszczędnych w wyniku stosowania których nie tworzą się odpady produkcyjne, a te które powstają zostają wykorzystane w innych procesach pomocniczych lub są poddane recyklingowi najlepiej u źródła ich powstawania.. Limity emisyjne ustalone na podstawie BAT, opierają się na konkretnym kontekście – techniczny danej instalacji, położenie geograficzne czy warunki środowiskowe – wszystko to brane jest pod uwagę.

Przedstawione w skrócie założenia gospodarki innowacyjnej funkcjonującej w oparciu o

założenia najnowszych zdobyczy techniki i zasad zrównoważonego rozwoju stanowią główne podejście do rozwiązań technologiczno – ekonomicznych prezentowanych technologii wykorzystujących procesy i możliwości mikrofal do niszczenia materiałów nie tylko niebezpiecznych lecz i pochodzenia mineralno – organicznego. Obecnie coraz większym zagrożeniem w gospodarowaniu odpadami komunalnymi staje się brak miejsc składowania produkowanej coraz większej ilości odpadów. Ostatnie prognozy analityków sugerują, jeżeli nie będą podjęte już szybkie decyzje mające na celu recykling odpadów komunalnych to w ciągu 2 – 5 lat możemy mieć takie kłopoty z jakimi boryka się obecnie np. Neapol.

Przedstawione i omówione technologie utylizacji materiałów pochodzenia mineralnego i organicznego jednoznacznie wykazują szeroki wachlarz możliwości procesów termicznych z wykorzystaniem mikrofal jako źródła w procesach niszczenia produktów odpadowych i niebezpiecznych. Podjęto również próbę analizy z wykorzystaniem plazmy wzbudzonej lecz koszty ponoszone na funkcjonowanie tych instalacji są co najmniej sześciokrotnie wyższe przy uzyskaniu podobnego efektu końcowego w postaci produktu recyklingu.

Zastosowanie metody chemicznej do niszczenia włókien azbestu zawartego w płytach eternitowych i rurach betonowych jest technologią 3-krotnie droższą, 4-krotnie wolniejszą i dającą produkt powstający w wyniku procesu chemicznego szkodliwy dla środowiska wymagający składowania na składowisku materiałów niebezpiecznych.

Wobec powyższego na podstawie omówionych procesów technologicznych i wykonanych badań analitycznych należy dojść do konkluzji, że zastosowanie i dalsze prace nad wykorzystaniem mikrofal mogą pomóc ludzkości przynajmniej z częściowym zagospodarowaniem zbędnych produktów oraz ich powtórny przetworzeniu na produkty przydatne dla naszej działalności lub możliwe do wykorzystania w innych dziedzinach gospodarki.

4.2. Wnioski

Mikrofale ich działanie i zastosowanie nie są jeszcze w pełni poznane, w dniu dzisiejszym jak również nie doszliśmy do perfekcyjnych konstrukcji jeżeli chodzi o technologię urządzeń powodujących ich powstawanie i przesył. W ostatnich latach przedstawiciele nauki i przemysłu coraz dokładniej przyglądają się zastosowaniu mikrofal w procesach produkcyjnych głównie pod kątem niszczenia tego co człowiek wyprodukował lub co stanowi niebezpieczny odpad produkcyjny.

Działanie promieni mikrofalowych na produkty znajdujące się w reaktorze stanowi atrakcyjną metodę konwersji energii elektromagnetycznej w energię ciepłą nie możliwą do uzyskania przy zastosowaniu innych rozwiązań technologicznych. Umiejętne wykorzystywanie zdolności promieniowania mikrofalowego w celu miejscowego i jednocześnie objętościowego ogrzewania materiałów powoduje wielokrotne przyspieszenie zachodzących procesów fizyko – chemicznych wpływając jednoznacznie na właściwości obrabianych materiałów

Prezentacja wyników badań dokonanych i przeprowadzonych w oparciu o analizy laboratoryjne omówionych technologii, w których źródłem energii w procesach technologicznych jest promieniowanie mikrofalowe. W pełni pokazują prawidłowość dążenia technologów i konstruktorów urządzeń w kierunku udoskonalania już istniejących konstrukcji i myśli technologicznej. Osiągnięte wyniki pokazują realne możliwości zagospodarowania i przetworzenia tych produktów które stanowiły poważny problem ich zagospodarowania.

Otrzymywanie produktów z procesów mikrofalowego niszczenia materiałów pochodzenia organicznego i mineralnego wykazuje wyjątkowo dużą skuteczność technologiczną oraz obojętność produktu w odniesieniu do środowiska naturalnego.

