

WŁASNOŚCI POPIOŁÓW LOTNYCH POCHODZĄCYCH ZE SPALANIA ODPADÓW PRZEMYSŁOWYCH I MEDYCZNYCH I ICH WPŁYW NA ŚRODOWISKO

Tadeusz Czech¹, Andrzej Krupa¹, Anatol Jaworek¹,
Artur Marchewicz¹, Arkadiusz Tomasz Sobczyk¹

¹ Instytut Maszyn Przepływowych im. Roberta Szewalskiego Polskiej Akademii Nauk, ul. Fiszerza 14,
80-231 Gdańsk, e-mail: czech@imp.gda.pl

STRESZCZENIE

Celem pracy jest zbadanie potencjalnych zagrożeń dla środowiska jakie niesie ze sobą spalanie szczególnie niebezpiecznych odpadów przemysłowych oraz medycznych. Wśród wielu odpadów, które w sposób kontrolowany poddawane są spalaniu, specyficznymi odpadami są odpady medyczne i odpady elektroniczne, które wymagają odrębnego traktowania ze względu na ich skład chemiczny. W ostatnich latach obserwuje się duże zainteresowanie możliwością wykorzystania obróbki termicznej do procesu degradacji odpadów przemysłowych oraz medycznych. Jakkolwiek metody termicznej utylizacji odpadów specyficznych należą do metod bezpiecznych i przyjaznych dla środowiska a spalanie umożliwia zmniejszenie objętości składowanych odpadów, to pozostaje jednak problem składowania uzyskanych popiołów jak i problem usuwania powstających związków lotnych i popiołów lotnych które przyczyniają się do zanieczyszczenia atmosfery. Odrębnym problemem jest odzyskiwanie z popiołów dennych i lotnych deficytowych składników np. złota, miedzi czy też metali ciężkich i ziem rzadkich. Obecność tworzyw sztucznych pochodzących np. z opakowań powoduje, że w czasie spalania do atmosfery przedostają się opary chloru, dioksyn, furanów oraz związki metali ciężkich, dodawanych do spalanych materiałów w postaci barwników czy składników PCV. popiół denny po spalaniu odpadów medycznych zawiera głównie związki wapnia, chloru, krzemu i aluminium w postaci tlenków, soli, zaś popiół lotny charakteryzuje się dużą zawartością chloru i metali ciężkich.

Słowa kluczowe: odpady medyczne, odpady elektroniczne, spalanie, popioły lotne, metale ciężkie, zanieczyszczenie środowiska

PROPERTIES OF FLY ASH DERIVED FROM BURNING OF INDUSTRIAL AND MEDICAL WASTE AND THEIR IMPACT ON THE ENVIRONMENT

ABSTRACT

Specific, with respect to their treatment during incineration, are the medical and electronic solid wastes because of their chemical composition different from the municipal solid wastes. Although existing methods of thermal incineration of those specific wastes are safe and environmental-friendly, the problem of disposals of those fly ashes and recovery of deficit elements such as gold, copper, heavy metals or rare elements from them is still unsolved. Plastics, derived, for example, from packages, cause additional emission of chlorine compounds, dioxins, furans, or heavy metal compounds, which are added as colorants or PVC additives. Properties of fly ashes collected from dust removal devices installed in a medical waste incinerator, electronic waste incinerator, and after an installation for dangerous wastes utilization (HCB contaminated soil) in rotary drum furnace have been compared in this paper.

Keywords: hospital and electronic solid waste, fly ash, heavy metals, environmental pollution, bottom ash, battery waste

WPROWADZENIE

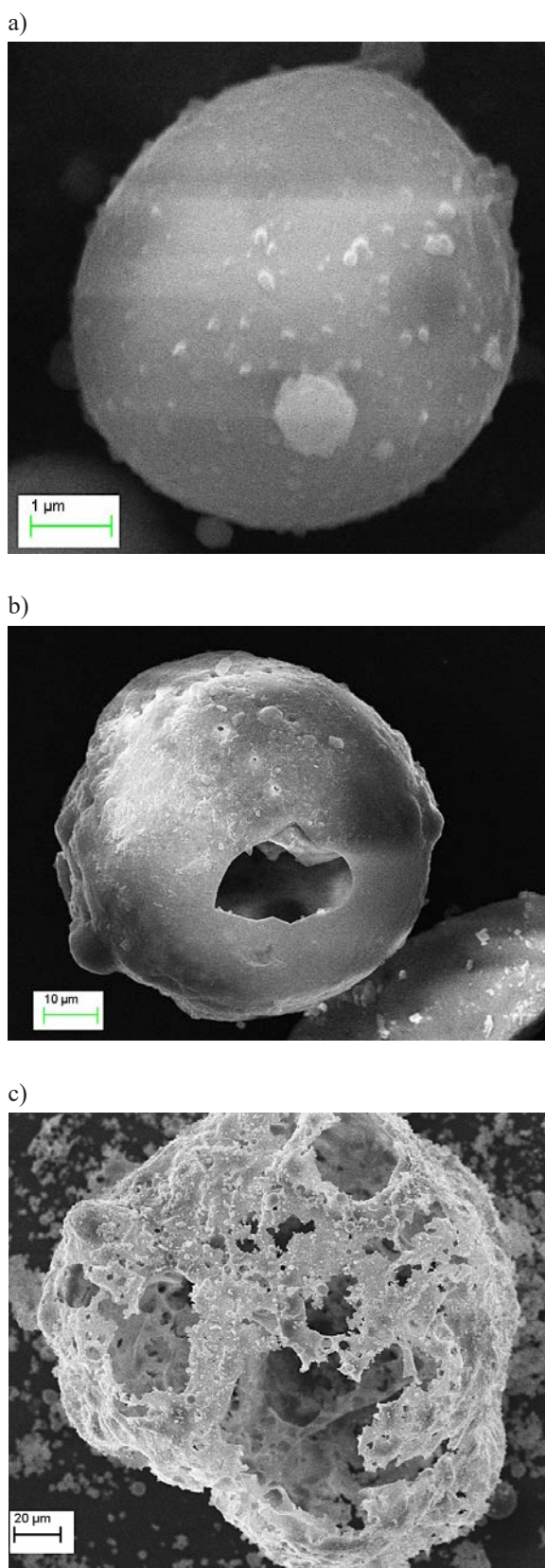
Najlepiej poznanymi i zbadanymi w literaturze cząstkami są cząstki zawarte popiołach

lotnych powstałych ze spalania węgla. Zdjęcia mikroskopowe pokazują cząstki przeważnie o kształcie kulistym – jednolite materiałowo lub w postaci powierzchni sferycznych – wewnątrz

puste (cenosfery) albo wypełnione mniejszymi cząstkami (plerosfery), o zróżnicowanych średnicach od kilkudziesięciu nanometrów do r kilkunastu mikrometrów. Spotyka się też cząstki owalne. Powierzchnie cząstek są przeważnie gładkie ale mogą być też pofałdowane. Niektóre z cząstek są porowate, przypominające formy puzzolano-we o formie szkieletowej (rys. 1). W składzie pierwiastkowym cząstek dominują tlenki krzemu, aluminium, sodu i magnezu z domieszką żelaza lub tytanu.

