

Zbigniew NAJZAREK, Janusz WĘLNOWSKI

e-mail: jwelnowski@hydrapress.pl

Gorden Sp. z o.o., 86-005 Białe Błota

Zastosowanie ultradźwiękowego młyna tarczowego do przetwarzania stałych, masowych odpadów**Wstęp**

Rozdrabnianie efektywnie aktywuje stałe substraty. Ze wzrostem stopnia rozdrobnienia wzrasta reaktywność produktów przy równoczesnym zwiększeniu zapotrzebowania energii. Młyny optymalizuje się biorąc pod uwagę zwiększenie stopnia rozdrobnienia i reaktywności produktów oraz zmniejszenie energochłonności i czasu procesu, co prezentują liczne publikacje. Jednak pomimo intensywnego prowadzenia prac badawczych waloryzacja stałych, masowych odpadów, a także intensyfikacja procesów mechano-chemicznych przez wprowadzenie metastabilnych reagentów do następczych syntez nie przebiegają optymalnie. Waloryzacja masowych odpadów (tzw. niereaktywnych produktów ubocznych) wymaga wysokoenergetycznego mielenia w skali przemysłowej, a generowanie metastabilnych produktów pośrednich wymaga ponadto bardzo szybkiej mikronizacji, czyli energochłonnych procesów niestosowanych dotychczas w procesach produkcyjnych.

Ultradźwiękowy młyn tarczowy

Do przetwarzania masowo powstających bioodpadów, opracowano w firmie *GORDEN Sp. z o.o.* nowy, ultradźwiękowy młyn tarczowy [Topoliński i in., 2013]. Następnie doskonalono pracę tego młyna na stanowisku badawczym do mikronizowania biomasy i rozdzielania produktów w strumieniu powietrza [Flizikowski i in., 2013]. Urządzenie i metoda zostały opatentowane [Borusiak, 2015] i przedstawione do konkursu [Targi Enex, 2015]. Młyn umożliwia generowanie szybkozmiennych impulsów energii kinetycznej, które pojawiają się wskutek ponaddźwiękowych zderzeń cząstek nadawy i powodują ich rozdrabnianie (nawet do nanocząstek). Rozdrabniane cząstki są przyspieszane w kanałach ultradźwiękowego wirnika, a następnie zderzają się ze ścianami komory roboczej. Powyższe procesy odznaczają się dużą szybkością, a ich przebieg był analizowany [Topoliński i in., 2013; Flizikowski i in., 2015]. Młyn pracujący na stanowisku przedstawionym w pracy [Najzarek i in., 2014b] osiągał wydajność 1 Mg/h przy energochłonności 60÷150 kWh/Mg dla procesu ultra drobnego mielenia. Potwierdzało to celowość zastosowania tego młyna do przetwarzania powstających masowo odpadów stałych.

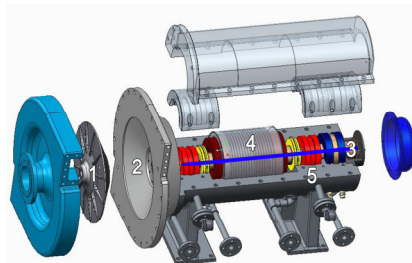
Badania doświadczalne

Stanowisko badawcze. Zastosowany w niniejszej pracy młyn (Rys. 1) działał na stanowisku badawczym (Rys. 2) w firmie *GORDEN Sp. z o.o.*

Materiały wykorzystane do badań były następujące:

- słoma żytnia 155 kg o wilgotności 15% była pirolizowana za pomocą aparatury i sposobu wg patentu [Schmedt i Bogdanow, 2013]. Otrzymano 49 kg biowęgla o strukturze biomorficznej (Rys. 3-5s),
- zużyte opony samochodowe, które pirolizowano analogicznie,
- żużel wielkopiecowy otrzymano z zakładów *Góraździe Cement* w Choruli,
- popiół lotny pochodził z *Elektrowni Połaniec*,
- mikrokrzemionkę uzyskano z *Huty Łaziska*.

