

*Zastosowanie
technologii mikrofalowych
do niszczenia
materiałów niebezpiecznych i uznanych za niebezpieczne*

Stanisław Linert

Zawartość opracowania

1. Wprowadzenie	3
2. Opis procesów technologicznych	4
2.1. Procesy termicznej utylizacji na przykładzie spalarni odpadów w elektrowniach	7
2.2. Zastosowanie i wykorzystanie promieniowania mikrofalowego w procesach utylizacyjno – recyklingowych	10
3. Technologia MTT	13
3.1. Analiza chemiczna z procesów wmywania pierwiastków w atonicie	19
3.2. Badanie skaningowe eternitu i produktu mikrofalowej utylizacji atonitu	21
4. Technologia MCS	23
5. Technologia MOS	26
5.1. Analiza elementarna i mikroskopowa produktów karbonizacji w technologii MOS –MCS	28
6. Procesy karbonizacji odpadów organicznych ropopochodnych w technologii HR	37
7. Wnioski	47
8. Literatura	50

1. Wprowadzenie

Francis Bacon wypowiedział znamienne i jakże prawdziwe słowa ...” *natura non nisi arendo vincitur*”... (*naturę można pokonać podporządkowując się jej prawom*).

Zanieczyszczenie środowiska biotycznego i abiotycznego różnego rodzaju odpadami i emisjami substancji toksycznych, uwalniających się do środowiska w wyniku niewłaściwego gospodarowania odpadami przybrało rodzaj zjawiska narastającego niemal lawinowo, szczególnie na terenach uprzemysłowionych i zurbanizowanych istnieje potrzeba rozważenia, prowadzenia procesów dających najlepsze rezultaty pod względem ekonomicznym i ochrony środowiska. Kompleksowość w gospodarce odpadami w tym odpadami niebezpiecznymi, wymusza konieczność wstępnej segregacji odpadów, u źródła ich powstawania lub w miejscu składowania, odpady segregowane nadają się do dalszego przetworzenia lub utylizacji. Niesegregowane są mieszaninami substancji, nie nadających do kompostowania, recyklingu, dalszego przetworzenia czy spalania.

W krajach „nowych” U.E. do których należy i Polska powszechnie stosowaną metodą recyklingu odpadów w tym odpadów niebezpiecznych jest ich termiczna utylizacja, najogólniej mówiąc jest to proces polegający na zmniejszeniu masy i objętości odpadów. Nie likwidujący jednak połączeń strukturalnych, zwiększający emisję substancji szkodliwych do biosfery.



Ryc. 1 Instalacja pirolitycznej spalarni odpadów typu H.P. – polterm [1]

Problemem nadal pozostaje zagospodarowanie nasyconych truciznami sorbentów, ścieków po technologicznych popiołach z komór spalania i urządzeń odpylających.

W krajach tzw. starej unii od roku 2002 nie jest możliwe składowanie jakichkolwiek odpadów nieprzetworzonych. Dotyczy to odpadów niebezpiecznych i komunalnych, w związku z tym należy poczynić starania o wprowadzenie dostępnych technicznie i technologicznie metod ich przetworzenia. W pierwszej kolejności rozważyć metody termiczne gwarantujące znaczne zmniejszenie masy, ujednoczenie charakteru odpadu, możliwość jednoczesnej utylizacji odpadów stałych ciekłych i gazowych.

2. Opis procesów technologicznych

Powszechnie stosowanymi metodami pozbywania się odpadów niebezpiecznych odpadów jest ich termiczna utylizacja. Proces pozwalający znacznie zmniejszyć objętości i masy odpadów. Spalanie odpadów stwarza problemy powstawania i zagospodarowania pozostałości jak: popioły z komór spalania, odfiltrowany lotny popiół, nasycone sorbenty i odprowadzane ścieki technologiczne. Spalanie będące podstawowym procesem utylizacji odpadów inicjującym znaczne ilości zanieczyszczeń chemicznych emitowanych do środowiska z gazami spalinowymi i popiołami dotyczy szczególnie niekontrolowanych procesów spalania lub spalania w spalarniach o niesprawnych lub przestarzałych urządzeniach technologicznych powodujących bardzo poważny problem ekologiczny.

Przeciwdziałając takim procederom Rada Europy i Parlament Europejski uchwaliły Dyrektywę 2000/76/EC, jej jednym z najistotniejszych zapisów są jednoznacznie określone wartości stężeń substancji emitowanych w wyniku spalania odpadów w spalarniach odpadów, cementowniach i urządzeniach energetycznych. Dyrektywa ujednoczyła również wartości dopuszczalnych stężeń dla spalania odpadów komunalnych, przemysłowych, niebezpiecznych w tym szpitalnych i weterynaryjnych.

Instalacje pracujące o najnowsze rozwiązania technologiczne pozwalają emitować do atmosfery gazy spalinowe o znikomej zawartości szkodliwych substancji chemicznych, metali ciężkich i pyłów. Wiele rozwiązań technologicznych do termicznej utylizacji odpadów niebezpiecznych oferowanych na Polski rynek gwarantuje nie przekraczanie wymaganych poziomów emisji związków z gazami spalinowymi. Ciągłe nierozwiązany pozostaje problem

zagosparowania pozostałości po procesie spalania, zgodnie z Rozp. Min. Gospodarki, popioły, zużyte sorbenty należy traktować jak przetworzony odpad niebezpieczny.

W związku z powyższym należy poczynić wszelkie starania o wprowadzenie dostępnych technicznie i technologicznie metod ich przetworzenia. W tym zakresie należy rozważyć metody termiczne gwarantujące:

- znaczne zmniejszenie masy,
- ujednoczenie charakteru odpadu (np. popiół),
- możliwość jednoczesnej utylizacji odpadów stałych ciekłych i gazowych w projektowanych spalarniach.

W związku z powyższym należy czynić starania wprowadzające dostępne technicznie i technologicznie metody ich przetworzenia z zastosowaniem **najnowszych dostępnych technik, zwanych technikami BAT**. W tym zakresie w pierwszej kolejności rozważane są metody termiczne gwarantujące

- znaczne zmniejszenie masy,
- ujednoczenie charakteru odpadu (np. popiół),
- możliwość jednoczesnej utylizacji odpadów stałych ciekłych i gazowych.

Zgodnie z wymaganiami Prawa Ochrony Środowiska z dnia 1 października 2001 odpady muszą być przetworzone przed ich składowaniem. Jednym ze sposobów jest ich przetworzenie termiczne - powszechnie zwane spalaniem. Odpady przeznaczone do spalania klasyfikowane są głównie na trzy grupy:

- odpady komunalne,
- odpady przemysłowe,
- odpady niebezpieczne.

W tych grupach odpadów znajdują się te, które na brak innych możliwości przetworzenia poddaje się zniszczeniu w procesach termicznych, zwykle spalaniu. Proces spalania odpadów inicjuje powstanie zanieczyszczeń chemicznych emitowanych do środowiska ze spalinami oraz pozostających w popiołach.

Problem dotyczy szczególnie niekontrolowanego spalania lub spalania w niesprawnych i przestarzałych technologicznie urządzeniach, emisja zanieczyszczeń do atmosfery może stanowić poważny problem ekologiczny.



Ryc. 2 Instalacja termicznego przetwarzania odpadów medycznych i weterynaryjnych – polterm [1]

Ważne podkreślenia jest, że 4 grudnia 2000 Rada Unii Europejskiej oraz Parlament Europejski uchwałyły Dyrektywę 2000/76/EC, w której określono dopuszczalne wartości stężenia substancji szkodliwych emitowanych do atmosfery z procesów spalania odpadów oraz procesów współspalania w cementowniach i urządzeniach energetycznych. Dyrektywa ujednolica wartości dopuszczalnych stężeń dla spalania odpadów komunalnych, niebezpiecznych i szpitalnych



Ryc. 3 Linia technologiczna oczyszczania gazów za pomocą wapna gaszonego albo wodorowęglanu sodu i węgla aktywnego, niekatalitycznej redukcji NOx (SNCR). KALFRISA instalacje gwarantują spełnienie aktualnych norm ochrony środowiska CE [2]

Ministerstwo Środowiska wydało Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 lipca 2001 Dz.U. Nr 87 Poz. 957 obejmujące podobny do Dyrektywy 2000/76/EC zakres realizacji w zakresie termicznej utylizacji odpadów.

2.1. Procesy termicznej utylizacji na przykładzie spalarni odpadów w elektrowniach

Termiczna utylizacja odpadów jest określeniem umożliwiającym ukrycie zwalczanych przez społeczeństwa lokalnych spalarni odpadów. Od 15 lat czynione są próby budowania w Polsce spalarni skutecznie torpedowanych przez lokalne społeczności. Spalarnia odpadów będzie przynosić zyski, gdy wytworzone ciepło będzie można sprzedać, duże miasta zużywają duże ilości ciepłej wody przez cały rok. Ogrzewanie trwa miesięcy w roku, natomiast strumień odpadów palnych jest większy w lecie niż w zimie.

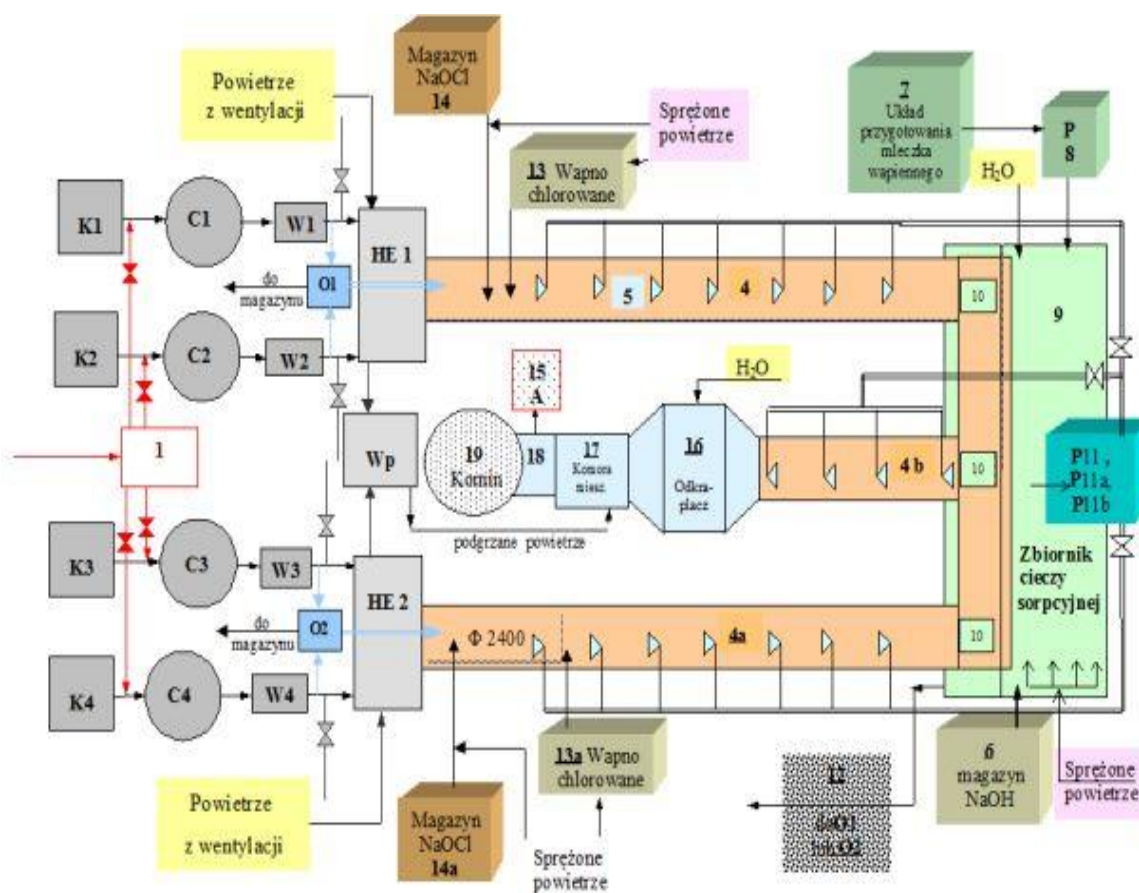
Celowymi są inwestycje pomocnicze np. w wytwórnę paliwa z odpadów spalanych w zależności od potrzeb, w zimie więcej, w lecie mniej. Problem jest wykorzystanie potencjału spalarni i postoju części kotłów w lecie, co wpływa na zwrot nakładów inwestycyjnych. Pobieźna analiza zasygnalizuje problem, który można uniknąć rezygnując z budowy spalarni na rzecz modernizacji istniejących w Polsce kotłowni węglowych, aby współspalały lub spalały paliwo z odpadów. Technologie spalania odpadów Europy Zachodniej od ponad 20 lat wyeliminowały małe i średnie kotłownie węglowe.

Modernizacji należałoby poddać kilkanaście a nawet po głębokich analizach kilkadziesiąt kotłowni węglowych obejmujących:

- dostosowanie układów nawęglania do zasilania odpadami lub węglem z paliwem z odpadów,
- przebudowaniu rusztów i instalacji oczyszczania spalin.

Korzyści płynące z procesów modernizacyjnych:

- brak problemu z odbiorem ciepła,
- nie zachodzi konieczność budowy sieci cieplnych, dróg dojazdowych, składowisk itp.,
- modernizacji w pierwszej kolejności powinny zostać kotłownie na obrzeżach miast. Jeśli zapewni się hermetyczny dowóz paliwa z odpadów lub odpadów oraz obniży opłaty za ciepłą wodę i ogrzewanie, można uzyskać akceptację społeczną modernizacji elektrowni,



Ryc. 4. Schemat instalacji do oczyszczania spalin z kotłowni

- emisja zanieczyszczeń zmodernizowanej kotłowni będzie znacznie niższa, można w powszechnie dostępnym miejscu zainstalować monitoring aktualnego stężenia emitowanych zanieczyszczeń.

Przytoczone założenia i tezy można uznać za hasłowe, ryc. 4 prezentuje projekt modernizacji kotłowni wyposażonej w 4 kotły WR-25 i dobudowanej instalacji oczyszczania spalin.

Projekt skonstruowano, aby maksymalnie wykorzystać istniejący układ przepływu spalin.

Proces oczyszczania składa się z operacji:

- usuwanie dioksan, furanów i metali ciężkich uzyskuje się przez iniekcję węgla aktywnego do spalin przed istniejącymi cyklonami,
- ciepło spalin wykorzystuje się do podgrzania powietrza, które wprowadzone do spalin oczyszczonych podwyższa temperaturę spalin emitowanych, a także do wysuszenia szlamów z oczyszczania spalin,
- proces oczyszczania spalin polega na zraszaniu alkaliczną cieczą z dodatkiem utleniacza

(jeśli stężenie NO_x jest większe od 200 mg NO₂/) w specjalnych poziomych absorberach rurowych,

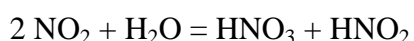
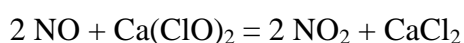
- suche produkty oczyszczania spalin będą bezpiecznie składowane.