Natomiast cząstki popiołów lotnych powstałe przy spalaniu odpadów przemysłowych i medycznych są dotychczas mniej zbadane a ich wpływ na środowisko słabo rozpoznany. Skład chemiczny popiołów pochodzących ze spalarni różni się znacząco od składu popiołów po spalaniu czystego węgla lub biomasy. Związki metali alkalicznych oraz związki tzw. kwaśne (siarki, chloru) obecne w odpadach emitowane są do atmosfery w popiołach lotnych, podczas gdy metale (żelazo), krzem, lub wapń deponowane w popiele dennym. Jednym ze składników tych popiołów, odróżniających tego typu popioły w istotny sposób od popiołów z węgla kamiennego, są wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (PAH's). Jest to grupa znacząco toksycznych kancerogennych związków powstających w wyniku niekompletnego spalania. Powstają one przy niskich temperaturach spalania ($<800^{\circ}\text{C}$ i niedoborze tlenu (ang. *Oxygen Rate* $\text{OR}<1$) (Van Caneghem and Vandecasteele [2014]). Autorzy zidentyfikowali 16 różnego rodzaju związków typu PAH występujących w gazach odlotowych, popiołach lotnych i dennych powstałych podczas spalania odpadów typu RDF (ang. *Refuse Derived Fuel*). Wyniki badań Chen'a i in. [2013] wskazują, że koncentracja węglowodorów wielopierścieniowych w popiele lotnym jest około $1,8 \times 10^3$ razy większa niż w popiele dennym.

Produkcja stałych odpadów miejskich, w tym odpadów medycznych oraz elektronicznych znacząco wzrasta w ostatnim dziesięcioleciu. Szacuje się, że w ubiegłym wieku ilość odpadów stałych wynosiła około 1–2 kg na osobodzień (Forestier i Libourel [1998]). Obecnie ilość odpadów zwiększyła się prawie trzykrotnie krotnie [na podstawie bazy danych Eurostatu-2016]. Najwięcej odpadów w przeliczeniu na mieszkańca na rok jest wytwarzanych w w Dani, Niemczech, Luksemburgu czy i na Cyprze. Odpady szpitalne zawierają w swoim składzie szereg różnorodnych składników, od ostrych metalowych igieł iniek-



Rys. 1. Zdjęcia SEM typowych cząstek powstałych po spalaniu węgla kamiennego cząstka kulista (a), cenosfera (b), cząstka szkieletowo-puzzolanova (c)
Fig. 1. SEM images of typical particles of fly ash after coal combustion: spherical particle (a), cenosphere (b), puzzolane-skeleton particle (c)

cyjnych, poprzez ampułki szklane, zainfekowane materiały opatrunkowe, przeterminowane związki chemiczne lub związki radioaktywne a także opakowania zarówno plastikowe jak i papierowe. Odpady te przed spalaniem powinny być posortowane w celu wydzielenia frakcji niepalnych, w tym głównie metalowych. Sytuacja ta stawia nowe wyzwania przed ośrodkami decyzyjnymi odnośnie zagospodarowania lub utylizacji tak dużej masy odpadów. Stosowane do tej pory metody usuwania odpadów poprzez składowanie w przygotowanych odpowiednich miejscach stają się nieefektywne ekonomicznie oraz zagrażają środowisku poprzez emisję odorów, pyłów a także powstające zanieczyszczone wody odciekowe (pomimo stosowanego systemu drenażu), które przenoszą metale ciężkie oraz związki alkaliczne do wód gruntowych. Mimo tych zagrożeń składowanie jest nadal dominującym sposobem unieszkodliwiania odpadów komunalnych. Alternatywą jest termiczne przetwarzanie odpadów stałych w piecach rusztowych, obrotowych lub statycznych, połączone z odzyskiwaniem energii oraz związków pierwiastków deficytowych (metali ziem rzadkich i pierwiastków z grup przejściowych).

W wyniku spalania odpadów stałych uzyskujemy prawie 90% redukcje objętościowej odpadów (masowo około 75%). Produktami ubocznymi są gazy odlotowe (CO , CO_2 , NO_x , SO_2 etc.), popioły denne, popioły lotne zatrzymane w instalacjach oczyszczania spalin oraz odpady ciekłe z komory skrubowania. Lotne związki organiczne, gazy kwaśne są również emitowane do atmosfery w procesie spalania odpadów. Otrzymane ciepło można wykorzystać do produkcji energii elektrycznej. Spalanie odpadów powoduje osadzanie się depozytów na wewnętrznych elementach kotła oraz instalacji odpylającej gazy odlotowe, co potwierdzają badania Ma et al. [2014]. Coraz częściej w pracach badawczych do degradacji odpadów wykorzystywana jest technologia zgazowania-pirolizy oraz metody plazmowe (Sosnowska i inni. [2015]).

W niniejszej pracy poddano analizie popioły zatrzymane w urządzeniach odpylających zainstalowanych w instalacjach utylizacji odpadów medycznych oraz przemysłowych. Celem pracy było zbadanie morfologii, określenie wielkości i składu pierwiastkowego popiołów (popiołów lotnych, dennych i depozytów), powstałych po spalaniu odpadów przemysłowych w aspekcie ich skutków oddziaływania na środowisko, w szcze-

gólności w procesie emisji oraz określenie możliwości zwiększenia skuteczności ich usuwania przy wykorzystaniu metod elektrostatycznych.

W procesie spalania powstaje żużel paleniskowy (ang. *bottom ash*) który po spaleniu odpadów jest wybierany z pieca i wywożony na wysypisko odpadów niebezpiecznych.

METODY BADAWCZE

Morfologia (kształt) cząstek popiołów została określona za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego SEM (EVO-40, firmy Zeiss). Skład pierwiastkowy próbek popiołów określano metodą rozpraszania wiązki elektronów (EDS), korzystając z mikroanalizatora Quantax 400 z detektorem SDD X-flash 5010, 10 mm², 125 eV firmy Bruker. Obszar analizy wynosił około 25 μm². Analizę składu pierwiastkowego wykonywano w co najmniej 3 różnych miejscach przy powiększeniu ×10 000. Wykonano również zdjęcia SEM przy różnych powiększeniach aby ukazać ogólną strukturę pyłu oraz poznać morfologię cząstek submikronowych i nanocząstek zawartych w popiołach lotnych. Kształt cząstek określono zgodnie z obowiązującą metodą opisową określoną w Polskiej Normie PN-EN ISO 3252:2002.

W celu identyfikacji organicznych składników w próbkach zastosowano chromatografię gazową sprzężoną ze spektrometrią mas z przystawką Headspace (GC-MS-HS).

MATERIAŁ BADAWCZY

Próbki popiołów lotnych i dennych pobrane zostały z spalarni odpadów medycznych, spalarni odpadów przemysłowych oraz spalarni elementów elektronicznych (głównie baterii). Pobrane próbki popiołów o masie ~0,5 kg pobrano w temperaturze otoczenia i transportowano w hermetycznych pojemnikach w atmosferze powietrza.