Wyniki otrzymywane w wyniku prowadzonych procesów karbonizacji produktów pochodzenia organicznego jak i niszczenia produktu zawierającego azbest prezentowane w tab. 2 pokazują bardzo wysoką jakość i skuteczność procesów technologicznych.

Technologia MTT opracowana i zastosowana do niszczenia jednego z najsympatyczniejszych i jednocześnie najgroźniejszych minerałów okazała się jeżeli nie doskonałym to przynajmniej bardzo dobrym rozwiązaniem techniczno – technologicznym. Na szczególne uznanie zasługuje stosowanie poziomego reaktora mikrofalowego z technologią utylizacji w obecności tlenu. Zachodzące podczas działania mikrofal procesy redukcji powodują powstanie obojętnej bezpostaciowej masy. Przeprowadzona dodatkowo analiza

wymywania pierwiastków potwierdziła zupełną obojętność nawet w przypadku deponowania powstałego produktu na składowisku jako warstwy przesypanej odpady. Uwzględniając względy techniczno ekonomiczne jest to proces znacznie szybszy od dotychczas stosowanej metody chemicznej, kilkakrotnie tańszy i nie powstają w jego przebiegu produkty szkodliwe. Należy podjąć dalsze działania w celu stworzenia procesu bardziej energooszczędnego poprzez skonstruowanie wydajniejszych generatorów mikrofalowych i promienników mikrofalowych.

Zastosowanie technologii *MCS* na przykładach niszczenia materiałów pochodzenia organicznego wykazane na materiałach pochodzących z ubojni drobiu jak i utylizacji zwierząt, które muszą ulec utylizacji w wyniku chorób zagrażających naszemu życiu lub zdrowiu stanowią kolejny przykład dążenia myśli technicznej do tworzenia technologii służącej człowiekowi i środowisku. Powstawanie produktów nie tylko obojętnych dla środowiska lecz mogących być w pełni wykorzystanych w innych gałęziach gospodarki.

Nawiązując do publikacji M. Rumian i L. Czepirski z AGH otrzymując produkt z karbonizacji odpadów pochodzenia organicznego o zawartości 40 – 53% węgla należałoby pójść w kierunku otrzymywania węgla aktywowanego dla potrzeb przemysłu czy lecznictwa. Do takiego wniosku może skłaniać fakt stosunkowo łatwego oddzielenia popiołów od czystego pierwiastka przy śladowych ilościach innych pierwiastków.

Kolejnym istotnym rozwiązaniem mogłoby być wykorzystanie powstającego w wyniku procesu karbonizacji opion węgla w ilości 85 – 86% przy zawartości popiołów w granicach 4% do produkcji nowych opon samochodowych lub stanowiłby produkt wyjściowy do produkcji węgla aktywowanego, którego coraz więcej potrzeba do pracujących instalacji aktywnego oczyszczania spalin.

Opracowana i wprowadzona *instalacja MOS* do oczyszczania gazów odlotowych, której badania przeprowadzono podczas procesów niszczenia materiałów niebezpiecznych w reaktorze mikrofalowym wykazała skuteczność jakiej nie uzyskuje się na innych znanych dotychczas instalacji. Prezentację wyników i omówienie instalacji podjęto w rozdz. 1.3.3., 2.3 i 3.2.2.. Niewątpliwą zaletą technologii jest fakt, że instalację oczyszczania spalin uruchamiamy przed procesem niszczenia materiałów niebezpiecznych co w tradycyjnych instalacjach oczyszczania spalin jest nie do wykonania. Gazy odlotowe dostając się na zimne filtry i elektrofiltry powodują ich zapychanie i skuteczność instalacji może osiągnąć wartość 20 – 30% podczas gdy do mikrofalowego reaktora oczyszczającego spaliny gazy są dostarczane po osiągnięciu jego pełnej zdolności technologicznej. Natomiast o skuteczności

instalacji świadczą prezentowane wyniki w postaci wykresów przedstawionych dla poszczególnych grup zanieczyszczeń.