Tab. 1. Dane wyjściowe do projektu instalacji oczyszczania spalin

Paliwo z odpadów: strumień = max 24 Mg/h, wartość opałowa = 17,84 MJ/kg, H₂O = 12%, gęstość paliwa = 250 kg/m³, temperatura topnienia popiołu = 1193 ± 16⁰C

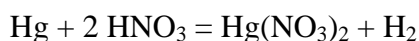
L.p.	Charakterystyka paliwa	Emisja bez instalacji oczyszczającej	Emisja po instalacji oczyszczającej	Stężenie
	Nazwa składnika			
	g/kg sm.			
		kg/h	kg/h	mg/m ³ n
1	Chlor = 7,7	171,0 (HCl)	1,829	10
2	Siarka = 2,8	120,96 (SO ₂)	9,144	50
3	Ołów = 0,118	2,243	10,0183	0,1
4	Chrom = 0,138	0,874	0,0183	0,1
5	Miedź = 0,25	2,64	0,0183	0,1
6	Mangan = 0,1582	1,336	0,0183	0,1
7	Nikiel = 0,043	0,272	0,0183	0,1
8	Arsen = 0,00144	0,0274	0,0183	0,1
9	Kadm + rtęć = 0,0021	0,0423	0,000366	0,002
10	Azot = 10,2	90,613 (NO ₂)	36,576	200
11	Fluor = 0,8	18,19 (HF)	0,183	1
12	Popiół = 200	720,0	1,829	10

Reaktor wyposażony w 2 niezależne układy do ograniczania emisji NO_x, rtęci (Hg) i metali ciężkich. Na wlocie do reaktora zainstalowano układ iniekcji do spalin pyłu wapna chlorowanego **13** lub **13a**, działający zgodnie z reakcją:



kwasy reagują z NaOH lub Ca(OH)₂ tworząc odpowiednie azotany lub azotyny.

Metaliczna rtęć rozpuszcza się w kropelkach HNO₃ zgodnie z reakcją:



Odpadowy roztwór NaOCl, podawany do reaktora w postaci kropelek ≤ 63 mikrometrów, i specjalnej dyszy na sprężone powietrze z układu **14** lub **14a**. Pierwszy $(\text{Ca}(\text{ClO})_2)$ **13** i **13a**, drugi (NaOCl) **14** i **14a** układ dozowania utleniaczy stosowany w przypadku wzrostu stężenia NO i Hg^0 w spalinach oczyszczonych, mierzonych analizatorem **15**.

Oczyszczone w reaktorze spaliny o temperaturze 30-40 °C wpłyną do zmywanego wodą odkraplacza **16** (dalszy etap oczyszczania spalin), a następnie do komory mieszania **17**, w której nastąpi podgrzanie spalin gorącym powietrzem do temperatury zapobiegającej kondensacji pary wodnej w kominie. Spaliny po komorze mieszania wpłyną do kształtki **18** dobudowanej przy starym kanale wlotowym spalin do komina **19**. Oczyszczone i podgrzane spaliny wprowadzi się do komina, przy którym zainstalowany zostanie układ analityczny **15** umożliwiający ciągłe lub okresowe pomiary stężeń zanieczyszczeń w spalinach.

Stężenia zanieczyszczeń po oczyszczeniu spalin nie przekroczą stężeń dopuszczalnych.

W strukturze, gdy właścicielem kotłowni i odpadów jest miasto lub osiedle, można założyć że nastąpi sprzężenie umożliwiające właściwą gospodarkę odpadami i energią cieplną oraz nie będzie trzeba musieli wydawać ogromnych pieniędzy na kupno spalarni za granicą.

Metody alternatywne do procesów spalania również dotyczą termicznego przekształcania do nich należą metody mikrofalowe lub plazmowe. Metody plazmowe są metodami skutecznymi lecz bardzo kosztownymi inwestycyjnie i eksploatacyjnie, mogą być zatem stosowane w przypadkach gdy nie spełniają oczekiwań i wymogów inne znane metody .

2.2. Zastosowanie i wykorzystanie promieniowania mikrofalowego w procesach utylizacyjno - recyklingowych

Realizując założenia Dyrektyw U.E. i krajowych aktów prawnych, podjęte zostały prace mające na celu wprowadzanie alternatywnych metod technologicznych spełniających wymogi aktów prawnych i radykalnie rozwiązujących problematykę związaną z poszczególnymi grupami odpadów. Najistotniejszym elementem jest zmniejszenie ilości odpadów trafiających na składowiska lecz poddanie ich przetworzeniu i wprowadzeniu powtórnie do obiegu.

Analiza zapisów Krajowego Programu Gospodarki Odpadami 2010, ze szczególnym uwzględnieniem gospodarki odpadami niebezpiecznymi zawartymi w rozdziale „*Systemy gospodarowania odpadami i kierunki działań*” zawiera sformułowanie ...” *wdrażanie*

proekologicznych i efektywnych ekonomicznie metod zagospodarowania odpadów niebezpiecznych w oparciu o najlepsze dostępne techniki (BAT), w tym opracowanie i wdrożenie innowacyjnych technologii w zakresie zagospodarowania poszczególnych rodzajów odpadów niebezpiecznych”...

Rozpatrując różne metody termicznego niszczenia odpadów w tym przytoczone powyżej rozwiązanie nie rozwiązuje radykalnie problemu związanego nie tylko z problemami spełniających unijne standardy emisji substancji szkodliwych do atmosfery. Lecz i dojrzałych rozwiązań technologiczno – procesowych, ekonomicznych.

Wdrażanie unikalnych krajowych rozwiązań innowacyjnych przy ścisłej współpracy z ośrodkami naukowo – badawczymi pozwoliło skonstruować nowatorskie rozwiązania mogące w znacznym stopniu zaspokoić ogólnospołeczne potrzeby. Przeciwdziałając powszechnej jeszcze metodzie krótkowzrocznej deponowania odpadów niebezpiecznych poprzez ich zakopanie, - *czy w ten sposób problem likwidujemy, czy też na małym obszarze powodujemy niezwykle zagęszczenie i natężenie materiałów niebezpiecznych?*

Zagrożenia naszego życia i środowiska odpadami ropopochodnymi są szczególnie niebezpieczne dla życia biologicznego i stwarzają najpoważniejsze zagrożenie, największą i najliczniejszą grupę odpadów węglowodory nasycone i nienasycone. Problemowi wynikającemu z powstawaniem dioksyn w metodach termicznego przetwarzania odpadów poświęcone będzie dużo miejsca w dalszej części wystąpienia.

Zasada mikrofalowego niszczenia odpadów oparta jest na przekazywaniu energii cząsteczkom substancji organicznych zawartych w odpadach tak, że następuje ich początkowa wibracja, efektem której jest rozpad cząsteczek na mniejsze (o mniejszej masie molowej). Reakcję prowadzi do uzyskania ze złożonych związków organicznych będących substancjami stałymi powstania lekkich związków organicznych w znacznej większości przyjmujących formę gazową. Pozostałe, zredukowane substancje organiczne pozostają w formie karbonizatu aby po zakończeniu procesu je rozdrobnić. Sypką, jednorodną pozostałość przenosi się pneumatycznie do pojemników kartonowych, które wraz z zawartością wywożone do dalszych procesów recyklingowych.

Cykl trwa od 50 - 90 minut w zależności od masy i składu odpadów. Natężenie promieniowania mikrofalowego na zewnątrz reaktora kontrolują systemy zabezpieczające. Próg działania systemów alarmowych wyłączających zasilanie magnetronów został ustawiony na poziomie znacznie poniżej natężenia szkodliwego dla zdrowia.

Instalacja nie potrzebuje zasilania paliwami pomocniczymi jak w przypadku spalarni. Nie wymaga zasilania ani gazem ziemnym ani olejami opałowymi.

Zaletą reaktorów mikrofalowych jest możliwość natychmiastowego ich wyłączenia w przypadku awarii zasilania lub niesprawności systemu, niszczonego materiał pozostaje w komorze reaktora w atmosferze azotu do czasu usunięcia awarii, po czym może nastąpić włączenie urządzenia i dokończenie procesu (nawet po kilku dniach).

Procesy mikrofalowego niszczenia odpadów niebezpiecznych pochodzenia organicznego i mineralnego należą do najefektywniejszych przy jednoczesnym stosunkowo niskim koszcie eksploatacyjnym. Takie walory techniczno – ekonomiczne przemawiają za powszechnym stosowaniem mikrofal do niszczenia materiałów niebezpiecznych.

Na przykładzie istniejących i przebadanych instalacji przedstawię i omówię procesy:

- utylizacji azbestu zawartego w eternicie i związków rtęci na bazie technologii **MTT**,
- karbonizacji opon samochodowych przy użyciu reaktorów typu **MOS** i **MCS**,
- odpadów pochodzących z ubojni drobiu,
- karbonizacji WWA spowodowanych zanieczyszczeniami z zastosowaniem reaktora **HR**

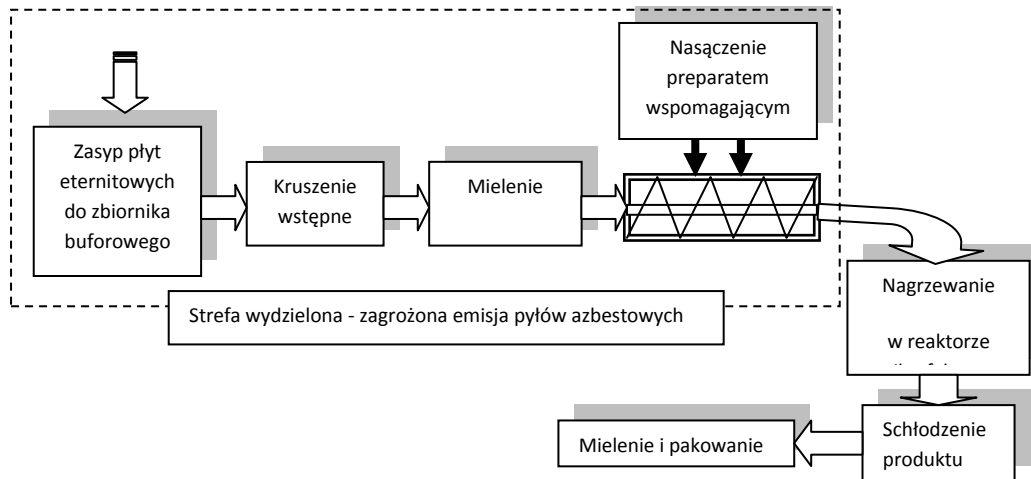
Zagrożenia naszego życia i środowiska odpadami ropopochodnymi są szczególnie niebezpieczne dla życia biologicznego i stwarzają najpoważniejsze zagrożenie, największą i najliczniejszą grupę odpadów węglowodory nasycone i nienasycone. Problemowi wynikającemu z powstawaniem dioksyn w metodach termicznego przetwarzania odpadów poświęcone będzie dużo miejsca w dalszej części opracowania.

Ustawa Prawo Ochrony Środowiska i ustawy mówiące o zasadach i sposobach gospodarki odpadami nakładają na wytwórców odpadów przed ich składowaniem, Komisja Europejska i Parlament Europejski wprowadziły w życie Dyrektywę promującą i preferującą innowacyjne rozwiązania technologiczne zwane powszechnie technikami BAT. Najważniejszymi zadaniami postawionymi przed twórcami rozwiązań technologicznych w gospodarce odpadami są:

1. Tworzenie metod termicznego przetwarzania odpadów gwarantujących:
 - radykalne zmniejszenie masy, objętości i wielkości emisji do biosfery,
 - ujednoczenie charakteru odpadu z ich utylizacją o różnych stanach skupienia,
2. Tworzenie alternatywnych metod i technologii spalania opartych o wykorzystanie innych procesów termicznego przetwarzania z rozerwaniem połączeń strukturalnych.

3. Technologia MTT

Technologia *MTT* – (Microwave Thermal Treatment), to innowacyjne rozwiązanie unieszkodliwiania odpadów w sprawnych energetycznie reaktorach unieszkodliwiających w bardzo wysokich temperaturach szeroką gamę niebezpiecznych odpadów, przy kosztach eksploatacji wielokrotnie mniejszych od dotychczas znanych i stosowanych urządzeń i technologii.



Ryc. 5. Schemat instalacji do termicznej utylizacji odpadów [1]

Spełniając rygorystyczne wymogi unieszkodliwiania, otrzymujemy produkt wyjściowy do recyklingu całkowicie obojętny dla środowiska, co postaramy się udowodnić wynikami badań.

Metodę opracowaną przez firmę ATON HT cechuje „bezkontaktowe” nagrzewanie skoncentrowaną wiązką energii mikrofalowej do temperatur optymalizujących prawidłowe przeprowadzenie procesu w atmosferze gazowej, takich możliwości nie stwarzają metody konwencjonalne. Rozdrobnione i nasączone odpady wprowadza się transporterem ślimakowym do komory reaktora mikrofalowego, odpady zostają wstępnie nagrzewane przez gazy odlotowe, co pozwala odparować część wody w nich zawartej. Najważniejszym elementem przebiegającego procesu i instalacji jest komora reaktora. Energia mikrofalowa dostarczana do reaktora przez promienniki mikrofalowe połączone z generatorami mikrofal. Zamontowanie promienników mikrofal wewnątrz rury ceramicznej pozwala uzyskać dużą koncentrację energii mikrofalowej. W efekcie energia mikrofalowa absorbowana jest w obrabianych produktach, nie nagrzewając ścian reaktora, stąd uzyskiwana jest bardzo duża sprawność energetyczna procesu. Spopielony produkt wprowadzany

jest do komory schładzania, w której odzyskiwana jest część ciepła, służąca do wstępnego podgrzewania wsadu. W wyniku obróbki termicznej objętość spopielonych materiałów jest kilkunastokrotnie mniejsza od objętości przed obróbką. Zależnie od rodzaju wsadu, wychłodzone i spopielone produkty obróbki stanowią surowiec wyjściowy np. jako wypełnienie dla mas betonowych i asfaltowych.



Ryc. 6. Zdjęcie mikroskopowe materiału zawierającego azbest – widoczna struktura rakotwórczych włókien – zdjęcia [2]

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.

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.



Ryc. 7 Zdjęcie mikroskopowe materiału zawierającego azbest – widoczna struktura rakotwórczych włókien – zdjęcia [2]

W wyniku nagrzewania tej mieszaniny do wysokiej temperatury, około 900 - 1100°C, struktura krystaliczna włókien azbestowych ulega przemianie w formę bezpostaciową. Przemiany struktury fizycznej azbestu w wyniku procesu obróbki termicznej wspomaganiej mikrofalami (metoda MTT) pokazano na kolejnych rycinach wykonanych przy pomocy mikroskopu skaningowego

Procesy wykorzystania energii mikrofalowej w instalacjach technologicznych, pokazują możliwości drżemiące w innowacyjnych technologiach.

Wykorzystanie i zastosowanie termiki mikrofalowej w innowacyjnych procesach technologicznych jest wykorzystaniem tzw. czystej energii.