Spalarnia odpadów medycznych posiada przepustowość około 25 ton odpadów rocznie. W stacjonarnym piecu przepychowym realizowany jest proces termicznego przekształcania odpadów w temperaturze powyżej 900°C. W bocznej ścianie komory umieszczone są dwa palniki (elektrody łukowe). Piec posiadał dwustopniowe doprowadzenie powietrza: powietrze pierwotne, wprowadzane bezpośrednio do pieca, oraz powietrze wtórne – dopalające. System

oczyszczania spalin składał się z mokrego systemu absorpcyjnego (skruberowanie roztworem CaOH) oraz filtru workowego. Instalacja nie miała systemu odzysku ciepła.

Odpady przemysłowe, pobrane do badań, poddawane były termicznej degradacji w piecach bębnowych. Analizie poddano popioły lotne zatrzymane na elektrodzie zbiorczej w elektrofiltrze zwilżanym typu plaster miodu. Otrzymane w wyniku spalania odpadów przemysłowych produkty charakteryzowały się dużą agresywnością.

Baterie jako materiały niebezpieczne nie powinny być składowane na wysypiskach miejskich lecz poddane utylizacji. Zawierają one bowiem, w zależności od typu baterii, pierwiastki ziem rzadkich, alkaliczne, lub metale z grupy przejściowej, np.: tlenek manganu, związki cynku, związki rtęci, wodorotlenek potasu. Niektóre z tych związków mogą być rozpuszczane w organicznych rozpuszczalnikach (dla baterii z elektrolitem ciekłym). Odpady elektroniczne (baterie i akumulatory komputerowe) po wstępnej obróbce polegającej na ich schłodzeniu w temperaturze ciekłego azotu a następnie rozkruszeniu w młynach walcowych podawano utylizacji przez spalanie w piecu bębnowym typu Izo-2. Analizie poddano popioły denne pozostałe po ich spalaniu.

WYNIKI BADAN

Analiza popiołów po spopielaniu odpadów medycznych

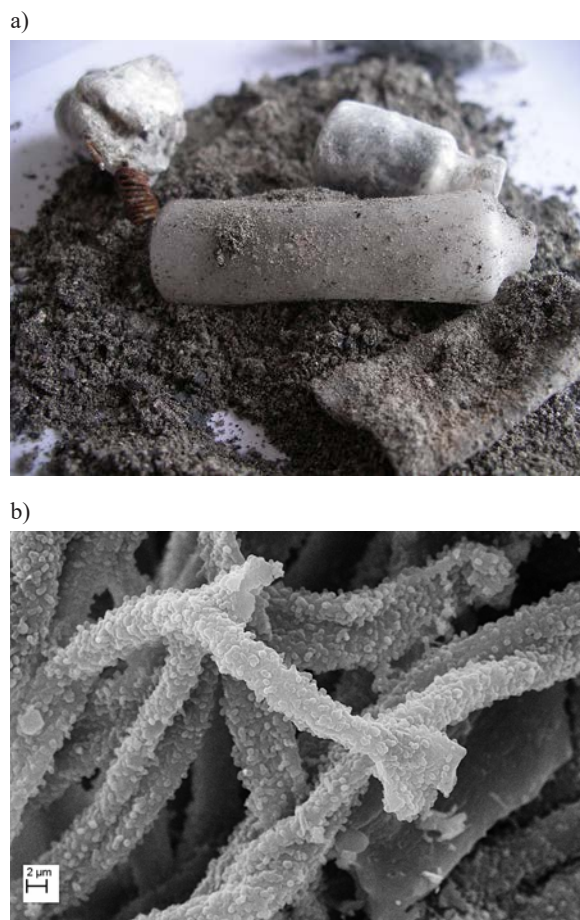
Popioły denne po spalaniu odpadów medycznych zawierają niedopalone elementy o znacznych rozmiarach, np. ampułki, zdeformowane strzykawki czy elementy metalowe (rys. 2). Przyczyną obecności tych elementów może być zarówno zbyt krótki czas spopielania jak i zbyt niska temperatura w piecu, wysoki stopień wilgotności popiołów, lub brak mieszania i zbyt niska zawartość tlenu w komorze spopielania. Obok niespalonych elementów w popiele występują cząstki globularne lub iglaste (o wymiarach od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów) jako aglomeraty składające się z cząstek pierwotnych o rozmiarach nanometrowych (rys. 3).

Głównymi pierwiastkowymi składnikami popiołu dennego są tlenki wapnia, aluminium, krzemu, żelaza, które stanowią prawie 80% atomowego składu pierwiastkowego. W cząstkach popiołu występują również związki sodu, magnezu fosfo-

ru, siarki i chloru oraz związki metali ciężkich: miedzi, chromu, cynku i rtęci (rys. 4). Koncentracja metali ciężkich takie jak Hg, Fe, Cu, jest na poziomie granicy wykrywalności metodą EDS, jednak koncentracja cynku jest znaczna. Źródłem metali ciężkich w odpadach medycznych są powłoki ochronne (farby i lakiery) zawierające te metale, natomiast za znaczną zawartość związków (tlenków) żelaza w popiołach dennych odpowiedzialne są drobne elementy metalowe (np. igły iniekcyjne).