Zastosowanie technologii mikrofalowego wygrzewania stworzone w *technologii HR* spowodowało wyeliminowanie pieca obrotowego i znacznie poprawiło energochłonność procesu technologicznego. Zastosowanie mikrofalowego pieca obrotowego spowodowało skuteczną likwidację jednych z najniebezpieczniejszych dla środowiska i człowieka związków jakimi są WWA, dioksyny i furany. Wyniki z przeprowadzonych analiz takich substancji jak niszczenie materiałów ropopochodnych przedstawione w rozdz. 1.3.3., 2.2.5., i 3.2.3. w pełni upoważniają do postawienia wniosku stwierdzającego pójście myśli technologiczno – konstrukcyjnej we właściwym kierunku ze wskazaniem na dalsze kontynuowanie badań i tworzenie nowych rozwiązań technologiczno – konstrukcyjnych. Z doniesień publikacji międzynarodowych wynika, że osiągnięto jeszcze inny dodatkowy pozytywny element zastosowanie mikrofal wpłynęło na zwiększenie odporności na ścieranie reaktywowanego węgla co korzystnie wpływa na zmniejszenie strat w otrzymywaniu złota.

Stosowanie dotychczasowe instalacji technologicznych *MTT, MCS, MOS lub ich umiejętnie łączenie w zespoły jak to uzyskano łącząc technologię MCS-HR w połączeniu z MOS* w celu niszczenia materiałów niebezpiecznych i czynienia ich obojętnymi dla środowiska biotycznego i abiotycznego może przynieść efekty również w celu przywracania tych produktów jako pełnowartościowych produktów lub wyrobów technologicznych. Za przykład niech posłuży fakt wykorzystania mikrofal podczas reaktywacji węgla aktywnego z procesu fluidalnego płukania podczas wzbogacania rudy złota. Po każdym cyklu adsorpcja – desorpcja cyjankowych kompleksów złota aktywny węgiel poddawany był wygrzewaniu w piecu obrotowym z ogrzewaniem zewnętrznym.

Promieniowanie mikrofalowe jak wszystko co dotychczas stworzył człowiek nie jest wolne od wad czy błędów, w warunkach naturalnych istniało istnieje i istnieć będzie lecz to My – ludzie musimy dążyć do tego, żeby w sposób bezpieczny korzystać z tych technologii.

Podjmując działania zgodne z zasadami zrównoważonego rozwoju poszukujemy nowych i alternatywnych źródeł energii mających zapewnić przyszłym pokoleniom egzystencję na warunkach nie gorszych w jakich my żyjemy. Może zatem kierunek badań wykorzystywania mikrofal może okazać się w niedalekiej przyszłości tym , który pozwoli stworzyć nowe alternatywne źródła energii. Skoro człowiek potrafi stosunkowo dobrze wykorzystywać choć jeszcze w sposób nie zadowalające energię wiatru i wody to może i nauczy się w pełni korzystać z energii słońca i termiki mikrofalowej. Obecnie taki pomysł może wydawać się

odległy i nierealny lecz jeszcze nie tak dawno marzono o lotach w przestrzeń kosmiczną, a w początku lat 40-tych XXw. Nie myślano o wykorzystywaniu mikrofal w procesach technologicznych, dzisiaj instalacje technologiczne potrafią osiągać temperaturę w granicach 3.000 – 3.500⁰C nie tylko niszcząc lecz i tworząc nowe produkty.

Na podstawie przeprowadzonych badań jak i publikacji należy kontynuować ten kierunek procesów innowacyjnych nie tylko w gospodarce lecz i nauce, tylko ścisła współpraca nauki i gospodarki jest dźwignią postępu naukowo – technicznego, kontynuacja tego trendu owocuje rozwojem zarówno przemysłu jak i nauki.

W latach 50 i 60-tych ubiegłego stulecia popularnym było powiedzenie, że to przyroda ma służyć człowiekowi, jak mało wiedziano wówczas o prawach rządzących naturą możemy przekonać się obecnie. Natomiast, że relacje człowiek – natura muszą przebiegać inaczej niech przekonają nas słowa wypowiedziane przez *Francis'a Bacon ...*” ***natura non nisi arendo vincitur***”... czyli naturę można pokonać podporządkowując się jej prawom.