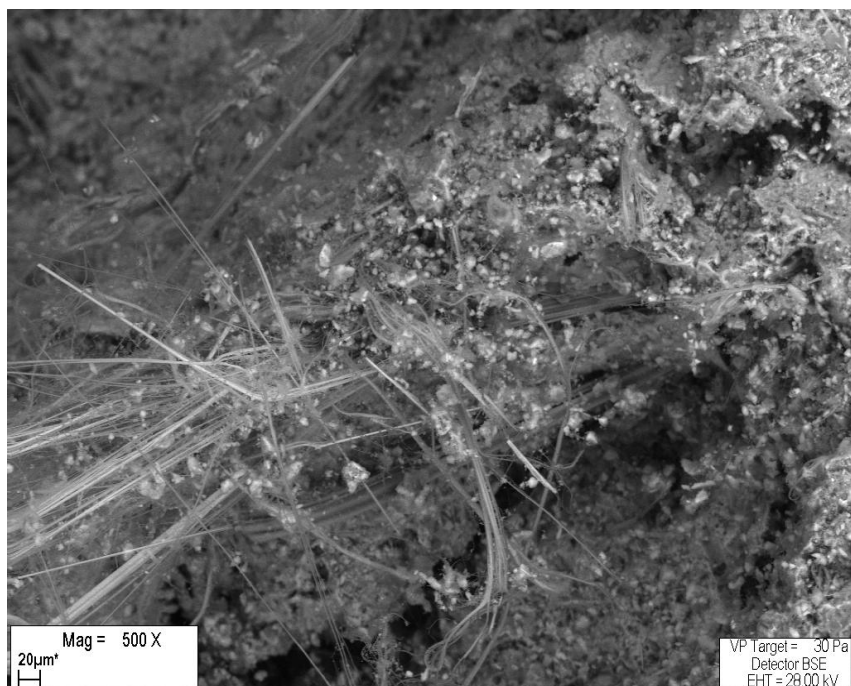
Przedstawione schematy procesów technologicznych dowodzą, że bezpośrednie sprzężenie nauki i techniki jest dźwignią postępu i technicznego oraz gwarantującą wzrost i rozwój gospodarczy.



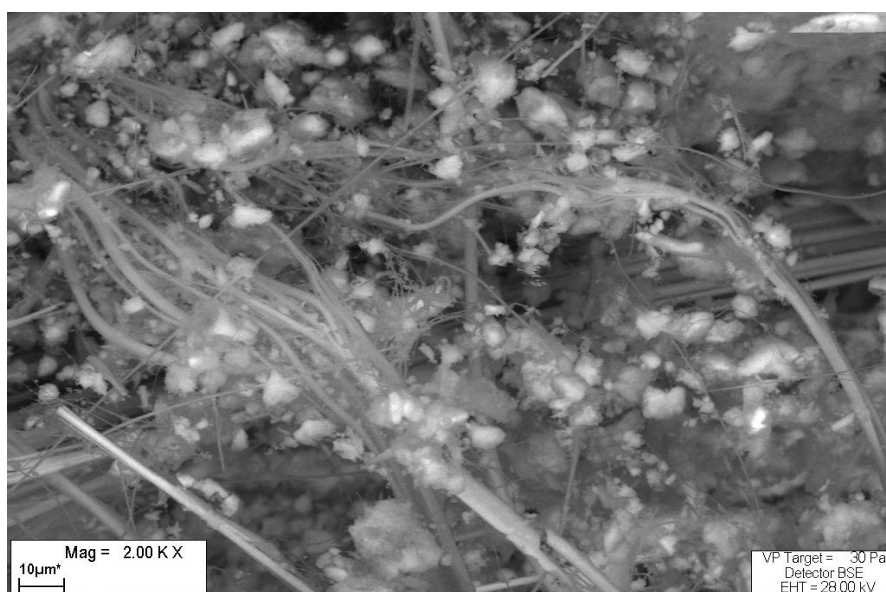
Ryc. 8 Produkt unieszkodliwiony w technologii MTT [2]

Pomiarów i zdjęć próbek azbestu jak i produktu po destrukcji o handlowej nazwie atonit dokonano na skaningowym mikroskopie elektronowym produkcji LEO Electron Microscopy, 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 i zaprezentowane w dalszej części opracowania.

Azbest w normalnych warunkach nie ulega degradacji, warunki niszczące struktury krystaliczne uzyskujemy działając skoncentrowanym polem w reaktorze mikrofalowym, inicjującym temperatury rzędu 1000 – 1400⁰C. W wyniku tak niekorzystnych warunkach włókna azbestu zostają rozerwane tworząc bezpostaciową strukturę.



Ryc. 9 *Próbka eternitu z włóknami azbestu pod elektronowym mikroskopem skaningowym z zastosowaniem i wykorzystaniem funkcji detektora BSE, powiększenie x 100 - powierzchnia badana 100μm² [5]*

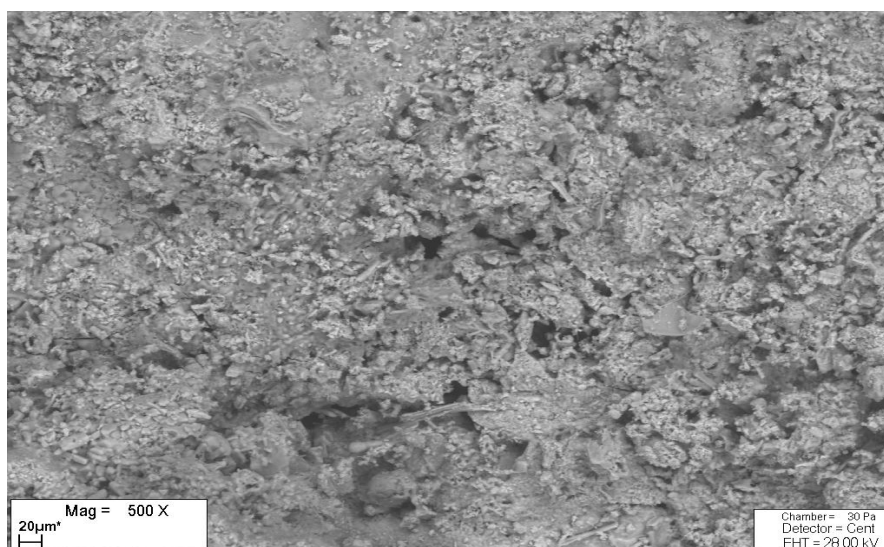


Ryc. 10 *Próbka eternitu z włóknami azbestu pod elektronowym mikroskopem skaningowym z zastosowaniem i wykorzystaniem funkcji detektora BSE, powiększenie 2.00KX – powierzchnia 10 μm² [5]*

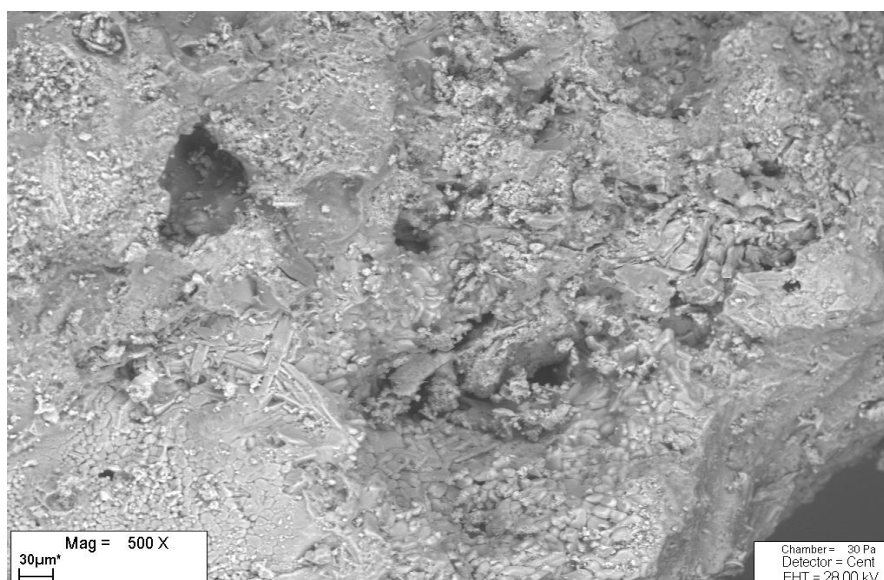
Azbest w normalnych warunkach nie ulega degradacji, warunki niszczące struktury krystaliczne uzyskujemy działając skoncentrowanym polem w reaktorze mikrofalowym, inicjującym temperatury rzędu 1000 – 1400⁰C. W wyniku tak niekorzystnych warunkach włókna azbestu zostają rozerwane tworząc bezpostaciową strukturę.

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

a.



b.



Ryc. 10 Eternit po obróbce termiczno - mikrofalowej, widziany pod elektronowym mikroskopem skaningowym z zastosowanie detektora BSE[5]

Atonit to bezpostaciowa masa, obraz rejestrowane mikroskopem wykorzystującym elektrony elastycznie odbite pokazują substancję o odmiennych strukturach. Widoczna bezpostaciowa substancja o nie określonej strukturze, bez struktur krystalicznych włókien azbestu. Analizując obrazy termiczno-mikrofalowej obróbki należy postawić wniosek,

atonit to bezpostaciowa substancja wolna od włókien azbestowej struktury krystalicznej.

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 pytania można odpowiedzieć po dokonaniu analiz laboratoryjnych stwierdzających wartości neutralne dla człowieka i środowiska.

3.1. Analiza chemiczna z procesów wmywania pierwiastków w atonicie

Atonit jest produktem powstającym z mikrofalowej obróbki eternitu w technologii MTT, po dokładnym rozdrobieniu poddany został badaniu laboratoryjnemu, wydzielono próbkę, którą poddano wmywaniu pierwiastków w kolumnie.

Metoda polegała na wmywaniu substancji wodą z mikrokolumny wypełnionej obojętnym nośnikiem, rozpuszczalność w wodzie należy określać w momencie, gdy stężenie substancji w eluacie osiąga wartość stałą.

Zanieczyszczenia badanej substancji mogą mieć wpływ na jej rozpuszczalność. W rozumieniu rozporządzenia, rozpuszczalność substancji w wodzie jest jej stężeniem w wodzie w stanie nasycenia w określonej temperaturze. Ilości wmywanych 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 tabeli zestawiono wyniki analizy laboratoryjnej pobranych próbek.

Tab. 2 Przybliżonych rozpuszczalności w jednostce objętości [5]

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. 3 Zawartości pierwiastków wymytych podczas wymywania substancji wodą z mikrokolumny [5]

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

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 3 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

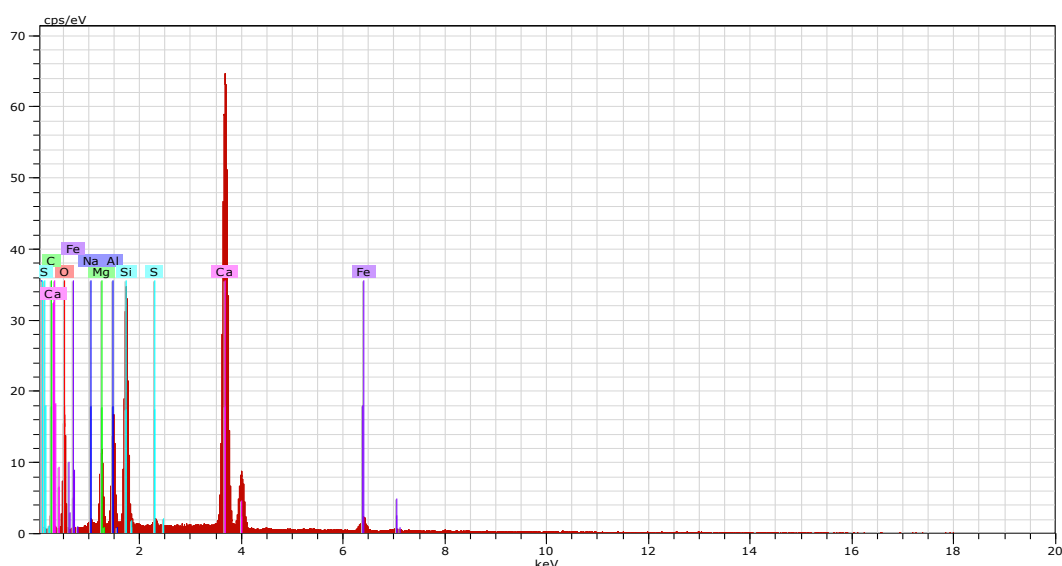
niebezpiecznymi zwłaszcza zawierającymi w swoich strukturach azbest wówczas powinniśmy dojść do wniosku mówiącego:

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.

3.2. Badanie skaningowe eternitu i produktu mikrofalowej utylizacji atonitu

Obrazowanie mikroskopii skaningowej z wykorzystaniem detektora elektronów odbitych BSE wykazuje w próbkach włókna azbestowe, ryc. 10 obszary z zawierające azbest, ryc. 9 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.



Ryc. 11 Widmo EDX w granulacie atonitu oznaczonych metodą analityczną [5]

Tab. 4 Zawartości procentowo-ilościowe pierwiastków w badanej próbce atonitu [5]

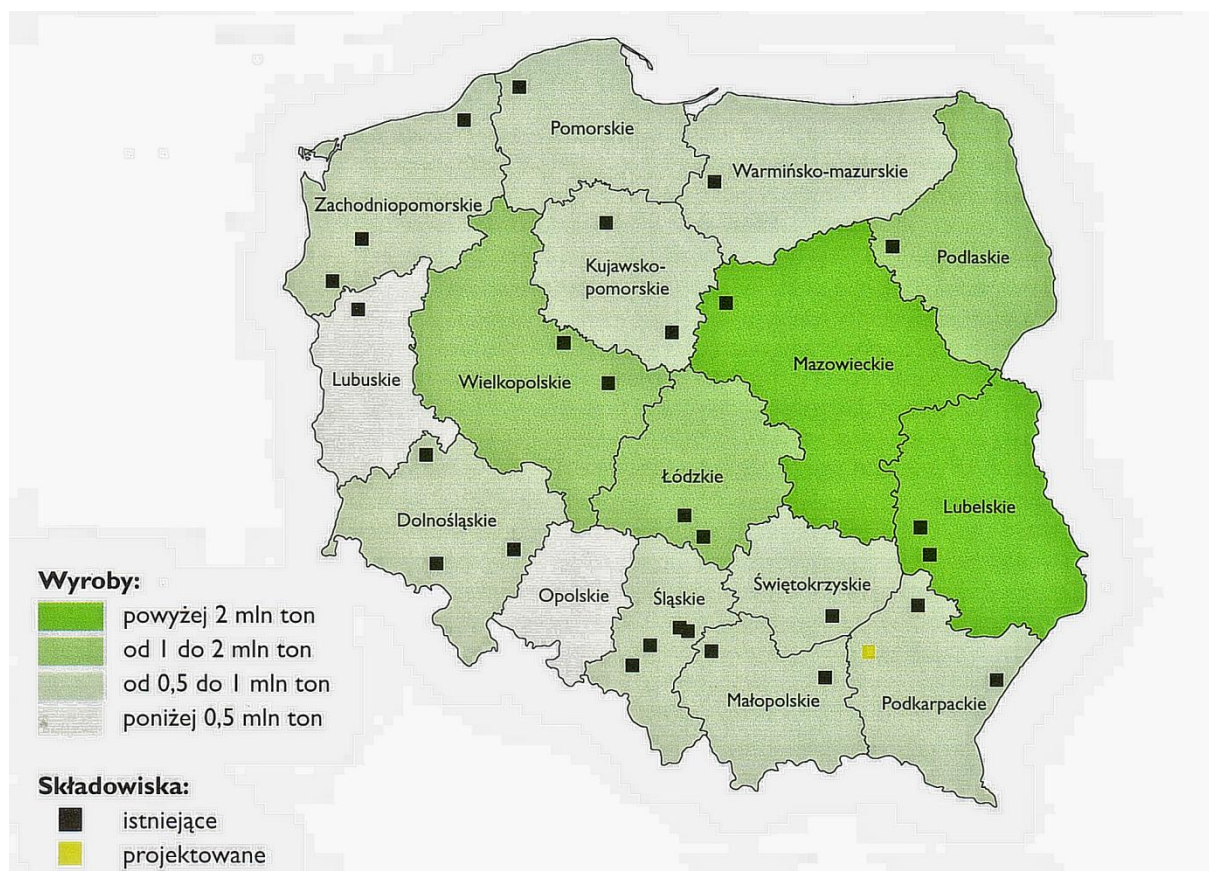
L.P.	Symbol Chemiczny	Procent masowy [wt. %]	Procent atomowy [AT. %]	Błąd [%]
1.	C	3,17	5,95	0,6
2.	O	39,90	56,23	5,4
3.	Na	1,30	1,27	0,1
4.	Mg	5,05	4,69	0,3
5.	Al	5,83	4,87	0,3
6.	Si	8,84	7,10	0,4
7.	S	0,24	0,17	0,0
8.	Ca	33,53	18,86	1,0
9.	Fe	2,13	0,86	0,1
O G Ó L E M		100,00	100,00	

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

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, zamiast posumowania przedstawiam mapkę prezentującą szacunkowe ilości azbestu zalegającego na terenie R.P..