Metodyka. Przygotowane samodzielnie lub otrzymane materiały rozdrabniano w młynie ultradźwiękowym. Zmieniano częstotliwość wirnika w zakresie 18 000÷22 000 obr/min, a strumień nadawy w zakresie 500÷ 850 kg/h. Morfologię i mikrostrukturę (mikroobrazy SEM) uzyskano ze skaningowego mikroskopu elektronowego *JSM JEOL 56000*.



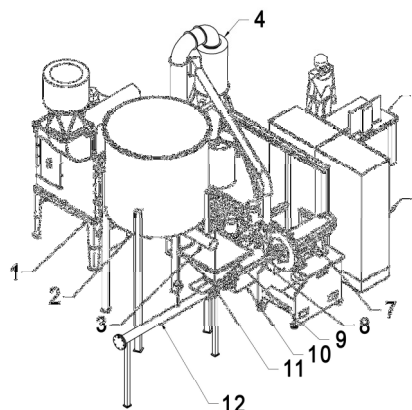
Rys. 1. Nowy ultradźwiękowy młyn tarczowy: 1 – wirnik, 2 – komora robocza, 3 – wał, 4 – napęd, 5 – chłodnica stojana [Najzarek i in., 2014]

Rozkłady ziarnowe otrzymano metodą dyfrakcji laserowej DL (analiza w cieczy) za pomocą aparatu *Mastersizer 2000* firmy *Malvern*, dla próbek rozdrobnionych przy częstotliwości wirnika 22 000 obr/min i strumieniu nadawy 850 kg/h. Rozkłady ziarnowe analizowano także dla suchych proszków – produktów badanego rozdrabniania za pomocą dyfrakcji laserowej w aparacie firmy *Sympatec*.

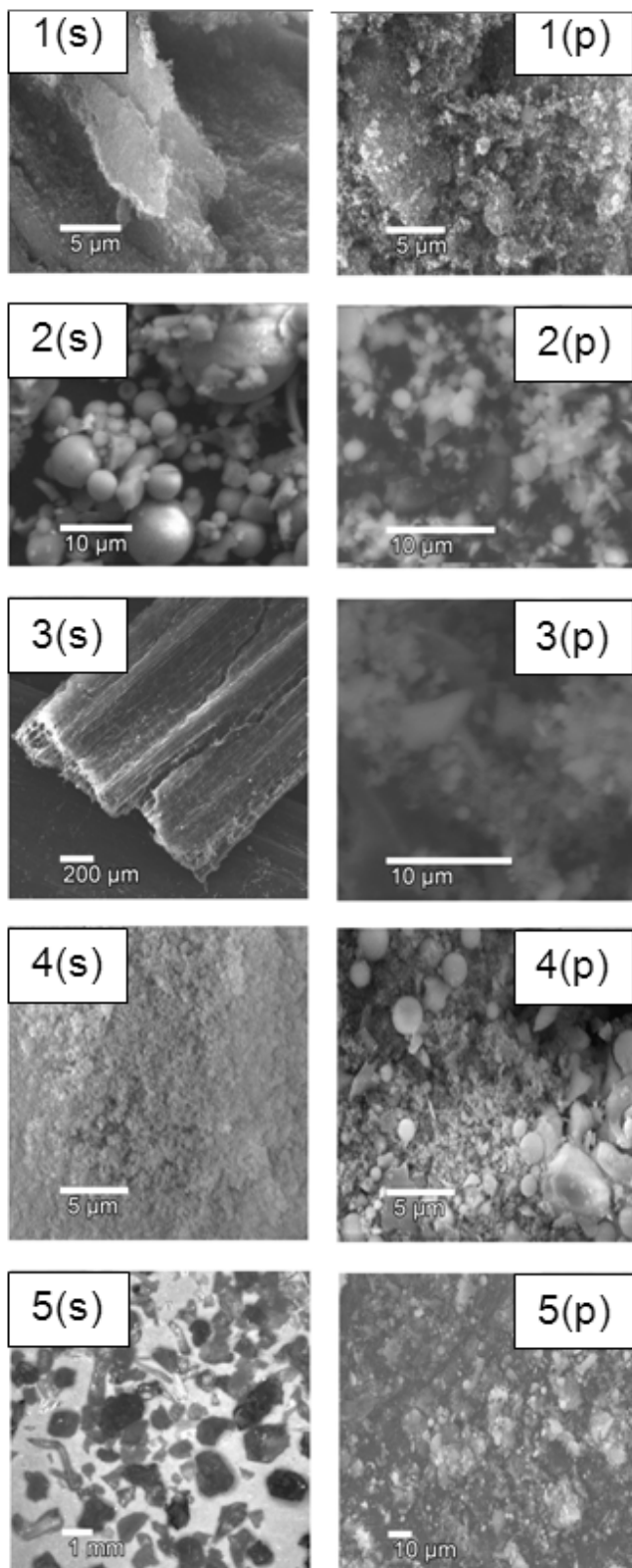
Aktywność pucolanowa rozdrobnionego popiołu lotnego oraz żużla wielkopiecowego była określana przez wyznaczanie wytrzymałości mechanicznej pochodnych zapraw, zgodnie z wymaganiami normy *PN-En 450 -1: 2012*.