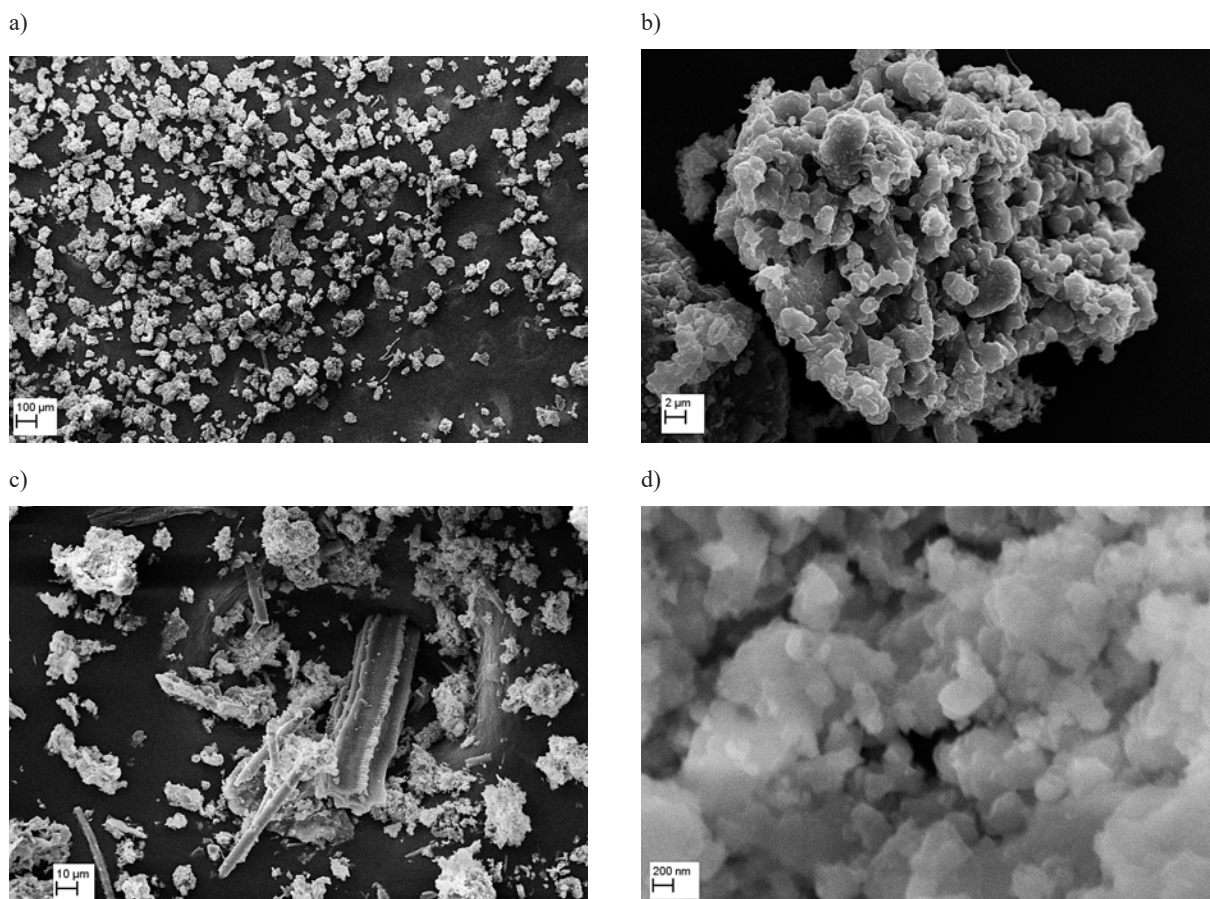
Instalacja spopielania odpadów medycznych wyposażona jest w filtr workowy, gdzie odpylane są najdrobniejsze cząstki nanometrowe. Przykładowe zdjęcie SEM popiołów z filtra workowego przedstawiono na rysunku 5.

Cząstki popiołu lotnego tworzą znacznie większe konglomeraty połączone dzięki ruchom Browna (ang. *Brownian coagulation*) i siłom elektrostatycznym, i utrzymywane siłami adhezji będącymi wypadkową sił van der Waalsa, elek-



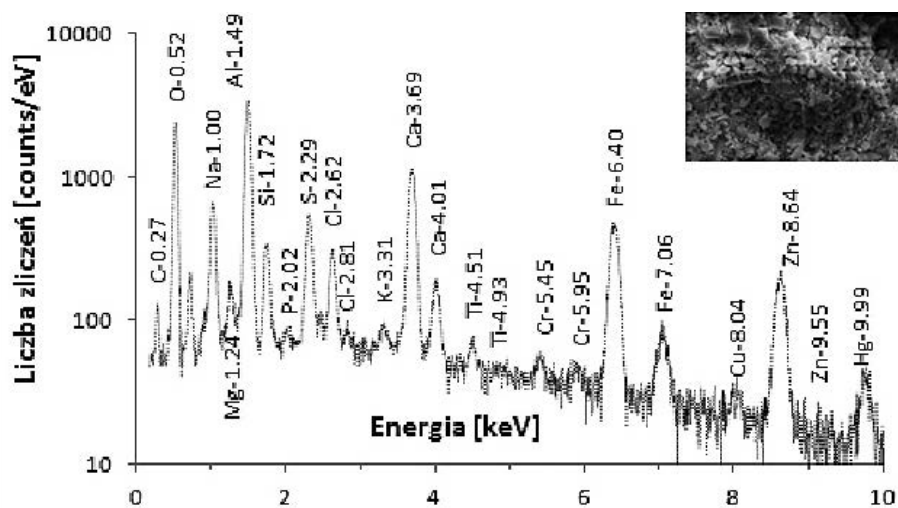
Rys. 2. Niedopalone elementy odpadów medycznych, powiększenie $\times 5000$ (b)

Fig. 2. Unburned components of incinerated medical waste, magnification $\times 5000$ (b)



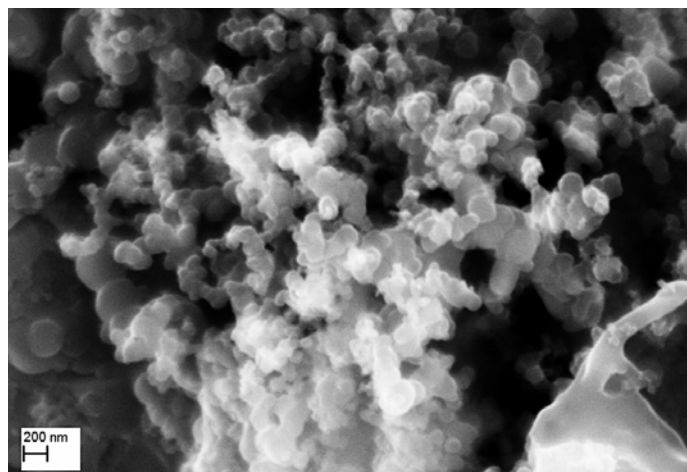
Rys. 3. Cząstki popiołu dennego powstałe po spopieleniu odpadów medycznych, powiększenie: $\times 100$ (a), $\times 5000$ (b), $\times 1000$ (c), $\times 50\,000$ (d)

Fig. 3. The particles of bottom ash resulting from the incineration of medical wastes; magnification: $\times 100$ (a), $\times 5000$ (b), $\times 1000$ (c), $\times 50\,000$ (d)



Rys. 4. Widmo EDS próbek popiołu dennego powstałego ze spalania odpadów medycznych (wstawka: zdjęcie SEM badanej próbki)

Fig. 4. EDS spectrum of a sample of bottom ash resulting from the incineration of medical waste (inset: SEM image of investigated sample)



Rys. 5. Cząstki popiołu lotnego po spopieleniu odpadów medycznych i zebrane w filtrze workowym; powiększenie $\times 50\,000$

Fig. 5. A bag fly ash particles formed after incineration of medical waste and collected in a bag filter; magnification $\times 50\,000$

trostatycznych oraz siłami napięcia powierzchniowego (ang. *Liquid bridge force*). Porównując składy pierwiastkowe popiołów dennych i lotnych (tab. 1) powstałych ze spalania odpadów medycznych można stwierdzić, że wapń, aluminium, żelazo i krzem (czyli pierwiastki o wysokiej temperaturze topnienia) osadzają się głównie w popiele dennym, zaś związki o niższej temperaturze wrzenia np. potas, sód, kondensują tworząc drobne cząstki zatrzymywane w popiele lotnym w filtrze workowym (rys. 5 i 6). Znacznie większa zawartość związków węgla w popiele lotnym może wynikać z obecności kondensatu par węglowodorów na cząstkach popiołu lotnego. Analiza chromatograficzna wykazała bowiem ich obecność w cząstkach popiołu lotnego (tabela 2). Obserwowany kształt cząsteczek popiołu (rys. 7), o kształcie zbliżonym do „cebuli” może wskazywać na obecność cząstek zawierających struktury fulerenów według Rajor et al. [2012].