Ryc. 11 Ilości zalegających wyrobów z zawartością azbestu i składowisk z azbestem[3]

4. Technologia MCS

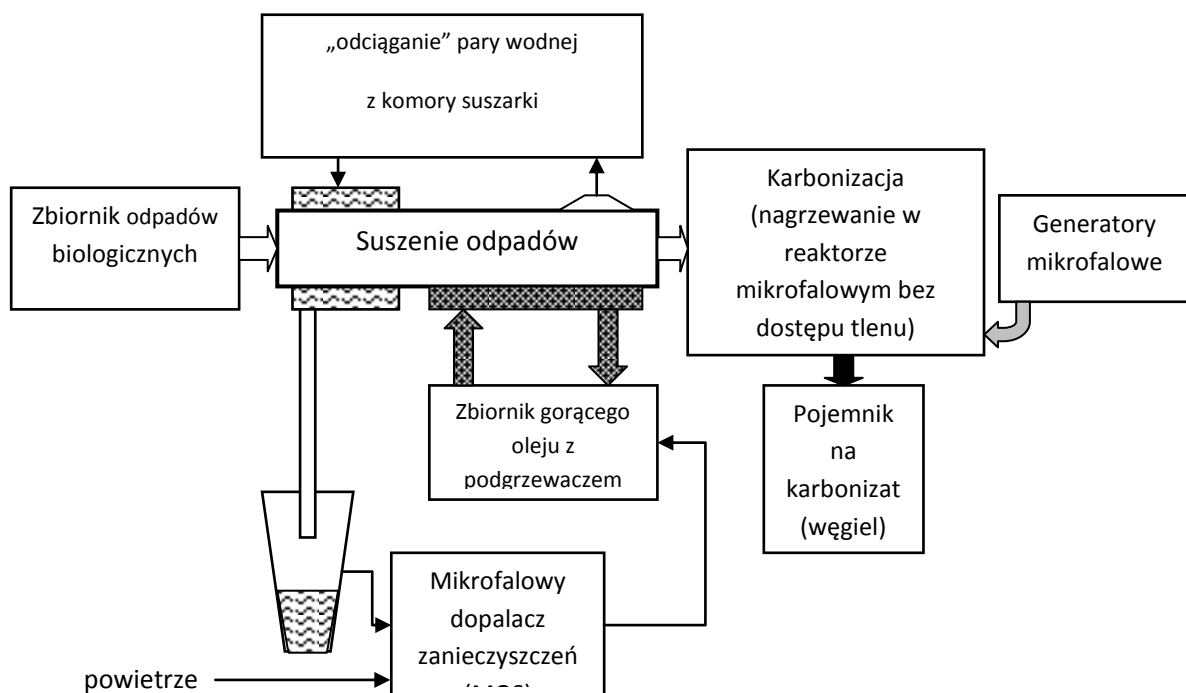
Procesy karbonizacji odpadów z ubojni drobiu, osadów z oczyszczalni ścieków w technologii MCS, połączenie reaktorów MTT i MOS z wykorzystaniem już zdobytych doświadczeń doprowadziło do opracowania technologii MCS. Powstał system technologii i rozwiązań techniczno - technologicznych zastosowanych w procesach unieszkodliwiania odpadów stanowiących zagrożenie dla ludzi i środowiska naturalnego.

Zakłady przetwórstwa mięsnego, drobiarskiego, rybnego i innych produktów żywnościowych, pomimo wdrażania nowoczesnych technologii wykorzystujących materiał biologiczny, „produkują” duże ilości odpadów. Uciążliwych i niebezpiecznych dla środowiska, wymagających specjalnych warunków przechowywania i transportu, których

utylizacja jest trudna, i kosztowna, zwierających zwykle 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.

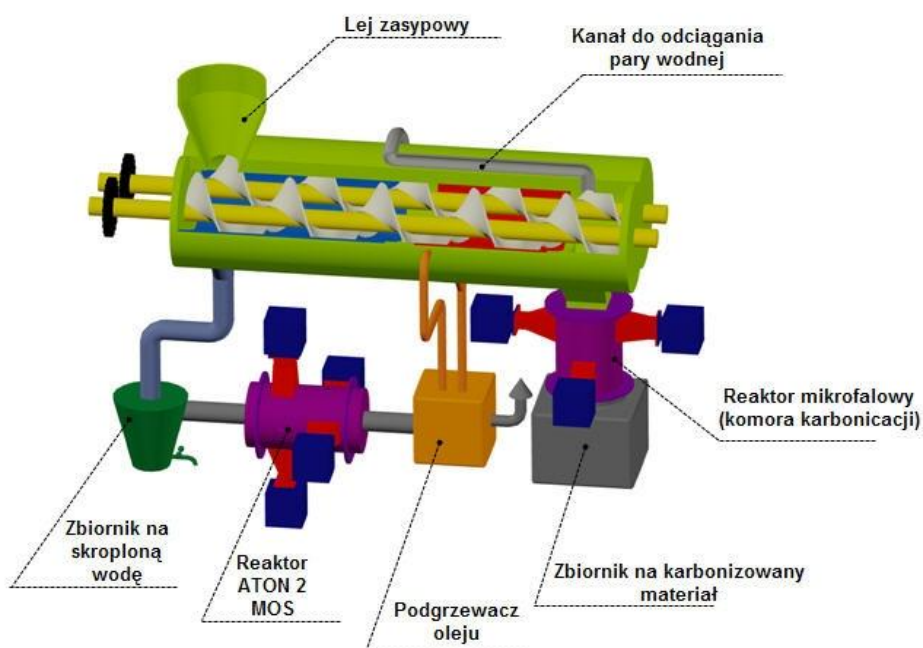
Podobne problemy powstają przy budowie oczyszczalni ścieków, w których konieczna jest utylizacja osadów ściekowych.

Osuszanie odpadów biologicznych przy użyciu dotychczas stosowanych technologii jest procesem kosztownym, wymagającym odparowywania dużych ilości wody z jednoczesnym prowadzeniem procesów utylizacji w wysokiej temperaturze celem sterylizacji. Nowatorska technologia utylizacji szerokiej gamy odpadów organicznych, nazwana **MCS (Microwave Carbonisation System)**, opracowana i wdrażana w firmie ATON-HT SA, pozwala uprościć procedurę unieszkodliwiania odpadów organicznych, eliminując konieczność uciążliwego i drogiego transportu odpadów przy znacznej redukcji kosztów procesu. Metoda MCS została oparta na wykorzystaniu procesów karbonizacji (zwęglania) materiału organicznego z wykorzystaniem energii mikrofalowej.



Ryc. 12 Schemat blokowy reaktora mikrofalowego do utylizacji odpadów organicznych z uboju drobiu metodą MCS [9]

Utylizowany materiał suszony jest w trakcie przenoszenia w przenośniku ślimakowym z intensywnie nagrzewanymi ściankami przy wykorzystaniu gorącego oleju przepływającego w układzie zamkniętym i podgrzewanego grzałkami elektrycznymi oraz gorącymi gazami. Para wodna, która uwalniana z materiału w trakcie suszenia odprowadzana jest kanałem do komory w pierwszej części przenośnika ślimakowego ulegając skropleniu na ścianie transportera nagrzewa chłodny materiał wprowadzany ze zbiornika odpadów. Taki proces pozwala odzyskać część energii zużytej na odparowanie wody z materiału.



Ryc. 13 Rozwiązanie technologiczne utylizacji odpadów z uboju drobiu metodą MCS [9]

Wysuszony materiał przenoszony jest do komory mikrofalowej, w której nagrzewany jest do wysokiej temperatury około 500 - 600°C w warunkach beztlenowych lub w jego silnego niedoboru. Gazy pirolityczne uwalniane z reaktora mikrofalowego odprowadzane są przez kanał odlotowy z wentylatorem wyciągowym do mikrofalowego oczyszczacza gazu, w którym dopalane są w wysokiej temperaturze. Proces prowadzony jest w urządzeniu MOS (Microwave Oxidation System), w którym przez złożę ceramicznych kulek nagrzane mikrofalami przetłaczane są gazy odlotowe z procesu nagrzewane do temperatury około 800°C - 1000°C. Zawarte w nich składniki organiczne ulegają pełnemu utlenieniu, gazy opuszczające mikrofalowy oczyszczacz gazów (MOS) wykorzystywane są przed emisją do atmosfery do dogrzewania oleju stosowanego do nagrzewania materiału w strefie suszenia

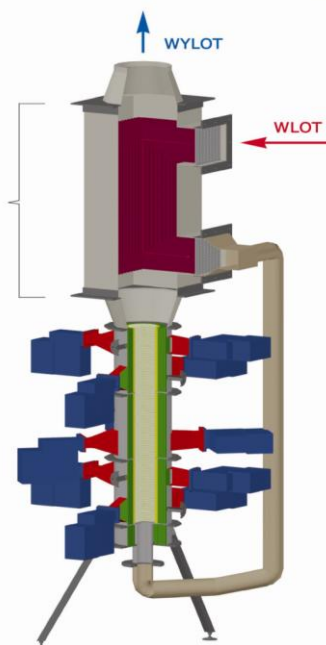
materiału w przenośniku ślimakowym. System pozwala zminimalizować zużycie energii niezbędnej do odparowania dużej ilości wody z materiału.

Przedstawiona schematycznie technologia termicznego przetwarzania odpadów (MCS) może być stosowana w różny sposób, w zależności od rodzaju przetwarzanych odpadów, ich składu i przewidywanego sposobu „zagospodarowania” produktów procesu. W wielu przypadkach celem procesu unieszkodliwiania może być osuszenie lub sterylizacja poprzez skuteczne zniszczenie niebezpiecznej flory bakteryjnej lub unieszkodliwiania odpadów organicznych w zakładach drobiarskich. Odpady wówczas mogą składać się z krwi, łap kurzych i innych nieużytecznych w procesie produkcyjnym odpadów.

5. Technologia MOS

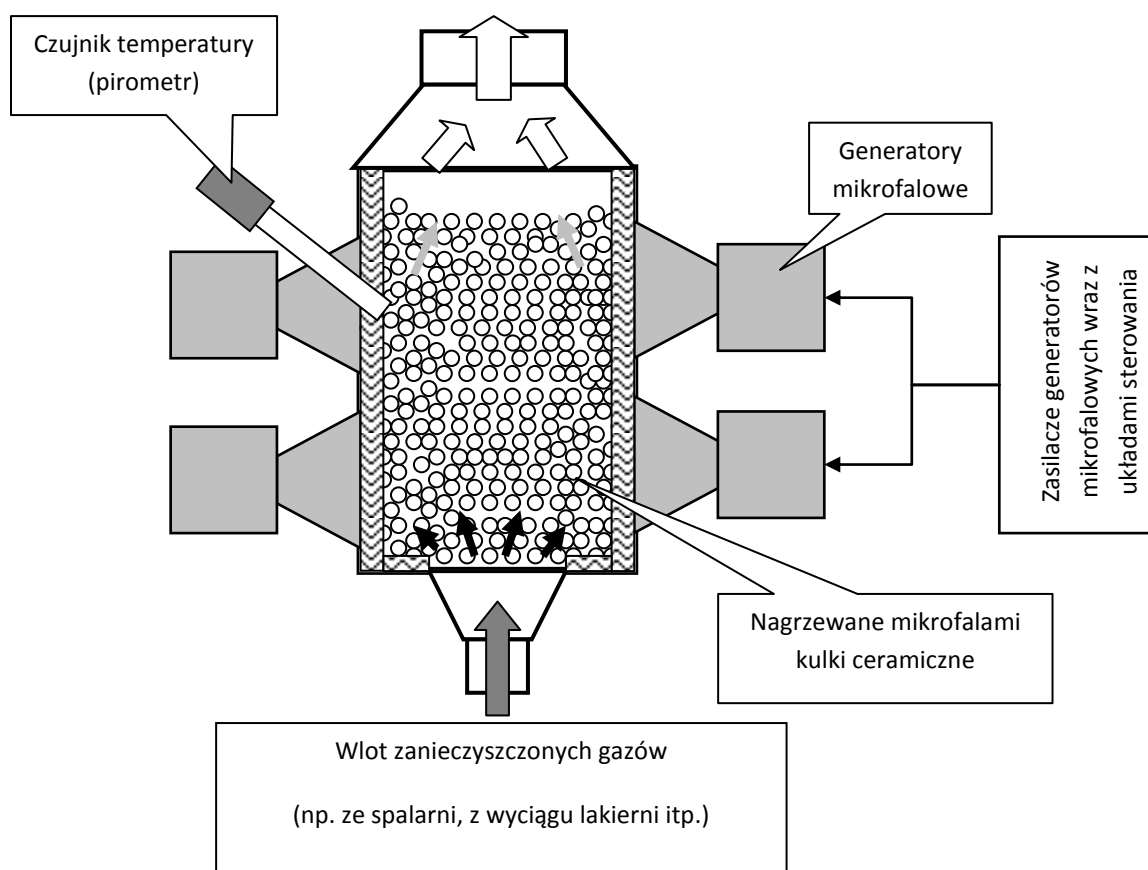
Przy unieszkodliwiania odpadów weterynaryjnych, np. powstałych w wyniku wystąpienia ognisk niebezpiecznych chorób zwierzęcych, takich jak wścieklizna, ptasia grypa uzasadnionym a wręcz koniecznym jest całkowite karbonizowanie. Suszenie i sterylizacja nie wchodzi w rachubę ze względu na zagrożenia związane z możliwościami skażeń bakteryjnych odpornych na wysoką temperaturę.

REAKTOR ATON 2 MOS
(Microwave Oxidation System) 



Rys. 14 Konstrukcja reaktora MOS wraz z wymiennikiem ciepła.