4. Literatura

Literatura

1. T. Morawski, W. Gwarek, "Teoria pola elektromagnetycznego"
2. J.A. Dobrowolski, "Technika wielkich częstotliwości - zadania"
3. J.A. Dobrowolski, Mikrofałe – Wydawnictwa PW; Warszawa 1991
4. T. Morawski, W. Gwarek – Teoria pola elektromagnetycznego – WNT, Warszawa 1978
5. E. Reszke, Mikrofałe i ich zastosowanie w chemii analitycznej
Analityka, nauka i praktyka; 3/2001; str. 29 - 31
6. E. Reszke, Mineralizacja mikrofalowa – Analityka, nauka i praktyka; 4/2001
str. 22 – 25
7. E. Reszke, Reaktory mikrofalowe – Analityka, nauka i praktyka; 1/2002
str. 29 - 34
8. R.Parosa, Mikrofałe w przemyśle spożywczym – Przemysł Spożywczy 1/2007
str. 15 - 19
9. R. Parosa, Mikrofałe w procesach utylizacji odpadów – materiały nie publikowane;
ATON HT -2008
10. Mikrofałe w technologii unieszkodliwiania azbestu – ATON HT S.A. – materiały nie
Publikowane
11. Praca zaliczeniowa WSHE – 2006
12. Biuletyn Informacji Prawnej Ministerstwa Ochrony Środowiska
13. Dokumentacja analityczna i fotograficzna laboratoryjna – laboratorium UMK ; 2008
14. E. Budzisz, R. Parosa, E Reszke, Praktyczne zastosowanie mocy mikrofalowej w walce
z wilgocią i zagrzybieniem budynków – Konferencja;
Postępy w elektrotechnologii - 1994
15. A. Grochowalski; Politechnika Krakowska - Program PCB – STOP; Nowoczesne metody
termiczne unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych;
e-mail: agrochow@chemia.pk.edu.pl
16. A. Grochowalski; Politechnika Krakowska – Zagrożenia chemiczne związane z
gospodarowaniem odpadami chemicznymi
17. J.K. Ludwicki, K. Góralczyk i inni ;Materiały konferencyjno – szkoleniowe programu
PCB; p.t. Stężenia polichlorowanych binenyli w materiale pochodzącym od człowieka;
Zakład Toksykologii Środowiskowej PZH Warszawa
18. K. Wystalska, J. Bień; Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych nr. 33; Instytut
Ochrony Środowiska – Warszawa 2007; - Stałe i gazowe produkty uzyskane w procesie

plazmowego przekształcania odpadów

19. H. Karcz i inni; - Energia z osadów ściekowych – Politechnika Wrocławska: - Instal 3/2008
20. Unieszkodliwianie odpadów niebezpiecznych – materiały sympozjum ekologicznego – Poznań 2008
21. Kuznetsov, D.V., Raev, V.A., Kuranov, G.L., Arapov, O.V., Kostikov, R.R. Russ. J. Org. Chem. 2005 (41) 1719
22. Saifuddin, N., Chua, K.H. Malaysian J. Chem. 2004 (6) 77
23. Appleton, T.J. , Colder, R.I., Kingman, S.W., Lowndes, I.S., Read, A.G. Appl. Energy 2005 (81) 85
24. . Klun, U. Kržan, A. Polymer 2000 (41) 4361
25. J. Niewczas ; Sprawozdanie z badań instalacji technologicznej MOS MTT; Wrocław 2008
26. Ustawa z dnia 27.04.2001 roku, Prawo ochrony środowiska, Dz.U. nr 62, Poz. 627,
27. POLSKA NORMA PN-Z-04030-7. Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości pyłu. „ Pomiar stężenia i strumienia masy pyłu w gazach odlotowych metodą grawimetryczną
28. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23.12.2004r. w sprawie wymagań w zakresie prowadzenia pomiarów wielkości emisji, Dz.U. Nr. 283, Poz. 2842,
29. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20.12.2005r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji, Dz.U. Nr 260, Poz. 2181,
30. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 lutego 2003 r. w sprawie rodzajów wyników pomiarów prowadzonych w związku z eksploatacją instalacji lub urządzenia, przekazywanych właściwym organom ochrony środowiska oraz terminu i sposobów ich prezentacji, Dziennik Ustaw Nr 59 poz.529 z dnia 8 kwietnia 2003 r.
31. Energetyka i Ekologia – listopad 2007 str. 835; www.e-energetyka.pl
32. Grochowalski A. "Metody pomiaru stężenia dioksyn w spalinach i innych gazach odlotowych - zagadnienia normatywne. III-Międzynarodowe Sympozjum - Dioksyny Człowiek-Środowisko, Kraków, 17-18.09.1998
33. Mirosław Dors; Oczyszczanie gazów odlotowych z tlenków azotu za pomocą plazmy nietermicznej z reakcjami heterogenicznymi; Ośrodek Techniki Plazmowej i Laserowej Instytut Maszyn Przepływowych Polskiej Akademii Nauk w Gdańsku

34. L. Czepirski; Węgiel aktywny w ochronie środowiska; materiały z Konferencji; Częstochowa 1998, 10
34. M. Rumian, L. Czepirski; Zastosowanie promieniowania mikrofalowego w technologii Adsorpcyjnej; AGH, Kraków, przemysł chemiczny 84/5(2005).