

Procesy termiczne jako metody redukcji odpadów z tworzyw sztucznych – badania wstępne w reaktorze ze złożem fluidalnym

Dawid JANKOWSKI, Witold ŻUKOWSKI – Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Politechnika Krakowska, Kraków

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 10, 1041-1048

Wprowadzenie

W 2008 r. wytworzono w Polsce 10 mln Mg odpadów komunalnych, z czego na składowiskach złożono około 8 693 tys. Mg [1]. W składzie morfologicznym odpadów z gospodarstw domowych, największy udział ma frakcja organiczna. Odpady spożywcze stanowią ponad 33%, papier, to ok. 16%, natomiast tworzywa sztuczne zajmują średnio 14% ogólnego składu [2]. Z selektywnej zbiórki surowców wtórnych otrzymano 682 tys. Mg materiałów wykonanych z tworzyw sztucznych, szkła, papieru i metalu, a ponadto z segregacji na składowisku uzyskano dodatkowe 336 tys. Mg surowców wtórnych [1]. W rezultacie, krajowy recykling nie przekracza 16%. W klasyfikacji krajów europejskich pod względem odzysku energii z pokonsumenckich tworzyw sztucznych, Polska zajmuje 20. miejsce, co stanowi niespełna 28% recyklingu ciepła [3]. Redukcja objętości składowanych odpadów poprzez biologiczne unieszkodliwienie, wyniosła według sprawozdania Ministerstwa Środowiska 262 tys. Mg, a termicznie tylko 63 tys. Mg [1].

Na składowiskach pozostaje ok. 1 217 tys. Mg frakcji polimerowej, której ze względu na duże zróżnicowanie jakościowe oraz zanieczyszczenia organiczne nie oplaca się przetwarzać. Tworzywa sztuczne bardzo często nazywa się stałą postacią ropy naftowej – zupełnie nieprzypadkowo. Polimery, pomijając wszystkie dodatki, zbudowane są z węglowodorów o kaloryczności rzędu 43,3 MJ/kg (polietylen). Dla porównania, wartość energetyczna ropy naftowej, to ok. 42,3 MJ/kg, natomiast drewna 14,7 MJ/kg [4]. Mając na uwadze nieustannie rosnące zapotrzebowanie na energię, składowanie tak kalorycznych materiałów, jak tworzywa sztuczne, to zwykle marnotrawstwo energii i brak gospodarności.

Krajowy plan gospodarki odpadami zakłada do końca 2014 r. redukcję składowanych odpadów komunalnych do maksymalnie 85% oraz zmniejszenie liczby istniejących składowisk z ok. 1 000 do 200 [5]. Ponadto, od 1 stycznia 2013 r. wejdzie w życie zakaz składowania frakcji kalorycznej o cieple spalania większym niż 6 MJ/kg s.m. i zawartości węgla organicznego (TOC) powyżej 5% s.m. [6]. Założeń planu gospodarki odpadami nie osiągnie się tylko poprzez selektywną zbiórkę surowców wtórnych. Konieczne jest zwrócenie uwagi na technologie biodegradacji oraz termicznego przekształcania odpadów.

Metody termicznego przekształcania odpadów

Technologie termicznego unieszkodliwiania odpadów reprezentują trzy podstawowe procesy: klasyczne spalanie, piroliza i zgazowanie. Niezależnie od wybranej metody spalania, problem termicznego przekształcania odpadów komunalnych lub polimerowych, sprowadza się do ograniczenia emisji szkodliwych i rakotwórczych związków do atmosfery.