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.



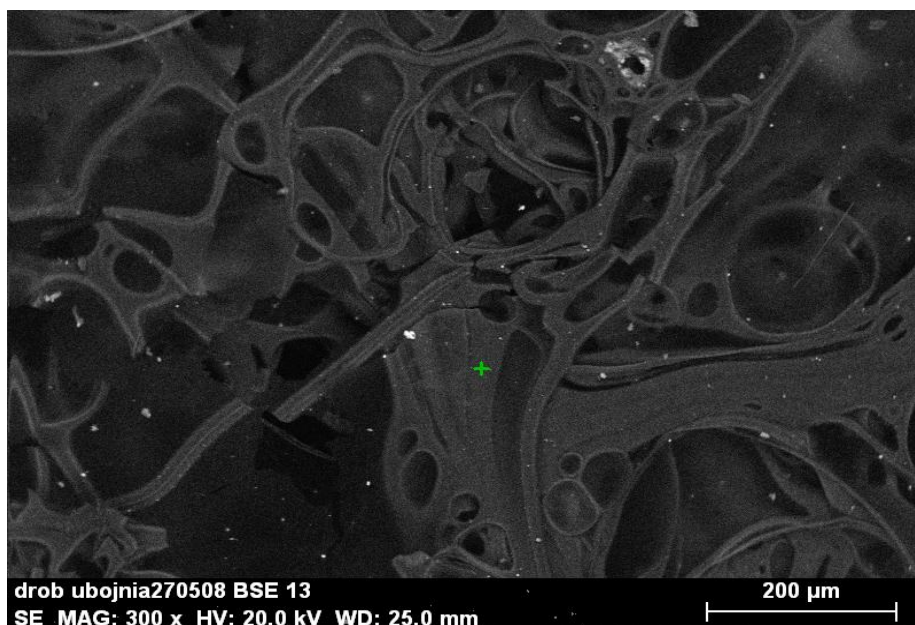
Ryc. 15 Schemat blokowy reaktora MOS służącego do oczyszczania gazów odlotowych

5.1. Analiza elementarna i mikroskopowa produktów karbonizacji w technologii MOS –MCS

Dokonując analizy elementarnej ustalamy zawartość podstawowych pierwiastków, które są podstawowymi składnikami substancji organicznych jak: wodór [H], tlen [O], azot [N], i siarka [S]. Praktycznie każda substancja organiczna zbudowana jest z wymienionych pierwiastków, inne występują w nieznacznych ilościach.



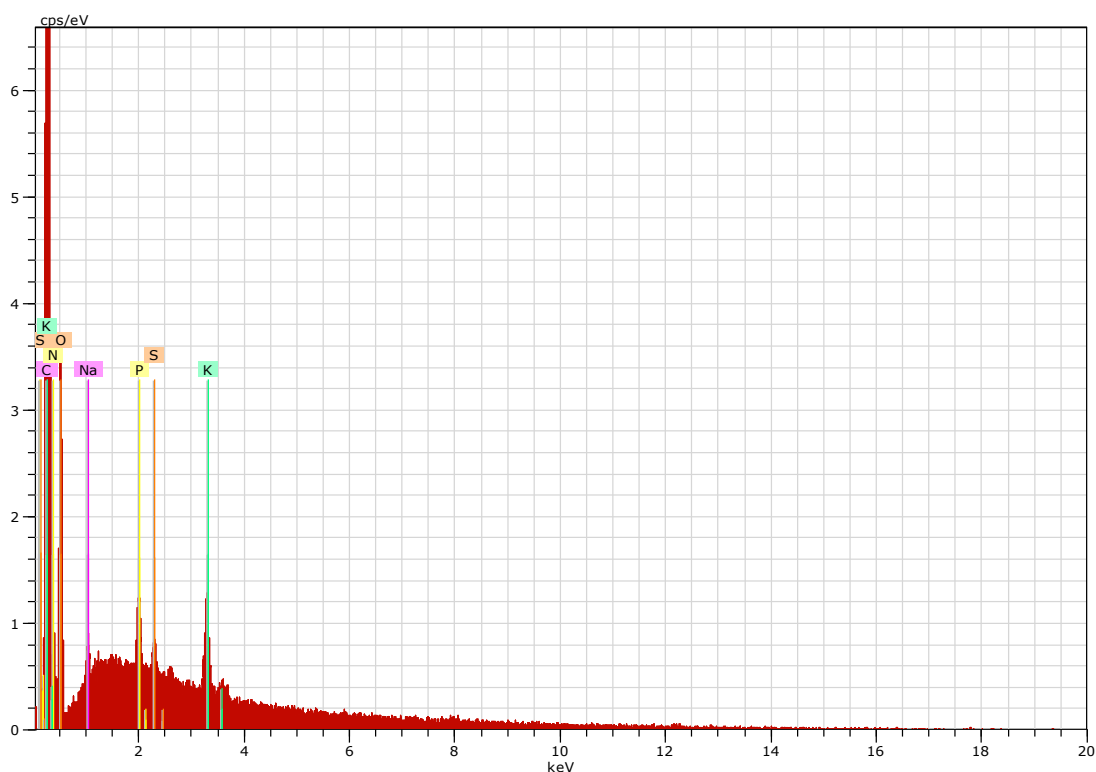
Ryc. 16 Karbonizat odpadów organicznych produkowanych przez ubojnię drobiu z widocznymi składnikami mineralno – organicznymi (tlenkami)



Ryc. 17 Wybrane i zaznaczone punkty dokonania analiz metodą EDX (13)

Otrzymany produkt karbonizacji poddano obróbce w laboratorium analitycznym, wykonując badanie mikroskopowe na SEM/EDX, ryc. 17.

Udziały poszczególnych pierwiastków chemicznych są różne w poszczególnych materiałach w zależności od stopnia ich uwęglenia, a zawartość 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.



Ryc. 18 Widmo EDX karbonizatu odpadów z ubojni drobiu (13)

Wyniki analizy elementarnej zestawione w przedstawionej tabeli dokumentują wyjątkowo dużą skuteczność niszczenia materiałów niebezpiecznych przy użyciu termiki mikrofalowej, jednak najistotniejszym wskaźnikiem jest całkowita obojętność dla biosfery pozostałości z procesów termicznej obróbki materiałów. W dniu dzisiejszym mogę stwierdzić jednoznacznie, że po dokonaniu szczegółowych badań laboratoryjnych dokonanych w Pracowni Analiz Instrumentalnych Uniwersytetu Mikołaja Kopernika pod kierunkiem prof. Stanisława Biniaka powstające produkty odpadowe nie stanowią żadnego zagrożenia dla organizmów żywych

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	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 O Ł E M		100,00	100,00	

Przedstawione w powyższej tabeli przedstawiono w wielkościach procentowych atomowych i masowych, dokonując przeliczenia na typowe jednostki w odniesieni do 1mg mogą powiedzieć, że zawartość i technologia termiczno – mikrofalowego niszczenia materiałów niebezpiecznych pozwala na otrzymanie nie identyfikowalnej, sterylnej pod względem mikrobiologicznym pozostałości.

Tab. 6 Tabelaryczne zestawienie wyników analiz elementarnych produktów poddanych termiczno – mikrofalowej obróbce

Rodzaj materiału badanego	Analiza Elementarna					
	N %	C %	H %	Popiół %	Suma CHN + popiół %	Pozostałe Pierwiastki %
Eternit – metoda produkcji pionowa	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

Reakcja postępuje tak długo, gdy ze złożonych związków organicznych będących substancjami stałymi powstają lekkie związki organiczne w znacznej większości przyjmujące formę gazową. Gazy reakcyjne opuszczając instalację przez system oczyszczania są odprowadzane do atmosfery. Nie rozłożone i zredukowane (zwęglone) substancje organiczne pozostają jako karbonizat, który po zakończeniu procesu termicznego podlega rozdrobieniu na sypką jednorodną pozostałość przenoszoną jest pneumatycznie do pojemników.

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

Wymienione powyżej zagrożenia występują przy stosowaniu konwencjonalnych metod spalania odpadów są skutecznie wyeliminowane w przypadku stosowania innowacyjnej 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”).

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.

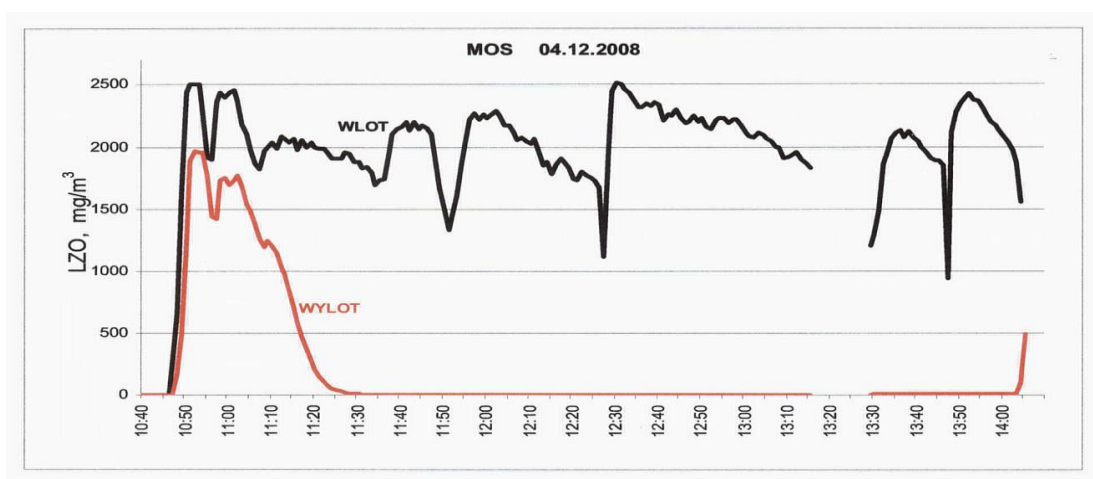
Badania prowadzono w oparciu o aparaturę;

- 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.

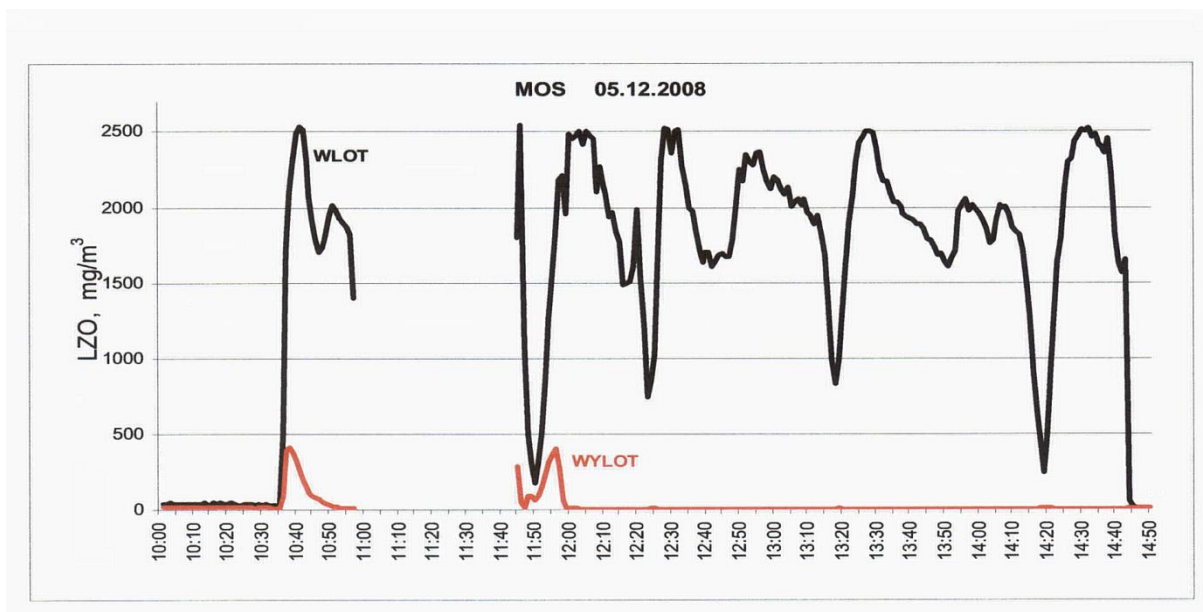
Metodyka badań stosowanych w analizatorze

- 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 lub tlenku azotu, nie szacowane za pomocą stałego współczynnika. Pomiary przesyłane przy pomocy złącza RS do rejestratora i wyświetlane na ekranie ciekłokrystalicznym.
- analizatorów AWE-PW firmy LAT do pomiaru stężeń lotnych związków organicznych wyrażanych jako całkowity gazowy węgiel organiczny (pomiarów dokonywano przed i za reaktorem 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.

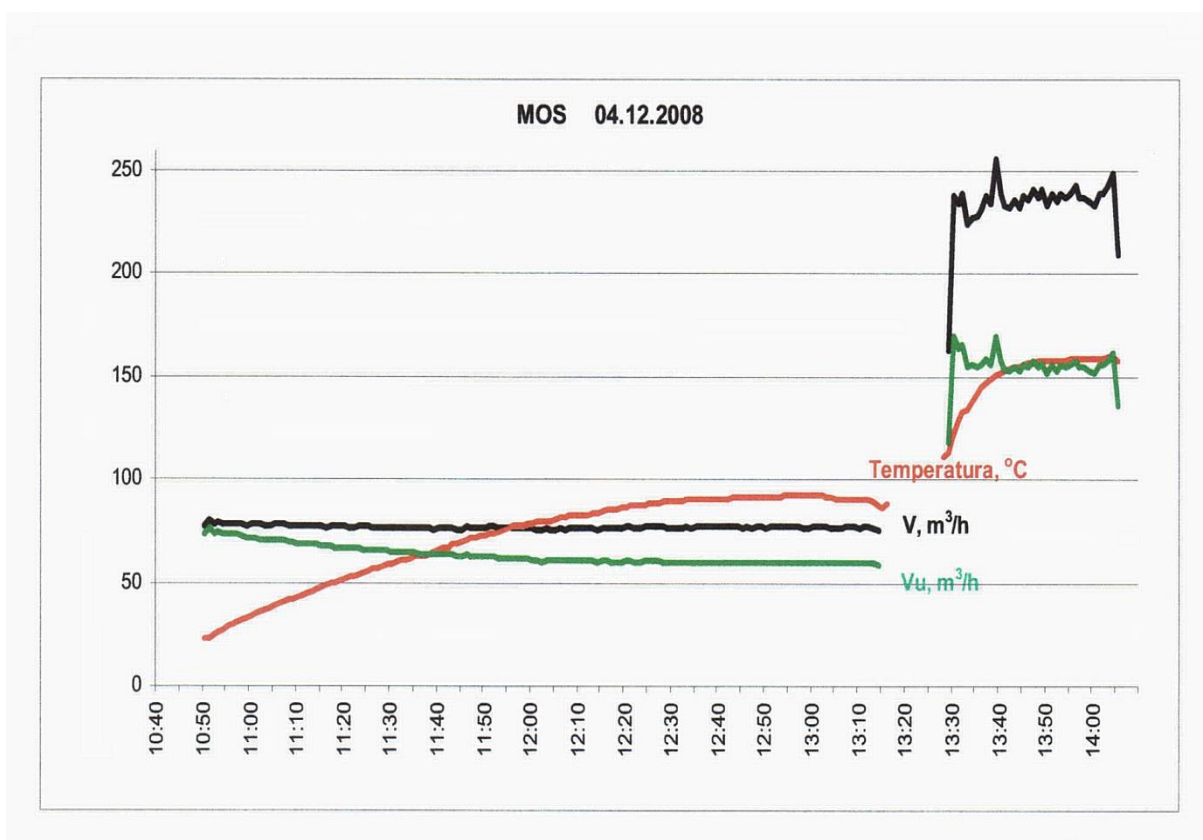
Zastosowane metody pomiarowe są metodami referencyjnymi w świetle Rozp. Min. Środowiska z dn. 23.grudnia 2004 r.i PN-EN 12619 oraz PN-EN 13526.