Wyniki badań i dyskusja

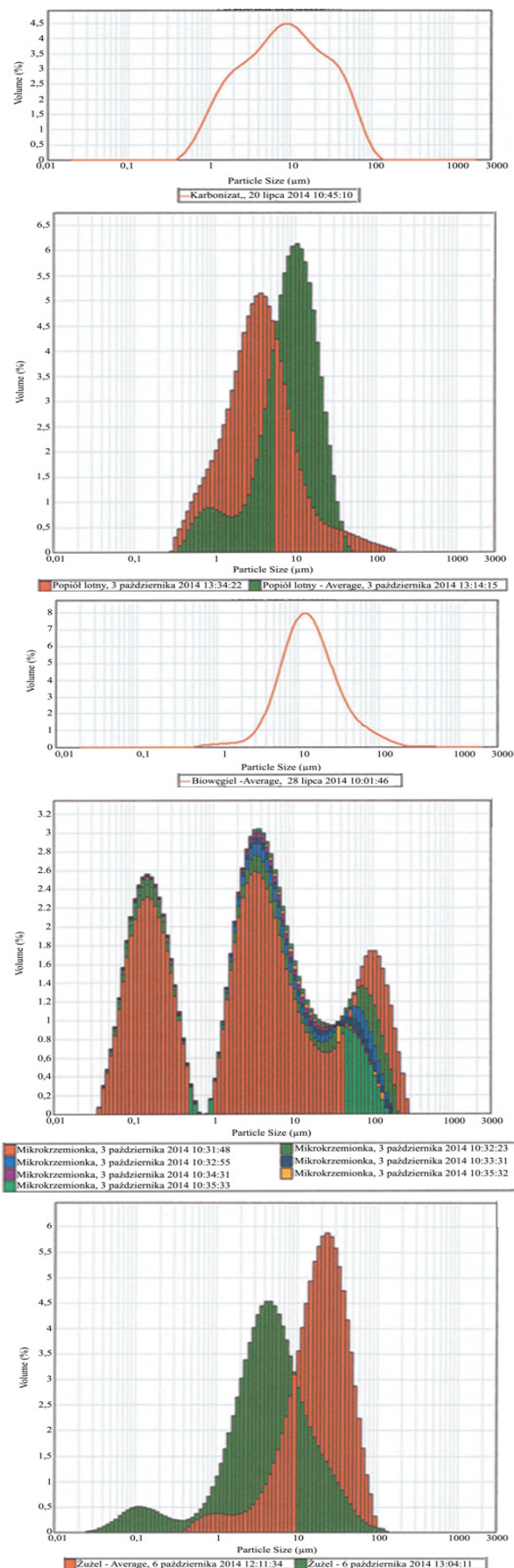
Na rys. 3 przedstawiono mikroobrazy SEM rozdrabnianych substratów (s) i produktów (p) z elektronowego mikroskopu skaningowego. Na rys. 4 zamieszczono przykładowe rozkłady ziarnowe (analiza w cieczy) produktów mikronizacji żużla wielkopiecowego, karbonizatu opon samochodowych, popiołu lotnego, biowęgla i mikrokrzemionki. Dla suchych proszków – produktów badanego rozdrabniania wyznaczono za pomocą dyfrakcji laserowej następujące wartości X_{50} [μm]: 1,64÷1,77 dla pirolizatu z zużytych opon samochodowych; 2,8÷3,2 dla popiołu lotnego oraz 4,6 dla biowęgla. Aktywność pucolanową rozdrobnionego popiołu lotnego i żużla wielkopiecowego podano w tab.1.