Modelowa reakcja spalania pełnego substancji organicznej zakłada powstanie dwutlenku węgla i pary wodnej. W praktyce, ze względu na dużą różnorodność w składzie chemicznym paliwa, w którym obok węgla i wodoru występuje szereg innych pierwiastków, produktów spalania jest znacznie więcej. Obecne w związku organicznym atomy azotu czy siarki, w wyniku utleniania, przechodzą do gazów spalino-

wych w postaci tlenków azotu (NO , NO_2 , N_2O) i dwutlenku siarki. Bardzo często występujący w substancjach palnych chlor i fluor powodują powstawanie chlorowodoru i fluorowodoru, co niekorzystnie wpływa na instalację, ponieważ są to czynniki silnie korozyjne. Na szczególną uwagę zasługują także polichlorowane dibenzodioksyny (PCDD) i dibenzofurany (PCDF) – związki organiczne, otrzymane w wyniku podstawnienia w aromatycznych pierścieniach węglowych dibenzodioksyny lub dibenzofuranu niektórych atomów wodoru chlorem uwalnianym w procesie spalania. Należą do najbardziej toksycznych substancji. Pomimo iż ich stężenie w gazach spalinowych jest kilka rzędów niższe w porównaniu z takimi składnikami, jak: CO , HCl , czy wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA), nie można ich pominać w procesie oczyszczania spalin.

Spalarnie emitują do atmosfery także metale ciężkie (rtęć, kadm, arsen, cynk, chrom, miedź, nikiel i inne) oraz lotne związki organiczne i pył, który stanowi doskonały nośnik dla wielu wymienionych wyżej zanieczyszczeń (również dla metali i WWA) oraz dioksyn i furanów. W procesie termicznego przekształcania odpadów powstają również produkty stałe, w postaci popiołów lub żużli, które w zależności od składu i struktury mogą być powtórnie wykorzystane, np. w budowie dróg.

Wybór procesów termicznych zdeterminowany jest przede wszystkim rodzajem substancji palnej i celem prowadzenia takiego przedsięwzięcia. W przypadku odpadów, priorytetem jest maksymalna redukcja ich objętości i odzysk energii cieplnej dla procesów energetycznych. W szczególnych przypadkach pożądanymi produktami termicznych operacji mogą być ciała stałe, ciecze i gazy, otrzymywane w procesach zgazowania i pirolizy, w zależności od zapotrzebowania przemysłu. Niezależnie jednak od wybranej technologii, punktem wyjścia jest takie modelowanie procesu termicznego przekształcania odpadów, aby poprzez stworzenie odpowiednich warunków, w sposób maksymalny ograniczyć emisję uciążliwych dla środowiska naturalnego substancji. Zagadnienia związane z oczyszczaniem spalin i ścieków są niejako drugim, nieodzownym etapem projektowania instalacji termicznego przekształcania odpadów [7].

Piroliza

Odgazowanie paliw stałych w środowisku beztlenowym z doprowadzeniem ciepła prowadzi do otrzymania trzech głównych produktów: karbonizatu, zawierającego niewiele części lotnych i nieorganicznych, frakcji ciekłej, złożonej ze smoły, wody pogazowej, benzyn i olejów oraz gazu palnego, o zróżnicowanym składzie i jakości, w zależności od użytego paliwa. Najczęściej jednak w skład gazu palnego wchodzi takie związki, jak: CO_2 , CO , CH_4 , C_nH_m , H_2 , H_2S , pył i inne zanieczyszczenia. Wszystkie produkty pirolizy powstają w wyniku termicznej destrukcji wsadu oraz wtórnych reakcji chemicznych pomiędzy substancjami powstałymi w trakcie trwania procesu.

Proces pirolizy prowadzi się przy wysokich temperaturach w zakresie 900-1100°C (wytłewanie) i niskich temperaturach w przedziale 500-600°C (koksowanie). W zależności od szybkości doprowadzenia ciepła, rozróżnia się pirolizę szybką i wolną, co przekłada

się na udział procentowy poszczególnych frakcji w otrzymanym produkcie odgazowania. Wzrost szybkości pirolizy skutkuje mniejszym ubytkiem procentowym próbki oraz wzrostem udziału frakcji ciekłej w produkcie końcowym [8].