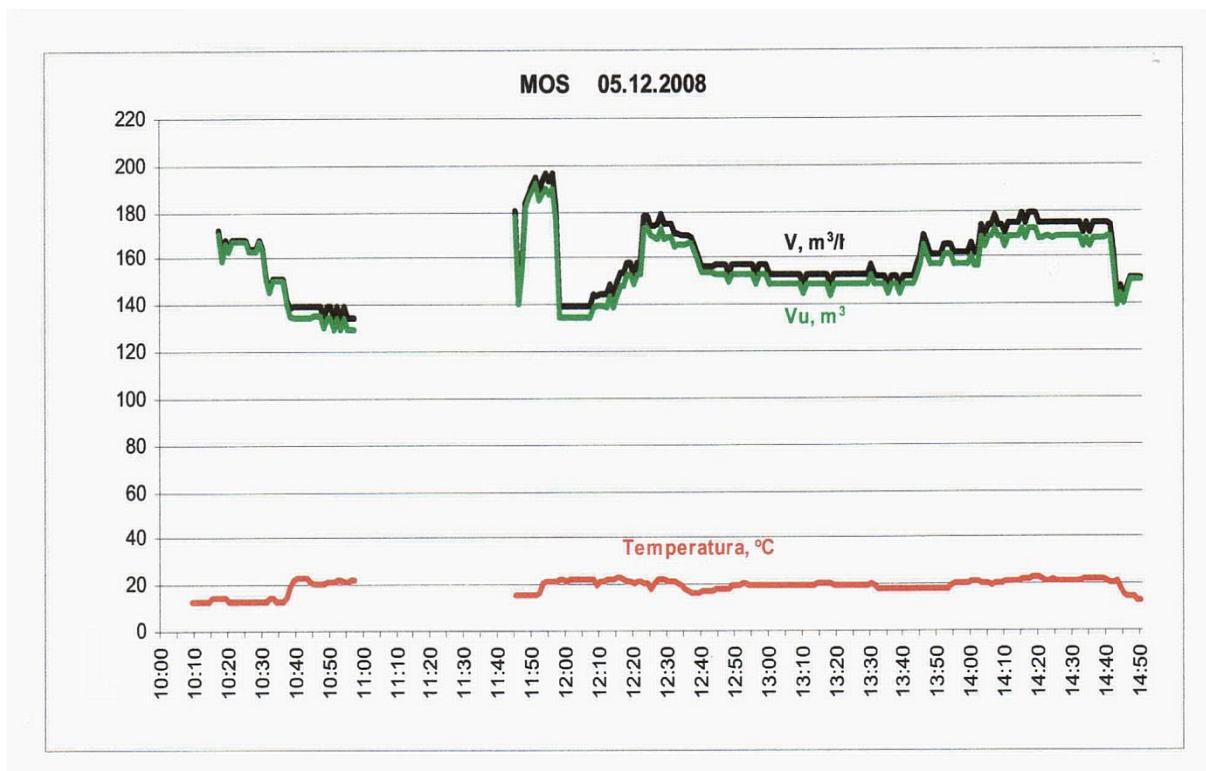
Ryc. 19 Stężenie lotnych związków organicznych w kanale wlotowym i wylotowy z instalacji MOS podczas karbonizacji opon w dniu 04.12.2008 r [11]



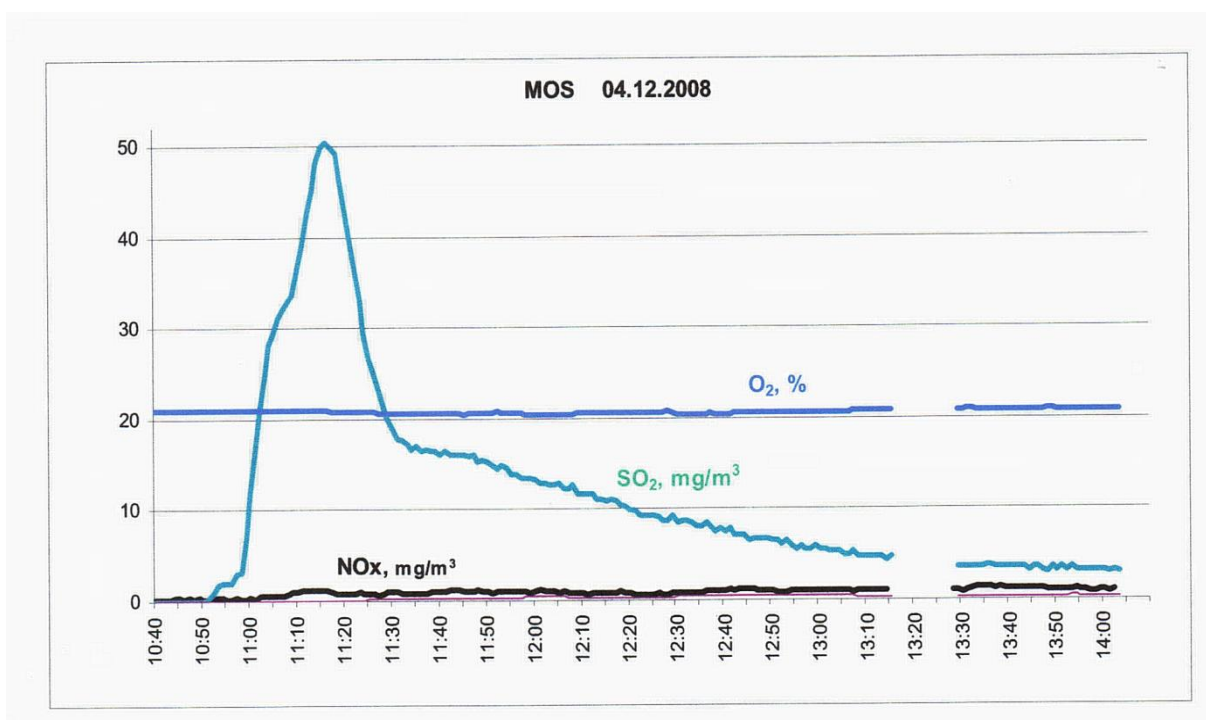
Ryc. 20 Stężenia lotnych związków organicznych w kanale wlotowym i wylotowym z instalacji reaktora MOS przeprowadzonych w dniu 05.12.2008 r.[11]



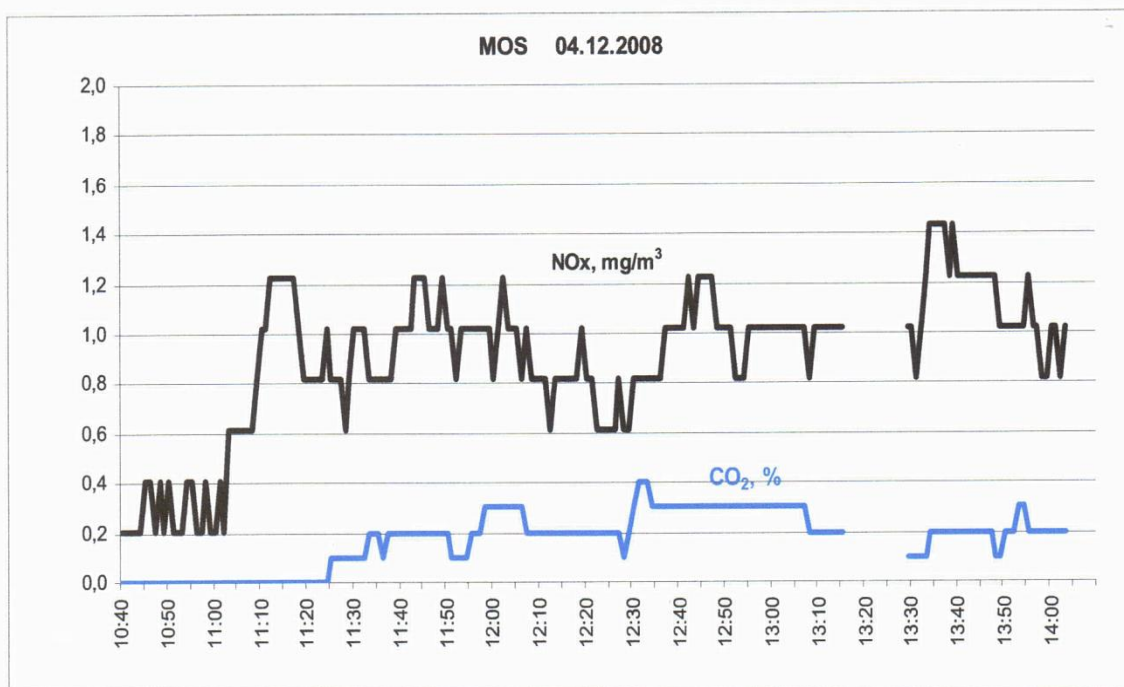
Ryc. 21 Pomiaru stężenia gazów w odcinku pomiarowym w godz. $10^{50} - 13^{15}$ przed uruchomieniem reaktora MOS, i w godz. $13^{29} - 14^{04}$ dokonane w kanale odlotowym poza instalacją reaktora MOS dokonane w dniu 04.12.2009 r.[11]



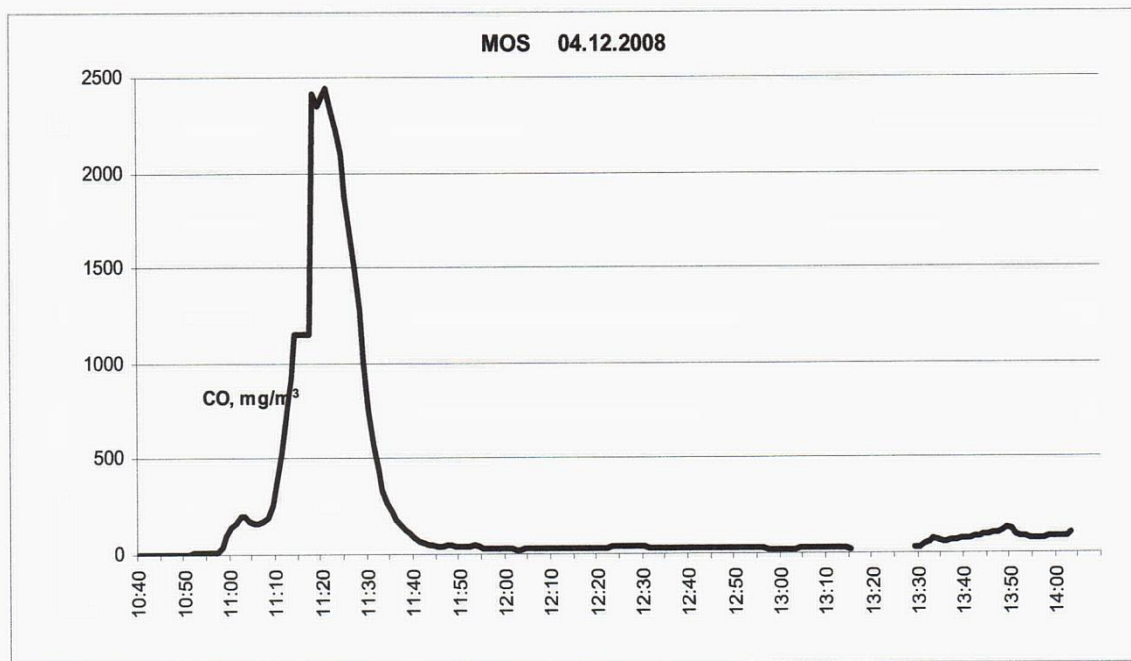
Ryc. 22 Parametry stężenia gazów odlotowych w odcinku pomiarowym podczas karbonizacji opon przeprowadzonych w dniu 05.12.2008 r. [11]



Ryc. 23 Przebieg zmienności O₂, NO_x oraz SO₂ podczas karbonizacji opon pomiarów w kanale odlotowym poza instalacją reaktora MOS przeprowadzonych w dniu 04.12.2008 r.[11]



Ryc. 24 Przebieg zmienności NO_x i CO_2 podczas karbonizacji opon poza instalacją reaktora MOS przeprowadzonych w dniu 04.12.2008 r.[11]



Ryc. 25 Przebieg zmienności zawartości CO w czasie badań w kanale odlotowym poza reaktorem MOS podczas karbonizacji opon w dniu 04.12.2008 r.[11]

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 w zakresie do wybranych parametrów w zestawieniu wykresowym.

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 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:

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

$I_{ppm\ NO} = 2,05\ \text{mg/m}^3\ \text{NO}_2$ w warunkach umownych (273°K, i 1013 hPa),

$I_{ppm\ SO_2} = 2,926\ \text{mg/m}^3\ \text{SO}_2$ w warunkach umownych (273°K, i 1013 hPa),

Cykl w zależności od masy i składu odpadów trwa od 50 - 90 minut. Dobowa wydajność instalacji wynosi ok. 700 kg przy założeniu 16 godzinowego (dwuzmianowego) czasu pracy.

Natężenia promieniowania mikrofalowego na zewnątrz urządzenia monitorują systemy zabezpieczające. Próg działania systemów alarmowych wyłączających zasilanie magnetronów ustawiony na poziomie znacznie poniżej natężenia szkodliwego dla zdrowia.

Instalacja nie potrzebuje zasilania paliwami pomocniczymi jak w przypadku spalarni. Nie wymaga zasilania gazem ziemnym ani olejami opałowymi.

Powstałe produkty rozkładu (karbonizat) o temperaturze około 2000C potrzebują około 10 minut na obniżenie temperatury poniżej 1000C aby zostać rozdrobnione. Proces schładzania następuje bez użycia mediów chłodzących. Proces jest procesem bezpromieniowym w którym nie ma potrzeby odbioru dużych ilości ciepła, co znacznie obniża to koszty inwestycyjne i eksploatacyjne urządzenia.

Zaletą reaktorów mikrofalowych jest możliwość ich natychmiastowego wyłączenia w przypadku awarii zasilania lub niesprawności systemu. W tym przypadku materiał niszczoney pozostaje w komorze reaktora w atmosferze azotu do czasu usunięcia awarii, po czym może nastąpić włączenie urządzenia i dokończenie procesu (nawet po kilku dniach).

6. Procesy karbonizacji odpadów organicznych ropopochodnych w technologii HR

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 przypadku za przykład może posłużyć dawny zakład impregnacji

podkładów kolejowych. Badania gruntu przeprowadzone pod kierunkiem prof. Zygmunta Babińskiego wskazują jednoznacznie na możliwość wystąpienia katastrofy ekologicznej, w przypadku gdy zgromadzone węglowodory aromatyczne i inne związki organiczne przedstawione w załączonych tabelach wraz z wodami podziemnymi znajdą swoje ujście w rzece Wiśle.