Rys. 2. Stanowisko badawczo-produkcyjne: 1. urządzenie filtrwentylacyjne, 2. silos, 3. dozownik ślimakowy, 4. separator (cyklon), 5. stanowisko operatora, 6. szafy sterownicze, 7. Mikronizator (ultradźwiękowy młyn tarczowy), 8. rura ssąca (odcinek A), 9. zbiornik zasypowy, 10. agregat hydrauliczny, 11. zasuwa, 12. rura ssąca (odcinek B) [GORDEN, 2015]



Rys. 3 Mikroobrazy SEM rozdrabnianych materiałów (skaningowy mikroskop elektronowy JSM JEOL 56000): substratów (s) i produktów mikronizacji (p): 1(s) karbonizat opon samochodowych - forma wejściowa (5 μm); 1(p) karbonizat opon samochodowych (5 μm); 2(s) popiół lotny (10 μm); 2(p) popiół lotny (10 μm); 3(s) biowęgiel (200 μm); 3(p) biowęgiel (10 μm); 4(s) mikrokrzemionka (5 μm); 4(p) mikrokrzemionka (5 μm); 5(s) żużel wielkopiecowy (1000 μm); 5(p) żużel wielkopiecowy (10 μm)



Rys. 4 Przykładowe rozkłady ziarnowe produktów mikronizacji (Malvern Mastersizer 2000): 1. karbonizat opon samochodowych, 2. popiół lotny 3. biowęgiel, 4. mikrokrzemionka, 5. żużel wielkopiecowy

Tab. 1 Aktywność pucolanowa rozdrobnionego popiołu lotnego i żużla wielkopieczowego

Skład spoiwa	Wskaźnik aktywności [%] po upływie dni:			
	2	7	28	90
30% zmielony popiół A 70% CEM I 42,5R	88,6	86,3	101,1	115,5
70% zmielony popiół A 30% CEM I 42,5R	22,4	32,4	62,7	78
30% zmielony popiół B1 70% CEM I 42,5R	102,9	97,1	114,2	96,9
70% zmielony popiół B1 30% CEM I 42,5R	25,7	54,2	84	111,1
30% zmielony popiół B2 70% CEM I 42,5R	87,5	86,8	106,3	117,8
70% zmielony popiół B2 30% CEM I 42,5R	25,7	37,4	63,8	91,4
30% zmielony żużel 70% CEM I 42,5R	86	91,8	95,5	124,6
70% zmielony żużel 30% CEM I 42,5R	27,9	63,7	107	76,2
Wymaganie wg PN-EN 450-1:2012 dla spoiwa zawierającego 25% popiołu lotnego i 75% cementu CEM I:			≥ 75,0	≥ 85,0