Powszechnie przyjmuje się, że procesy pirolizy odpadów organicznych będą podobne do procesów odgazowania węgla, których mechanizm termicznego rozkładu jest dobrze poznany. W pierwszym etapie pirolizy drewna, do 170°C, wydziela się woda niezwiązana chemicznie substratem. Dopiero w temperaturze od 250 do 270°C zostaje uwolniona także woda związana chemicznie w strukturach celulozy, powstaje przy tym CO, CO₂ oraz niewielkie ilości CH₃COOH, CH₃COCH₃ i CH₃OH. Wzrost temperatury do 280°C powoduje intensyfikację wydzielania węglowodorów i smoły, przy czym zmniejsza się ilość emitowanego tlenu i dwutlenku węgla. Proces produkcji węgla drzewnego kończy się aromatyzacją pozostałej materii organicznej, w temperaturze powyżej 400°C.

Termiczny rozkład odpadów komunalnych będzie przebiegał według podobnego mechanizmu, jak piroliza biomasy. W przypadku tworzyw sztucznych proces jest bardziej skomplikowany, ze względu na zróżnicowaną strukturę polimerów oraz dodatki w postaci: barwników, plastyfikatorów oraz retardantów płomienia, zawierających chlor i brom. Wówczas niewłaściwa technologia termicznego rozkładu może prowadzić do emisji polihalogenodibenzodioxyn i polihalogenodibenzofuranów. Rozkład prostych polimerów, jak polietylen, prowadzi do otrzymania grup etenowych, etylowych (krótkołańcuchowych węglowodorów alifatycznych nasyconych i nienasyconych) i wodoru. Tworzywa sztuczne o bardziej złożonym składzie, w wyniku konwersji termicznej, rozpadają się na podstawową jednostkę strukturalną monomeru danego polimeru oraz inne substancje, które często zawierają halogeny.

Termiczne przekształcanie odpadów polimerowych na drodze pirolizy jest przedmiotem zainteresowań wielu naukowców na całym świecie. Główną zaletą procesów odgazowania tworzyw sztucznych jest otrzymanie trzech produktów, które doskonale nadają się jako surowiec dla przemysłu chemicznego. Piroliza polietylenu w obecności azotu generuje w produktach ciekłych, frakcję olejową, będącą roztworem głównie węglowodorów alifatycznych (C₅-C₄₄) oraz mieszaniną wosków (C₁₁-C₅₇). Węglowodory aromatyczne pojawiające się w części olejowej, to najczęściej benzen, toluen oraz fenantren. Frakcja ciekła, bogata zarówno w węglowodory alifatyczne jak i aromatyczne, stanowi ich cenne źródło, przez co polimery mogą być dobrym substytutem ropy naftowej. Natomiast gaz procesowy, złożony z wodoru, metanu, etanu, etenu, propanu, propenu, butanu oraz butenu, jest doskonałym paliwem w instalacjach energetycznych. Udział procentowy poszczególnych frakcji oraz ich skład jakościowy może być, w określonym zakresie, modelowany poprzez zmianę parametrów procesowych, jak: szybkość ogrzewania, ciśnienie i temperaturę [9].

Zgazowanie

Proces zgazowania paliwa stałego prowadzi do otrzymania gazu palnego, który najczęściej wykorzystywany jest w procesach spalania tradycyjnego, a niekiedy jako surowiec dla przemysłu chemicznego. Technologię zgazowania wykorzystuje się, gdy heterogeniczność i właściwości paliwa sprawiają trudności podczas typowego spalania. Gaz, jako surowiec, jest łatwiejszy w kontrolowaniu i organizacji procesu spalania, za czym przemawia dobre wymieszanie gazu z utleniaczem, czy brak popiołu. W rezultacie, można zmniejszyć komorę spalania, a przez to i straty ciepła.