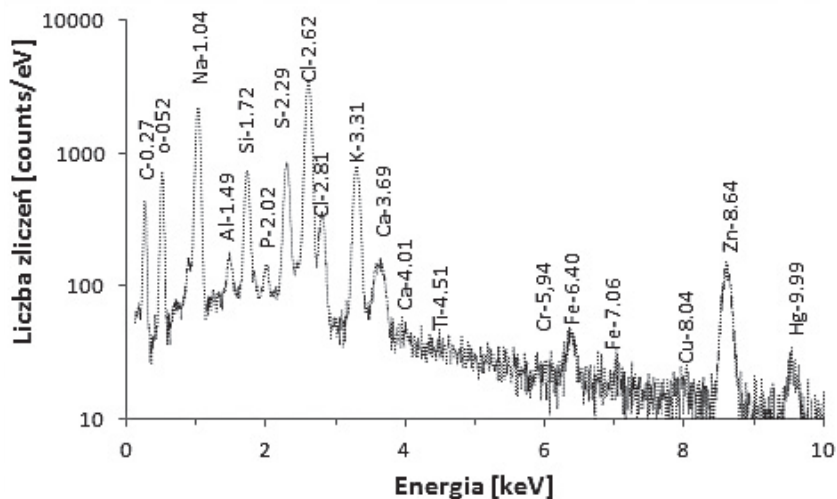
Analiza popiołów po spopielaniu odpadów elektronicznych

Struktura popiołów dennych (po usunięciu z pieca bębnowego) przedstawiona jest na rysunku 8. Są to struktury zwarte, globularne, o średnicy cząstek rzędu kilkudziesięciu lub nawet więcej mikrometrów na powierzchni których osadzone są drobne mikro- a nawet nanometrowe cząstki (rys. 9).

Analiza pierwiastkowa (rys. 10) wskazuje, że okruchy metalu pochodzące z obudów baterii pokryte są związkami kobaltu, niklu, manganu, miedzi, fosforu, magnezu i cynku pochodzącymi ze spalania elektrolitu (tabela 4). Obecne są również związki węglowodorowe (tabela 3). Wysoki poziom zawartości kobaltu w odpadach elektronicznych jest spowodowany jego obecnością w bateriach litowo-jonowych (m.in. typu Li-CoO₂). Lit ze względu na niską energię wzbudzenia (0.054eV) nie jest identyfikowany w sygnale EDS.

Tabela 1. Skład pierwiastkowy popiołu dennego oraz lotnego powstałego ze spalania odpadów medycznych
Table 1. Elemental composition of bottom ash and ash resulting from the incineration of medical waste

Rodzaj popiołu:	Popiół lotny	Popiół denny	Rodzaj popiołu:	Popiół lotny	Popiół denny
Pierwiastek	norm.%at.		Pierwiastek	norm.%at.	
Węgiel	39,47	5,4	Tytan	0,01	0,11
Tlen	24,86	57,5	Cynk	2,21	3,08
Wapń	0,34	57,5	Siarka	2,67	2,18
Chlor	12,76	1,04	Żelazo	0,23	3,94
Sód	11,99	1,21	Miedź	0,07	0,14
Krzem	2,06	1,29	Potas	2,52	0,18
Aluminium	0,42	16,9	Rtęć	0,01	0,06
Magnez	0,14	0,76	Chrom	0,01	0,12

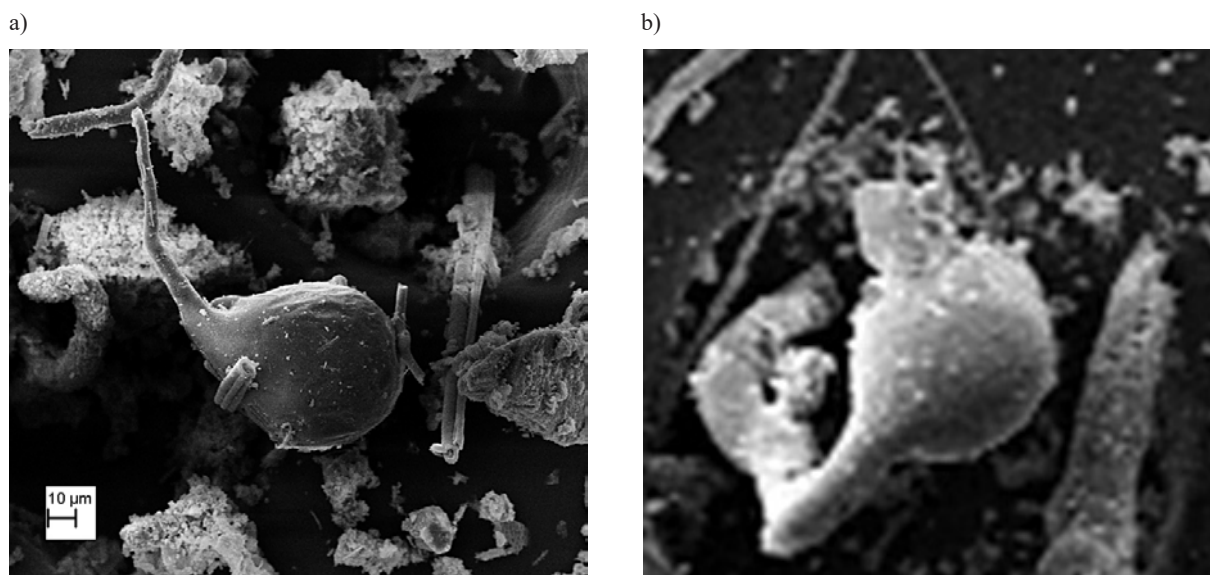


Rys. 6. Widmo EDX, próbek popiołu lotnego i zebranego w filtrze workowym powstałego ze spalania odpadów medycznych