Zaprawy popiołowo-cementowe. Przyrost wytrzymałości mechanicznej twardniejących zapraw popiołowo-cementowych był szybki w okresie przed 28 dniem analizy. Po 28 dniu twardnienia zaprawy te osiągały ponadnormatywne wartości wytrzymałości mechanicznej (Tab. 1). Do zapraw wprowadzano popioły lotne o zróżnicowanych właściwościach. Wprowadzane popioły lotne były aktywowane przez mikronizację w ultradźwiękowym młynie tarczowym. Łowińska-Kluge i in. [2012] w urządzeniu multiprocesowym (z przeciwstrumieniowym młynem fluidalnym, młynem kulowym oraz młynem udarowym) zaktywowali popiół lotny tak, że wykazywał ponadnormatywną aktywność pucolanową. Aktywność tę analizowano po 28 dniach. Nie uwzględniono aktywności pucolanowej w nienormowanym zakresie, przed 28 dniem twardnienia zaprawy. Jednak jest ona istotna [Kumar i in., 2007], a dla jej uzyskania stosuje się długotrwałe mielenie popiołu, [Zaldívar-Cadena i in., 2013], a ponadto dodatki chemiczne wspomagające to mielenie [Zhao i in., 2015].

Mikronizacja żużla wielkopieczowego w ultradźwiękowym młynie tarczowym prowadziła do zapraw (Tab. 1) wykazujących szybki i znaczący przyrost wytrzymałości mechanicznej, uzyskany bez stosowania dodatkowych reagentów. Szybki wzrost aktywności pucolanowej jest także istotny w przypadku żużla wielkopieczowego. Zmielony żużel wielkopieczowy wymaga stosowania dodatkowej aktywacji chemicznej. Aktywację żużla wielkopieczowego podobną do uzyskanej w niniejszej pracy otrzymano przez 0,5÷1-godzinne mielenie w młynie tarczowo-udarowym, w celu wprowadzania tego żużla do materiałów budowlanych [Kumar i in., 2008].

Mikronizat pirolizatu zużytych opon samochodowych okazał się wartościowym składnikiem mieszanek gumowych, a ponadto prekursorem absorbentów.

Mechano-chemiczną aktywację biowęgla przedstawiono w poprzedniej pracy [Najzarek i in., 2014c]. Uzyskany stopień mikronizacji biowęgla w ultradźwiękowym młynie tarczowym (Rys. 3-1p) umożliwia wprowadzenie mikronizatu do paliwa diesla. Znane metody (długotrwałe i wieloetapowe) stosujące szybkoobrotowe młyny dyskowe, koloidalne i in. nie mikronizują biowęgla w tym stopniu [Soloiu i in., 2011].

Deaglomerację mikrokrzemionki w młynach odśrodkowych przedstawiono w pracy [Najzarek i in., 2014a]. Mikroobrazy SEM i granulogram produktu deaglomeracji mikrokrzemionki w badanym młynie tarczowym wskazują na powstawanie ziaren nanokrzemionki, które częściowo reaglomerują (Rys. 3-8p). W znanych młynach mikrokrzemionka nie ulega deaglomeracji; jest otrzymywana w procesach chemicznych, nieporównywalnie wolniejszych od powyższej deaglomeracji.

Podsumowanie i wnioski

W zakresie przetwarzania wybranych materiałów odpadowych, przez ich mikronizację z aktywacją mechano-chemiczną w ultradźwiękowym młynie tarczowym potwierdzono opisane we wstępie zalety. Wykazano możliwość nanomielenia przez deaglomerację mikrokrzemionki. Mikronizaty popiołów lotnych i żużla wielkopieczowego okazały się wartościowymi komponentami materiałów budowlanych. Mikronizat pirolizatu zużytych opon samochodowych można wprowadzać do mieszanek gumowych. Mikronizat biowęgla ma liczne zastosowania, podobnie jak produkt deaglomeracji mikrokrzemionki.

Badany zakres przetwarzania stałych odpadów obejmował materiały o zróżnicowanej budowie i właściwościach. Obok powstawania produktów mikronizacji, aktywacji mechanochemicznej i deaglomeracji obserwowano powstawanie produktów niepożądanych w wyniku procesów następczych, jak aglomeracja, reaglomeracja i densyfikacja.

Uzyskane doświadczenie umożliwi dostosowanie parametrów pracy młyna do wymagań stosowanych procesów. Pozwoli także na zmodyfikowanie budowy układu wirnik-komora robocza, a układ ten wpływa decydująco na intensywność i kierunek procesu.