**Tab. 7 Zawartość zanieczyszczeń organicznych w próbach gruntu(strefa 0 – 2m p.p.t.)
wartości podawane w mg/kg.s.m.[5]**

Lp	Oznaczenie otworu	1	5	6	7	12	13	14	15	1*
	Głębokość pobrania (m)	1,5	1,7	2,0	0,8	1,0	1,2	2,0	1,3	
1	Substancje ropopochodne	3,2	7572,6	12162,0	32,651	8164,0	7450,5	8546,8	18,8	3000
2	Pirydyna	n.w.	2,97	1,81	0,33	1,10	2,28	0,66	n.w.	30
3	Ekstrakt eterowy	202,0	1609,92	5065,06	411,77	15321,13	16779,64	13497,20	135,13	
4	Naftalen	n.w.	n.w.	1177,49	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	50
5	Fenantren	n.w.	1353,12	237,28	n.w.	1464,62	119,06	1172,02	0,405	50
6	Antracen	n.w.	782,40	1732,07	n.w.	875,56	577,90	656,64	0,788	50
7	Fluoranten	n.w.	551,04	467,06	n.w.	1058,70	107,93	894,24	2,204	50
8	Benzo(a)antracen	0,020	34,08	79,65	0,348	136,31	25,17	92,28	0,705	50
9	Chryzen	0,021	7,01	43,52	n.w.	78,35	10,07	73,70	0,611	50
10	Benzo(a)fluoranten	0,021	8,544	22,46	0,052	37,85	5,58	41,39	0,530	50
11	Benzo(k)fluoranten	0,014	6,77	18,25	0,040	26,62	4,11	30,76	0,376	50
12	Benzo(k)piren	0,023	10,66	32,76	0,070	45,69	7,07	57,63	0,631	50
13	Benzo(phi)perylene	n.w.	1,15	3,79	0,045	2,74	1,21	5,01	0,046	50
14	Suma WWA	0,099	2754,77	3814,33	0,556	3726,44	857,79	3023,65	6,297	250

4 -14 – Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)

1* wartość dopuszczalna do obszaru C, w strefie głębokościowej 0-2 m, i $k > 4 \cdot 10^{-4}$ m/s (wg PIOŚ)

Pogrubiono przekroczone zawartości wskaźników, n.w. – nie wykryto

Według: Wyniki... 2001)

Wody gruntowe w rejonie Nasycalni Drewna wykazują znaczne skażenie głównie WWA. Wody na napływie (punkt przeładunku i wysychania podkładów), zanieczyszczone zostały przez infiltrację z wyżej nadległego skażonego gruntu. W tym rejonie zawartość sumy WWA wynosi około 260 ug/dm^2 , przy dopuszczalnym stężeniu WWA 40 ug/dm^3 . W wyniku infiltracji pozostałości oleju impregnacyjnego przez grunt, zawartość WWA wzrasta, uzyskując na odpływie z badanego obszaru stężenie około 2150 ug/dm^3 , co odpowiada przeszło 50-krotnemu przekroczeniu zawartości dopuszczalnej.

Najwyższe stężenie zanieczyszczeń występuje w strefie bezpośrednio nad zwierciadłem wody gruntowej, gdzie utworzył się kożuch z lżejszych od wody związków organicznych. Jego grubość była zmienna i wynosiła od niespełna kilku milimetrów do kilkudziesięciu centymetrów w okolicy nadziemnych zbiorników olejowych oraz punktu przeładunku i obsychania podkładów. Przyjmuje się, że wody gruntowe w rejonie ciągu technologicznego są silnie zanieczyszczone WWA i trudno jest określić zasięg skażenia poza terenem zakładu.

Badania gruntu wykonane na terenie dawnej Nasycalni Drewna P.P.H.U. w Solcu Kujawskim wskazały na występowanie bardzo silnych zanieczyszczeń gruntu niebezpiecznymi substancjami z grupy WWA (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne). Skalę zanieczyszczeń ilustrują poniższe dane zestawione w tabelach.

Tab. 8 Zawartość zanieczyszczeń organicznych w próbach gruntu(strefa > 2m p.p.t.) wartości podawane w mg/kgs.m. .[5]

Lp	Oznaczenie otworu	2	3	4	8	9	10	11	1*
	Głębokość pobrania (m)	3,5	2,2	2,4	3,1	2,3	3,3	3,5	
1	Substancje ropopochodne	24278,4	8568,0	3,1	8984,2	7581,4	n.w.	6845,5	1000
2	Pirydyna	2,57	0,67	n.w.	20,05	0,93	0,10	0,34	1,0
3	Ekstrakt eterowy	202,00	1609,92	236,32	6153,31	8257,20	425,55	9655,36	
4	Naftalen	n.w.	n.w.	n.w.	243,02	n.w.	n.w.	197,16	10
5	Fenantren	414,82	184,80	n.w.	1148,44	622,34	n.w.	1563,29	10
6	Antracen	2454,56	n.w.	n.w.	311,74	605,70	n.w.	4081,42	10
7	Fluoranten	572,58	593,12	n.w.	155,40	344,86	n.w.	437,14	10
8	Benzo(a)antracen	87,33	86,90	0,029	73,28	65,77	0,034	38,12	10
9	Chryzen	71,46	32,56	0,036	50,34	84,78	0,054	12,34	10
10	Benzo(a)fluoranten	27,39	16,72	0,022	20,53	19,64	0,050	9,79	5
11	Benzo(k)fluoranten	20,18	13,20	0,017	16,15	14,39	0,036	7,63	5
12	Benzo(a)piren	35,73	21,56	0,024	28,24	25,63	0,032	13,70	5
13	Benzo(phi)perylen	8,58	2,33	n.w.	5,13	4,91	n.w.	1,14	5
14	Suma WWA	692,62	951,19	0,128	2352,27	1788,01	0,206	6361,74	20

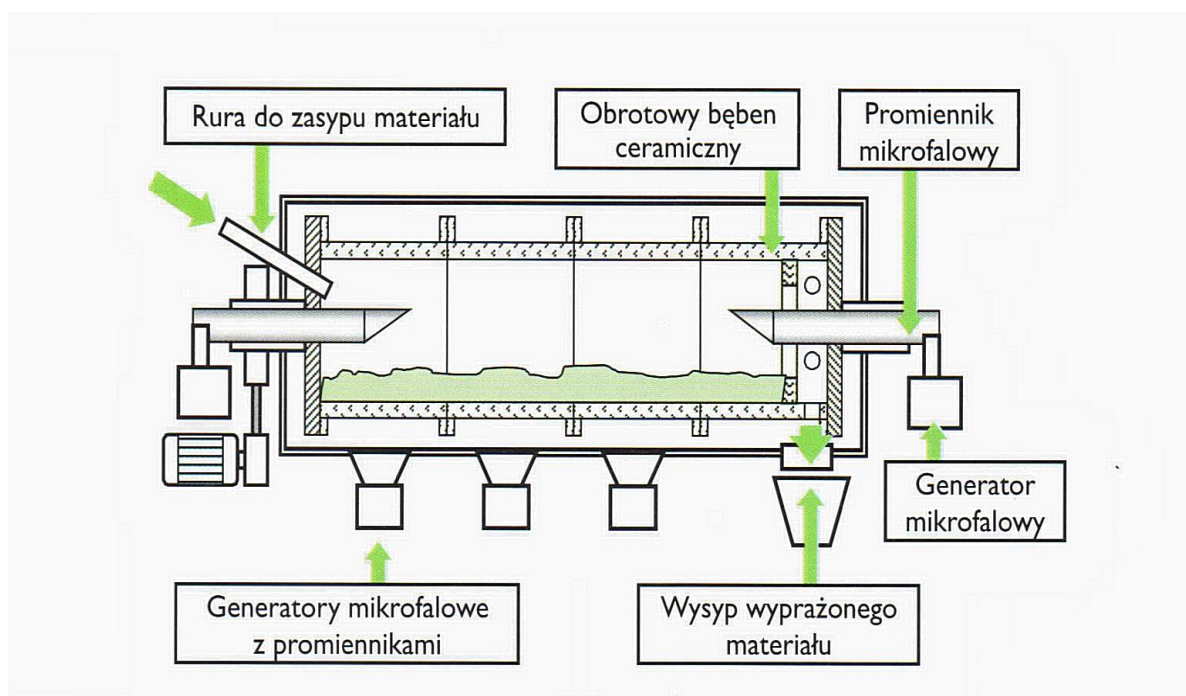
4 -14 – Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)

1* wartość dopuszczalna do obszaru C, w strefie głębokościowej 2-15 m, i $k > 4 \cdot 10^{-4}$ m/s (wg PIOŚ)

Pogrubiono przekroczone zawartości wskaźników, n.w. – nie wykryto

Według: Wyniki ..., 2001

W tym celu została opracowana i wdrożona instalację służącą do skutecznego oczyszczania ceramiki i gleby z zanieczyszczeń organicznych. Proces przebiega i polega na prowadzeniu redukcji i termicznej obróbki materiałów przy udziale tlenu. Przedstawiony poniżej schemat pokazuje sposób prowadzenia oczyszczenia skażonych produktów organicznych.

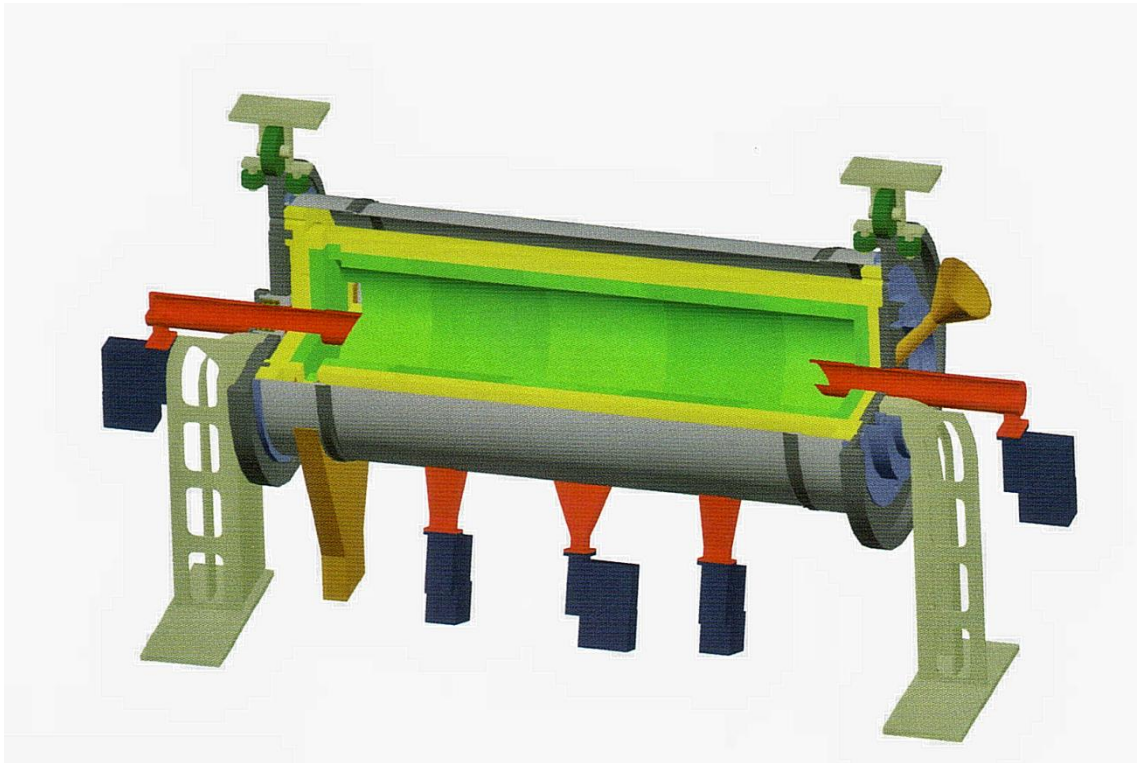


Ryc. 26 Schemat reaktora HR do oczyszczania skażonych produktów organicznych[6]

Materiały skażone po przejściu przez zasypową gardziel reaktora, ulegają procesowi redukcji zanieczyszczeń przy użyciu termiki mikrofalowej w wolno obracającym się walcu. Proces odbywa się przy właściwie dobranej dostawie tlenu, stanowiąc 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 (spaleniu). Szybkość i skuteczność zachodzących procesów utleniania zależą od ilości dostarczanego tlenu, temperatury i rodzaju zanieczyszczeń.

Przeprowadzone badania wykazują jednoznacznie, że w przypadku zanieczyszczeń ropopochodnych, przy temperaturze do 800°C proces utleniania zachodzi bardzo szybko przy dostarczeniu do komory walca dostatecznej ilości tlenu.

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 kontaktu ze szkodliwymi substancjami jest przyczyną raka.

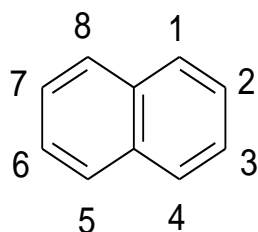


Ryc. 27 Schemat technologiczny reaktora HR do oczyszczania skażonych produktów organicznych - ropopochodnych[6]

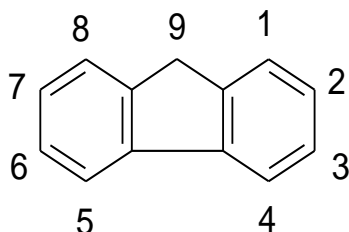
WWA powodują transformację komórek zdrowych w nowotworowe u ssaków a także oddziałują mutagenie na komórki bakterii, grzybów, owadów oraz wyizolowane komórki ssaków.

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

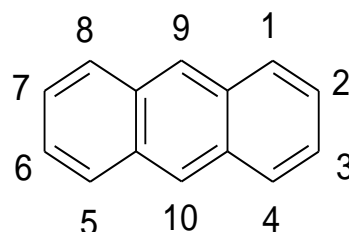
powodują one raka u zwierząt. Badania nad mechanizmem powstawania nowotworów wykazały, najsilniej kancerogennymi metabolitami WWA są pochodne epoksy-diolowe, których grupy epoksydowe występują w bliskim sąsiedztwie z obszarem Bay- region.



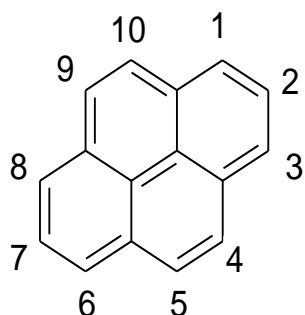
Naftalen



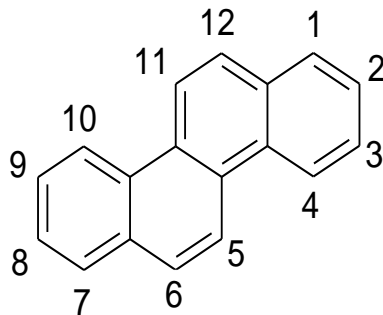
Fluoren



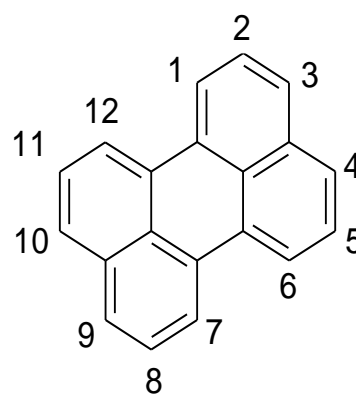
Antracen



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.**

Tab. 9 Wybrane właściwości fizyko-chemiczne WWA.