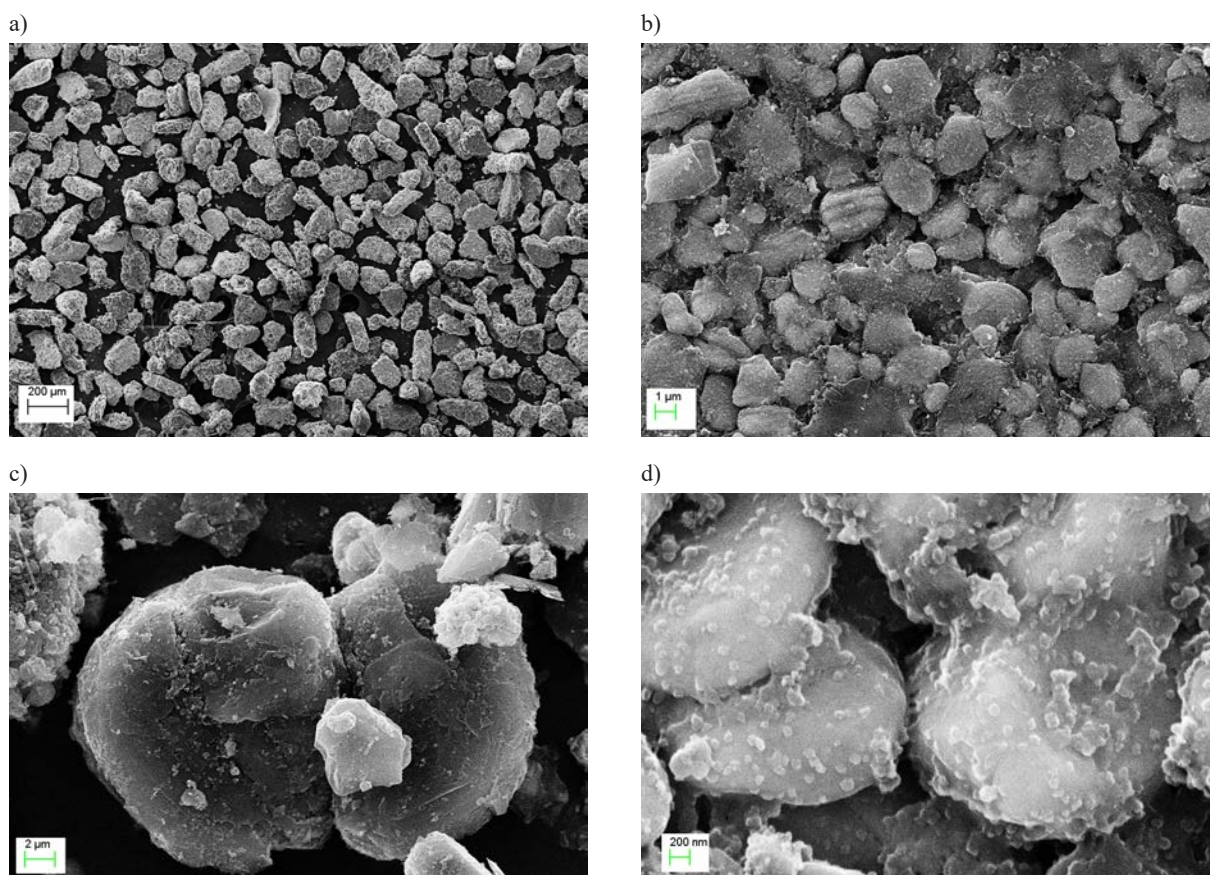
Fig. 6. EDS spectrum, of a sample of fly ash collected in a bag filter, resulting from the incineration of medical wastes

Tabela 2. Zawartość ilościowa węglowodorów w cząstkach popiołu lotnego po spalaniu odpadów medycznych
Table 2. The quantitative content of hydrocarbons in particles of fly ash after burning medical wastes

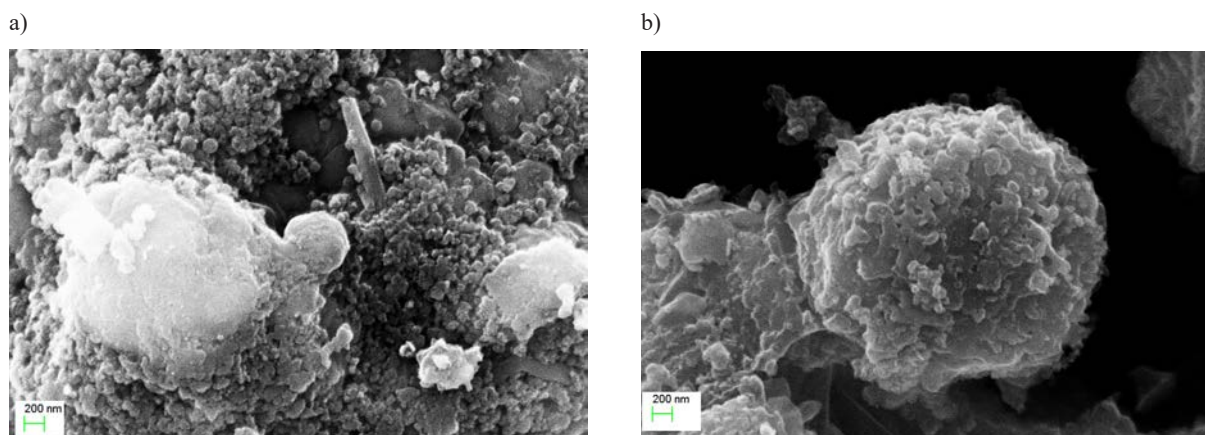
Lp.	Związek	[mg/kg]	Wzór chemiczny	Struktura cząsteczki
1	Acetone	<1	C_3H_6O	
2	Methylene chloride-chlorometan	<1	CH_2Cl_2	
3	Formic acid, 2-methylpropyl ester	<1	$C_5H_{10}O_2$	
4	2-Pentanone	<1	$C_5H_{10}O$	
5	Silanediol, dimethyl-	<1	$C_2H_8O_2Si_2$	
6	Decane	<1	$C_{10}H_{22}$	
7	Dodecane	<1	$C_{12}H_{26}$	
8	Hexadecane	<1	$C_{16}H_{34}$	



Rys. 7. Struktury fulereno-podobne typu „cebula” występujące w popiele lotnym po spalaniu odpadów medycznych
Fig. 7. Fullerene-like structures of the “onion” type found in fly ash after incineration of medical wastes



Rys. 8. Zdjęcia SEM popiołu dennego powstałego po spalaniu baterii
Fig. 8. SEM images of bottom ash formed after burning batteries



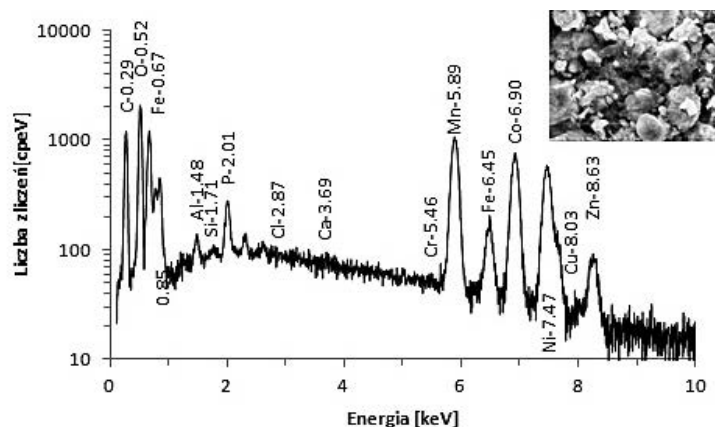
Rys. 9. Zdjęcia SEM nanometrowych cząstek popiołu dennego powstałego po spaleniu baterii, powiększenie: $\times 50\,000$

Fig. 9. SEM images of nanometres particles of bottom ash formed after burning batteries, magnification: $\times 50\,000$

Tabela 3. Zawartość ilościowa węglowodorów w cząstkach popiołu dennego po spaleniu odpadów elektronicznych

Table 3. Quantitative content of hydrocarbon particles in bottom ash after burning of electronic wastes