LITERATURA

- Borusiak W., (2015). Sposób i urządzenie do mikronizacji biomasy. Patent PL 218640 B1. Uprawniony z patentu: GORDEN Sp. z o.o.
- Flizikowski J., Tomporowski A., Mroziński A., Ciara H., (2013). Wyniki badań próbek szezki ze słomy żyta w wyniku rozdrabniania w firmie Hydrapress. Protokół nr LBR-04/2013 z badań próbek szezki ze słomy żyta.
- Flizikowski J., Topoliński T., Opielak M., Tomporowski A., Mroziński A., (2015). Research and analysis of operating characteristics of energetic biomass micronizer. *Ekspl. Niezawod. – Maint. Reliability*, 17, 19-26
- GORDEN Sp. z o.o., (2015). Materiały firmowe
- Kumar S., Kumar R., Bandopadhyay A., Alex T.C., Kumar B. R., Das S.K., Mehrotra S.P., (2008). Mechanical activation of granulated blast furnace slag and its effect on the properties and structure of portland slag cement. *Cement Conc. Comp.*, 30, 679-685. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2008.05.005
- Kumar R., Kumar S., Mehrotra S.P., (2007). Towards sustainable solutions for fly ash through mechanical activation. *Res. Conserv. Recycling*, 52, 157-179. DOI: 10.1016/j.resconrec.2007.06.007
- Łowińska-Kluge A., Kropiwnicki J., Tomanek G., (2013). Aktywacja popiołów lotnych przez mikronizację. *Przem. Chem.*, 91, 1000-1006
- Najzarek Z., Petrich R., Wełnowski J., (2014a). Development of disperse system nanoprocesses using a new supersonic rotor mill. (09.2016) <http://science24.com/paper/31222>
- Najzarek Z., Petrich R., Wełnowski J., Jasiński J., (2014b). *Design and optimization of straw micronizing processes in a new high-energy mill for use in catalytic conversion to bio-based materials*. Materiały XLVI Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego. Kraków 2014, p.292
- Najzarek Z., Wełnowski J., Petrich R., (2014c). Biocarbon mechanochemical activation. *Nano PL2014 on-line J.* (09.2016) <http://science24.com/paper/31223>
- Schmedt C., Bogdanow G., (2013). *Method and assembly for converting potential recyclables*. Patent EP 2565255 A1
- Soloiu V., Lewis J., Yoshihara Y., Nishiwaki K., (2011). Combustion characteristics of a charcoal slurry in a direct injection diesel engine and the impact on the injection system performance. *Energy*, 36, 4353-4371. DOI: 10.1016/j.energy.2011.04.006
- Targi Enex, Kielce (2015). *Technologia Przyszłości*, nagroda za ultradźwiękowy młyn wirnikowy
- Topoliński T., Flizikowski J., Jasiński J., Wełnowski D., (2013). Inżynieria energetyczna biomasy. Cz. II: Mikronizator. *Inż. Ap. Chem.*, 52(1), 9-10
- Zaldívar-Cadena A.A., Díaz-Peña I., González-López J.R., Vázquez-Acosta F., Cruz-López A., Vázquez-Cuchillo O., Vázquez-Rodríguez F., Serrato-Arias L.M., (2013). Effect of milling time on mechanical properties of fly ash incorporated cement mortars. *Adv. Mat. Res.*, 787, 286-290
- Zhao J., Wang D., Wang X., Liao S., Lin H., (2015). Ultrafine grinding of fly ash with grinding aids: Impact on particle characteristics of ultrafine fly ash and properties of blended cement containing ultrafine fly ash. *Constr. Build. Mat.*, 78, 250-259. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.01.025

Praca została wykonana w ramach działania 1.4 .Wsparcie projektów celowych osi priorytetowej 1. Badania i rozwój nowoczesnych technologii Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007-2013- umowa o dofinansowanie UDA-POIG. 01.04.00-04-003/11-00