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

Niejednokrotnie zdarza się, że spalanie prowadzi do zateżenia 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,

w nadmiarze powietrza, mieszaniu i czasie przebywania, odpady zwykle ulegają całkowitemu spalaniu. Zawartość tlenu 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. Zaburzenia takie powodują pojawienie się w spalinach niekorzystnych produktów spalania, wśród których największy niepokój budzą wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, dioksyny i furany. Znaczne ilości WWA można usunąć gwarantując 3 sekundowy czas przebywania w komorze dopalania w temperaturze około 1200°C. W gazach po spaleniu 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 innowacyjnej technologii polegającej na zastosowaniu energii mikrofalowej do utylizacji zanieczyszczonego materiału poprzez podgrzanie do odpowiednio temperatury wynoszącej 1000 - 1100°C, stabilizowania temperatury z prowadzeniem procesu w warunkach ściśle 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”).

Najogólniej ujmując metoda mikrofalowego niszczenia odpadów polega na przekazywaniu energii poprzez fotony cząsteczkom substancji organicznych zawartych w odpadach, początkowym efektem jest wibracja doprowadzająca do rozpadu cząsteczek na mniejsze i o mniejszej masie molowej.

Reakcja postępując dalej doprowadza do rozpadu złożonych związków organicznych będących substancjami stałymi na lekkie związki organiczne w fazie gazowej. Gazy reakcyjne opuszczają instalacje poprzez system oczyszczania i są odprowadzane do atmosfery. Pozostałe, nie rozłożone, zredukowane (zwęglone) substancje organiczne pozostają jako tzw. karbonizat i po zakończeniu procesu termicznego następuje jego rozdrobnienie.

Cały cykl trwa od 50 - 90 minut w zależności od masy i składu odpadów, dobową wydajność instalacji wynosi od około 500 – 2.500 kg przy założeniu 16 godzinowego (dwuzmianowego) czasu pracy.

Natężenia promieniowania mikrofalowego na zewnątrz urządzenia kontrolowane jest przez systemy zabezpieczające. Próg działania systemów alarmowych wyłączających zasilanie magnetronów został ustawiony na poziomie znacznie poniżej natężenia szkodliwego dla zdrowia.

Wyraźnie należy podkreślić fakt, że instalacja nie potrzebuje zasilania paliwami pomocniczymi jak w przypadku spalarni. Nie wymaga zasilania ani gazem ziemnym ani olejami opałowymi.

Powstały w wyniku rozkładu produkt - karbonizat o temperaturze około 2000C potrzebuje około 10 minut na obniżenie temperatury poniżej 1000C aby zostać rozdrobniony. Proces schładzania następuje bez użycia jakichkolwiek mediów chłodzących. Proces bezpromieniowy oznacza, że nie ma potrzeby odbioru dużych ilości ciepła obniżając tym samym koszty inwestycyjne i eksploatacyjne instalacji technologicznej. Ponadto zaletą reaktorów mikrofalowych jest możliwość ich natychmiastowego wyłączenia w przypadku awarii zasilania lub systemu. Niszczony materiał pozostaje w komorze reaktora w atmosferze azotu do czasu usunięcia awarii, po czym może nastąpić włączenie urządzenia i dokończenie procesu.

Rozpatrując uciążliwość dla środowiska dla środowiska należy stwierdzić na podstawie badań, że instalacje mikrofalowe są nie podważalnym konkurentem dla palarni gdyż pozostałość po procesie termicznym zawiera znacznie mniej zanieczyszczeń.

Metale ciężkie pozostają w karbonizacie w formie nie utlenionej, a więc nie wymywanej przez wodę, a aromatyczne związki chloroorganiczne (w tym dioksyne) powstają w procesach mikrofalowego niszczenia odpadów w ilości śladowej. W zakresie skażenia mikrobiologicznego przeprowadzone badania wykazały całkowitą sterylność gazów opuszczających komorę reakcyjną instalacji. Zaletą 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. 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.

Bilans LZO dotyczy wprowadzania do powietrza zanieczyszczeń organicznych w sposób niezorganizowany oraz w sposób zorganizowany i niezorganizowany łącznie.

Tab. 10 Tabela czynników i formuł do sporządzania bilansu LZO

Standard emisyjny*	Rodzaj emisji	Sposób wyrażenia	Formuła
S2	Niezorganizowany	% masy LZO zużytych w roku, powiększony o masę LZO odzyskanych i ponownie użytych w procesie.	$100 \times \frac{Z - (H + D1 + O + W + R + G)}{Z + D2}$
S3	Niezorganizowany	% masy LZO zużytych w roku, powiększony o masę LZO odzyskanych, ponownie użytych w procesie i pomniejszonej o masę LZO sprzedanych jako produkt w szczelnym opakowaniu.	$100 \times \frac{Z - (H + D1 + O + W + R + G)}{Z + D2 - B}$
S4	Zorganizowany + niezorganizowany	Stosunek masy LZO do jednostki produktu lub surowca.	$100 \times \frac{Z - (H + D1 + O + W + R)}{P}$
S5	Zorganizowany + niezorganizowany	% masy LZO zużytych w roku, powiększony o masę LZO odzyskanych i ponownie użytych w procesie.	$100 \times \frac{Z - (H + D1 + O + W + R)}{Z + D2}$

Standardy S2, S3, S4, S5 dotyczą określonych branży i obowiązują przy ustalonym zużyciu LZO w ciągu roku.

Z - zużycie LZO.

H - masa LZO zawarta w produktach handlowych.

D1 - masa LZO odzyskana w celu ich wtórnego użycia, lecz nie w tej instalacji.

D2 - masa LZO odzyskanych, ponownie użytych w tej instalacji.

O - masa LZO zawarta w odpadach, np. w pozostałościach produktów.

W - masa LZO zawarta w ściekach.

R - masa LZO utraconych lub zatrzymanych w urządzeniach redukujących emisję LZO, nieuwzględnionych w O i W.

B - masa LZO zawartych w produktach sprzedanych lub przeznaczonych do sprzedaży, opakowanych w szczelne pojemniki.

G - oznacza masę LZO zawartych w gazach odlotowych wprowadzanych do powietrza w sposób zorganizowany.

P - wielkość produkcji (ilość, masa, powierzchnia lub objętość produktów, a w przypadku instalacji do wyłaczania tłuszczu zwierzęcego i instalacji do wyłaczania lub rafinowania oleju roślinnego - ilość przerabianego surowca).

Instalacje mikrofalowe wyposażone są w proste, ale skuteczne systemy oczyszczania gazów reakcyjnych z wykorzystaniem mikrofalowego oczyszczania gazów odlotowych. Ze względu na bardzo niskie stężenie pyłów i metali ciężkich w oczyszczanych gazach, ścieki są również wolne od tych substancji. W procesie powstaje ok. 20 L (0.02 m³) ścieku w ciągu godziny, czyli znacznie mniej niż podczas mokrego oczyszczania spalin ze spalania odpadów.

Przykładem skomplikowania procesów oczyszczania gazów odlotowych w procesach termicznej utylizacji odpadów jest przedstawiony opis oczyszczania w pkt.2.1. dotyczącym modernizacji i przebudowy zasilania w elektrowni ciepłej. Drugim przykładem jest przedstawiony graficznie w rozdz. 2.2.3. proces utylizacji opon samochodowych oraz prezentacja mikrofalowego oczyszczacza gazów odlotowych MOS. Procesy zanieczyszczenia atmosfery, szczególnie lotnych związków organicznych nabiera znaczenia szczególnie w świetle najnowszych zmian jakie niebawem zaczną powszechnie obowiązywać na terenie wszystkich krajów U.E.

Pamiętajmy, że uzyskany wynik musi być mniejszy lub równy wartości podanej w załączniku nr 8 do rozporządzenia w sprawie standardów emisyjnych w odniesieniu do konkretnego rodzaju działalności. Bilans LZO, w zależności od rodzaju standardu musimy sporządzić na podstawie formuł wskazanych w tabeli. Standardy S2, S3, S4, S5 dotyczą określonych branży i obowiązują przy ustalonym zużyciu LZO w ciągu roku.

7. Wnioski

Przedstawione procesy utylizacji materiałów i produktów pochodzenia organicznego i mineralnego w oparciu o najnowsze rozwiązania technologiczne procesów termicznej obróbki

utylicacji materiałów w tym materiałów niebezpiecznych skłaniają do wyciągnięcia wniosków, w których relacje natura człowiek muszą przebiegać inaczej niż dotychczas. Preferowane przez pewne grupy sposoby wykorzystania utylizacji materiałów z wykorzystaniem spalarni mogą mieć szanse powodzenia w stosunku do segregowanych odpadów pochodzenia komunalnego. Jednak nawet do tej wąskiej grupy odpadów wymagane jest wyposażenie w bardzo bogatą infrastrukturę do oczyszczania gazów odlotowych, które niekorzystnych warunkach schładzania staje się groźnym wytwórcą szczególnie niebezpiecznych dla organizmów żywych związków znanych pod nazwą dioksyn. Należy ze szczególną starannością kontrolować nie tylko procesy spalania czy pirolizy, równie ważnym są procesy schładzania gazów odlotowych. Wówczas to powstają dioksyny i furany jeżeli zlekceważone lub zaniechane zostaną procedury technologiczne.

1. Wykorzystując spalarnie odpadów w tym dostosowane małe i średnie elektrownie spalające odpady komunalne należy poważnie podejść do zastosowania mikrofalowych oczyszczaczy powietrza typu MOS. Powodem jest, że powszechnie stosowane urządzenia odpylające czym osiągną swoją pełną zdolność technologiczną – zostaną podgrzane gazami spalinowymi do odpowiedniej temperatury zostają w znacznej części zapchane zanieczyszczeniami i LZO. Co w świetle wchodzącej Dyrektywy dotyczącej LZO stanowi **POWAŻNY PROBLEM DLA SPALARNI**.
2. Stosowanie technologii mikrofalowej do utylizacji materiałów niebezpiecznych jest technologią stosowaną w uzasadnieniu nie tylko technologicznym lecz a może przede wszystkim przemawiają względy ekonomiczne i zasady zrównoważonego rozwoju.
3. Przedstawione dla porównania sposoby termicznej utylizacji przy wykorzystaniu spalarni i wykorzystaniu skoncentrowanego promieniowania mikrofalowego w procesach MTT, MCS i MOS oraz HR wykazują o ile mniej urządzeń trzeba nie tylko zbudować ale i obsługiwać do osiągnięcia porównywalnego efektu, bez dodatkowych obciążeń środowiskowych z zachowaniem zasad zrównoważonego rozwoju.
4. Stosunkowo prosta konstrukcja technologiczna i mobilność poszczególnych instalacji stosującej do niszczenia skoncentrowane pole mikrofalowe pokazuje zasadność korzystania z tych procesów technologicznych.
5. Działanie i zastosowanie skoncentrowanego pola mikrofalowego nie jest jeszcze w pełni zbadane i poznane, w tworzeniu innowacyjnych rozwiązań technologicznych nie doszliśmy do perfekcyjnych rozwiązań konstrukcyjno – technologicznych. Należy

zatem przypuszczać dalszy dynamiczny postęp w tworzeniu coraz efektywniejszych i wydajniejszych źródeł promieniowania mikrofalowego.

6. W oparciu o przeprowadzone badania i skutki działania instalacji w odniesieniu do istotnych zagrożeń jakimi są dioksyny i WWA należy stwierdzić, że mamy w swoim zasięgu instalacje zdolne niszczyć jedne z największych zagrożeń dla środowiska biotycznego i abiotycznego, czyniąc je obojętnymi.
7. Działanie promieniowania mikrofalowego na produkty znajdujące się w reaktorze stanowi atrakcyjną konwersję energii elektromagnetycznej w energię cieplną, która nie jest możliwa do uzyskania przy zastosowaniu innych rozwiązań.
8. Umiejętne wykorzystanie zdolności promieniowania mikrofalowego w jednoczesnym ogrzewaniu miejscowo-objętościowym materiału powoduje wielokrotne przyspieszenie procesów fizyko – chemicznych wpływając jednocześnie na właściwości obrabianych elementów.
9. Dalsza ścisła współpraca nauki i gospodarki może być dźwignią postępu gospodarczego stanowiącego o roli państwa na arenie międzynarodowej

7. Literatura

1. Poloterm Olsztyn – spalarnie technologiczne odpadów
2. KALFRISA S.A - hiszpański lider w projektowaniu i realizowaniu instalacji i technologii w zakresie odzysku ciepła, ogrzewania powietrza i gazów, spalania, redukcji lotnych związków organicznych (VOC) oraz grzejnictwie przemysłowym.
3. www.nowa-energia.com.pl termiczna-utyliczacja-czy-spalarnie-odpadów/
schemat_oczyszczania_spalin_z_kotlowni
4. R. Parosa, Mikrofałe w procesach utylizacji odpadów – materiały nie publikowane;
ATON HT -2008
5. Z. Babiński – Opracowanie monograficzne zanieczyszczenia WWA terenów po byłej Nasycalni podkładów Kolejowych w Solcu Kujawskim
6. Materiały badawcze do pracy magisterskiej i praca magisterska
7. Mikrofałe w technologii unieszkodliwiania – ATON HT S.A. – materiały nie publikowane i publikowane
8. 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.
9. Biuletyn Informacji Prawnej Ministerstwa Ochrony Środowiska
10. E. Reszke, Mineralizacja mikrofalowa – Analityka, nauka i praktyka; 4/2001
str. 22 – 25
10. 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.
11. Kuznetsov, D.V., Raev, V.A., Kuranov, G.L., Arapov, O.V., Kostikov, R.R. Russ. J. Org. Chem. 2005 (41) 1719
12. A. Grochowalski; Politechnika Krakowska - Program PCB – STOP; Nowoczesne metody termiczne unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych;
e-mail: agrochow@chemia.pk.edu.pl
13. A. Grochowalski; Politechnika Krakowska – Zagrożenia chemiczne związane z gospodarowaniem odpadami chemicznymi
14. 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

15. Unieszkodliwianie odpadów niebezpiecznych – materiały sympozjum ekologicznego –
Poznań 2008
16. J. Niewczas ; Sprawozdanie z badań instalacji technologicznej MOS MTT;
Wrocław 2008
17. Ustawa z dnia 27.04.2001 roku, Prawo ochrony środowiska, Dz.U. nr 62, Poz. 627,
18. POLSKA NORMA PN-Z-04030-7. Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości
pyłu. „ Pomiar stężenia i strumienia masy pyłu w gazach odlotowych metodą
grawimetryczną
19. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23.12.2004r. w sprawie wymagań w
zakresie prowadzenia pomiarów wielkości emisji, Dz.U. Nr. 283, Poz. 2842,
20. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20.12.2005r. w sprawie standardów
emisyjnych z instalacji, Dz.U. Nr 260, Poz. 2181,
21. 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.
22. 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