Lp.	Związek	[mg/kg]	Wzór chemiczny	Wzór strukturalny
1	Acetone	5	C_3H_6O	
2	Silanol, trimethyl-	1	$C_3H_{10}OSi$	
3	1-Butanol	<1	$C_4H_{10}O$	
4	Silanediol, dimethyl-	<1	$C_2H_8O_2Si$	
5	Methyl Isobutyl Ketone	<1	$C_6H_{12}O$	
6	Heptane, 4-methyl-	<1	C_8H_{18}	
7	Toluene	<1	C_7H_8	
8	2,4-Dimethyl-1-heptene	<1	C_9H_{18}	
9	Undecane, 4,7-dimethyl-	<1	$C_{13}H_{28}$	



Rys. 10. Widmo EDS, próbek popiołu dennego ze spalania odpadów elektronicznych.
(wstawka: zdjęcie SEM badanej próbki)

Fig. 10. EDS spectrum of samples of bottom ash resulting from the incineration of electronic wastes.
(inset: SEM image of investigated sample)

Tabela 4 Uśredniona zawartość procentowa pierwiastków (norm. %at.) w cząstkach popiołu dennego po spalaniu odpadów elektronicznych

Table 4. Averaged percentage content of elements (standard at.%) in particles of bottom ash after incineration of electronic wastes

Dominujące		Mniejszościowe	
Pierwiastek	norm.%at.	Pierwiastek	norm.%at.
wegiel	55,68	fosfor	0,57
tlen	30,85	chlor	0,03
kobalt	7,77	miedź	0,21
nikiel	3,1	cynk	0,02
mangan	1,52	chrom	0,01
		żelazo	0,09

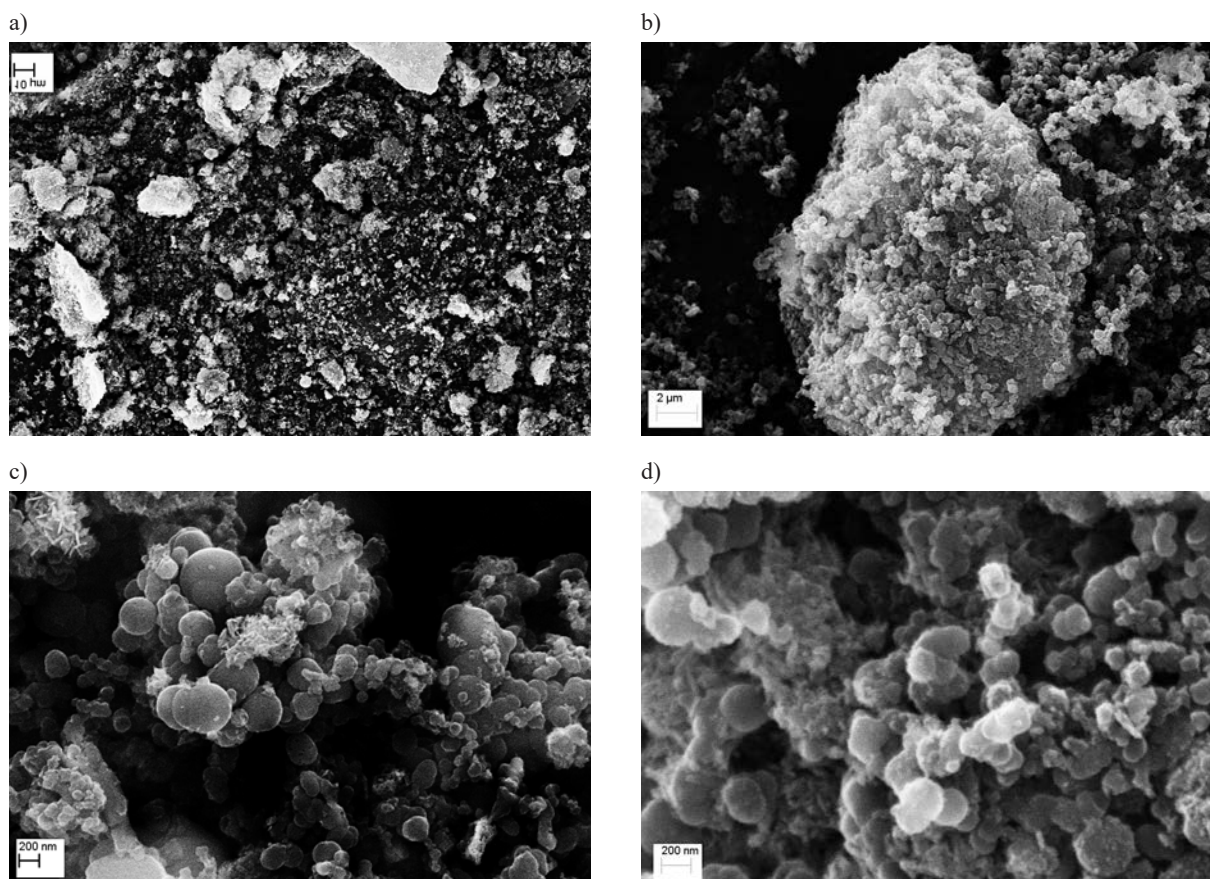
Analiza popiołów po spopielaniu odpadów przemysłowych

W piecu obrotowym, w temperaturze od 1100°C do 1200°C, spalano ziemię zawierającą pestycydy. Gazy wylotowe były oczyszczane w mokrym elektrofiltrze typu „plaster miodu”, w którym stosowano prętowe elektrody wyładowcze o średnicy 10 mm z przyspawanymi ostrzami. Popiół lotny do badań zebrano z elektrod zbiorczych elektrofiltru. W składzie granulometrycznym pyłu dominują cząstki nanometrowe. W trakcie spalania powstają popioły lotne o różnicowej morfologii i właściwościach (rys. 11). Cząstki kuliste lub globularne o średnicy dziesiątek nanometrów charakteryzują się gładką powierzchnią (rys. 11c, d). Szczeliny pomiędzy nimi wypełnione są niezidentyfikowaną substancją. Nanometrowe cząstki pierwotne tworzą aglomeraty o średnicach kilku mikrometrów. Duże cząstki powstają w wyniku aglomeracji,

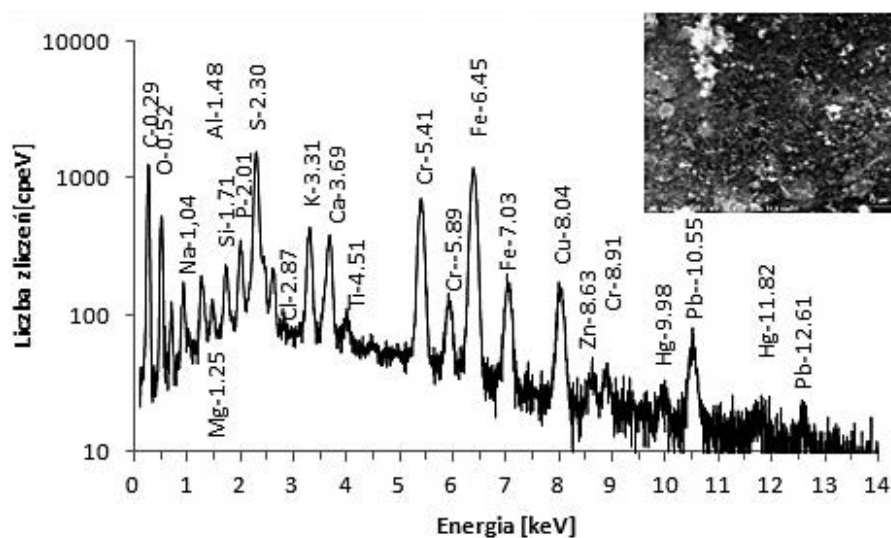
drobne są produkowane w wyniku zawiązywania się ziaren i kondensacji lotnych związków organicznych na ziarnach popiołu.

Wyniki analizy pierwiastkowej popiołu lotnego pochodzącego ze spalania heksachlorobenzenu przedstawiono na rysunku 12 oraz tabeli 5. W pyłe występuje wysoka zawartość niespalonego węgla (prawdopodobnie w postaci łańcuchów węglowodorowych). Zawartość siarki wynosi ~2,9%, chloru 0,26% a suma metali alkalicznych (sodu, fosforu, magnezu, wapnia) łącznie około 2%. Cząstki powstają w dwóch różnych procesach: niekompletnego spalania (cząstki sadzy, skondensowane związki organiczne, smoły, cząstki węgla drzewnego) oraz materiału nieorganicznego zawartego w paliwie. Popiół ten zawiera metale ciężkie (ołów – 0,37%, rtęć – 0,37% chrom – 1,63%), śladowe ilości cynku ≤0,01%, miedzi – 0,68%) oraz związki kwaśne: siarka – 2,87% i chlor – 0,26%.

Popiół zawiera w swoim składzie związki węglowodorowe jako że spalane odpady zawierały związki węglowodorowe. Instalacje odpyłające mają za zadanie usunąć z gazów odlotowych cząstki pyłu. Zaadsorbowane związki węglowodorowe zaadsorbowane w pyłe przedstawiono w tabeli 6. Zaadsorbowane są węglowodory aromatyczne np. cykloheksan oraz disiarczek węgla. Substancje te są szkodliwe dla środowiska. Disiarczek węgla (CS₂) działa szkodliwie szczególnie na system nerwowy człowieka. Termiczny rozkład syntetycznych pestycydów stwarza potencjalne możliwości wytwarzania toksycznych wielopierścieniowych węglowodorów. Związki te są częściowo emitowane do atmosfery w gazach odlotowych, a tylko nieznaczna ich część jest adsorbowana na cząstkach popiołów lotnych.



Rys. 11. Zdjęcia SEM cząstek popiołu lotnego zatrzymanego w elektrofiltrze po spopieleniu ziemi zawierającej pestycydy; powiększenie: $\times 1000$ (a), $\times 5000$ (b), $\times 50\,000$ (c) oraz $\times 50\,000$ (d)
 Fig. 11. SEM images of particles of fly ash retained in the electrostatic precipitator after combustion of pesticides containing soil; magnification: $\times 1000$ (a), $\times 5000$ (b), $\times 50\,000$ (c), and $\times 50\,000$ (d)



Rys. 12. Widmo EDS próbek popiołu dennego powstałego ze spalania odpadów przemysłowych (wstawka: zdjęcie SEM badanej próbki)
 Fig. 12. EDS spectrum of a sample of bottom ash resulting from the incineration of industrial wastes (inset: SEM image of investigated sample)

Tabela 5. Uśredniona zawartość procentowa pierwiastków (norm. %at.) w cząstkach popiołu dennego po spalaniu odpadów przemysłowych

Table 5. Averaged percentage of elements (standard at.%) in particles of bottom ash after incineration of industrial waste

Dominujące		Mniejszościowe	
Pierwiastek	norm %at.	Pierwiastek	norm %at.
węgiel	67,26	chlor	0,26
tlen	20,71	krzem	0,35
żelazo	3,66	aluminium	0,14
siarka	2,87	fosfor	0,51
chrom	1,63	ołów	0,37
potas	0,72	rtęć	0,37
miedź	0,68	cynk	0,01
wapń	0,76	sód	0,05

Tabela 6. Zawartość ilościowa węglowodorów w cząstkach popiołu zebranego z elektrody zbiorczej elektrofiltru po spalaniu odpadów przemysłowych

Table 6. The quantitative content of hydrocarbon particles of ash collected from the collection electrode of electrostatic precipitator after burning of industrial wastes

Lp.	Związek	[mg/kg]	Wzór strukturalny
1	2-Propanamine, 1-methoxy- C ₄ H ₁₁ NO	2	
2	Acetone-C ₃ H ₆ O	2	
3	Carbon disulfide-CS ₂	<1	
4	Cyclohexane-C ₆ H ₁₂	1,5	
5	Heptan-C ₇ H ₁₆	<1	
6	Azulen	<1	

PODSUMOWANIE

Na podstawie analizy kształtu i składu pierwiastkowego popiołów dennych oraz popiołów lotnych, należy stwierdzić, że:

- popiół denny po spaleniu odpadów medycznych zawiera głównie związki wapnia, chloru, krzemu i aluminium w postaci tlenków lub soli;
- popiół lotny charakteryzuje się dużą zawartością chloru i metali ciężkich.
- obecność chloru w popiołach lotnych z równoczesną obecnością węgla w postaci sadzy może wskazywać na tworzenie się dioksyn i furanów w procesie spopielenia.
- podczas spopielenia wszelkich odpadów należy się liczyć z możliwością emisji cząstek submikronowych, które nie są wychwytywane przez urządzenia odpylające.

Podziękowanie

Praca była finansowana przez NCBiR w ramach projektu 208429 ELAGLOM „Opracowanie innowacyjnej metody ograniczenia emisji cząstek submikronowych w spalinach i gazach odlotowych”. Autorzy artykułu dziękują zakładom utylizacji odpadów za możliwość pobrania próbek do badań.

LITERATURA

1. Caneghem J. Vandecasteele C. 2014. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in flue gas residues of a full scale fluidized bed combustor combusting hazardous industrial Waste. *Waste Management* 34. 2407–2413.
2. Chen Y., Zhao R. Xue J. Li J. 2013. Generation and distribution of PAHs in the process of medical waste incineration. *Waste Managements* 33, 1165–1173.
3. Forestier L. Libourel G. 1998. Characterization of flue gas Residues from Municipal Solid waste Combustors. *Environ Sci. Technol.* 32. 2250–2256.
4. Ma X-Q. Tang Y-T. Li M-D. Ni J-F. 2014. Deposit analysis of water –wall tubes in a municipal solid waste grate incineration. *Applied Thermal Engineering*, 66, 415–422.
5. Mackie J.C. Kennedy E.M. Długogorski B.Z. 2012. Determination of toxic products released in combustion of pesticide. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38, 400–418
6. Sosnowska M. Dudyński M. Kardaś D. Klein M. Kwiatkowski K. 2015. Formation of fireside deposits in feather gasification and heat recovery systems – An industrial case study. *Fuel Processing Technology*, 139, 8–14.
7. Rajor A. Xaxa M. Mehta R. Kunal M. 2012 An overview on Characterization, and leachate analysis of biomedical incinerator ash. *Environmental Management*, 108, 36–41.