Zgazowanie prowadzi się w zamkniętym generatorze, oddziałując na paliwo stałe najczęściej powietrzem atmosferycznym w obecności pary wodnej. Czynnikiem utleniającym może być także dwutlenek węgla zawarty w spalinach. W zakresie temperatur 800-1800°C, czynnik zgazowujący reaguje z gazami rozkładu pirolitycznego oraz karbonizatem, dzięki czemu produktami zgazowania są gazy procesowe oraz substancja mineralna [7].

Klasyczne reaktory, wykorzystywane do zgazowania węgla, spełniają swoje zadanie również w przypadku innych paliw stałych, w tym także odpadów. W przemyśle wykorzystuje się głównie trzy typy aparatów, należą do nich: reaktor ze złożem przesuwym, fluidalnym i najnowszym reaktor przepływowy o najkrótszym czasie przebywania ziaren (1-3 sekund). Proces zgazowania w reaktorze przesuwym możemy prowadzić, w zależności od doprowadzenia czynnika utleniającego, współprądowo, przeciwprądowo lub w sposób krzyżowy. W aparacie przeciwprądowym paliwo doprowadzane jest od góry, a powietrze od dołu. Nad rusztem reaktora zachodzi spalanie niezupełne w niedomiarze powietrza, skąd gazy spalinowe przechodzą przez górną warstwę paliwa, gdzie dwutlenek węgla ulega redukcji do tlenku węgla. W najwyższych warstwach reaktora zachodzi odgazowanie i suszenie wsadu, co dodatkowo zmienia jakość odbieranego gazu procesowego. Główne składniki gazu palnego, to: CO, CO₂, CH₄, H₂, H₂O i N₂. Ponadto w procesie zgazowania powstaje szereg substancji ubocznych, wchodzących w skład smoły, np. benzen, toluen, czy związki fenolowe [7].

Ważnym aspektem zgazowania jest dobór paliwa, które ze względu na organizację procesu, powinno mieć stały skład, znaną wartość opałową, zawartość popiołu czy określone uziarnienie. Badania dowodzą, że obecność w mieszaninie paliwowej tworzyw sztucznych, w ilości 60%, powoduje obniżenie zawartości CO w gazach procesowych, wzrasta z kolei udział wodoru, do 50%. W wyniku eksperymentu prowadzonego w reaktorze fluidalnym, przy użyciu pary wodnej jako czynnika zgazowującego, otrzymano 1,96 m³ gazu na kilogram wsadu. Wzrost temperatury skutkowało zwiększeniem udziału wodoru oraz obniżeniem zawartości węglowodorów, smoły i karbonizatu [10].

Spalanie

Z chemicznego punktu widzenia, spalanie to szereg szybko przebiegających reakcji utleniania, z wydzieleniem energii w postaci ciepła [11]. Surowcem w procesie spalania może być paliwo stałe, ciekłe lub gazowe oraz tlen (najczęściej zawarty w powietrzu), natomiast produkty stanowią spaliny i pozostałości stałe, jak popiół i żużel. Spalanie odpadów generuje w unosie z reaktora takie substancje, jak: H₂O, CO₂, O₂, N₂, NO_x, HCl, SO₄, HF oraz cząstki lotne stałe (pył), natomiast w skład żużla wchodzi: SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO, MgO, Pb, Mn, Zn i Sn. Produkty stałe, pochodzące z termicznego przekształcania odpadów, mieszczą się w zakresie 0,21-0,37 kg na każdy kilogram paliwa. Spalanie umożliwia zredukowanie objętości odpadów o ok. 60%, bez uwzględnienia składników lotnych wyłapanych na cyklonach oraz ścieków pochodzących z instalacji oczyszczania gazów [12].

Największy wpływ na proces spalania ma ilość dostarczonego powietrza oraz sposób, w jaki jest to zrealizowane. Rozmiar ziaren oraz konstrukcja reaktora ma istotny wpływ na równomierne wymieszanie paliwa z powietrzem. Surowce energetyczne stałe spala się najczęściej w postaci pyłu, na ruszcie ruchomym i nieruchomym, po pirolizie oraz fluidalnie. W przypadku odpadów komunalnych, najczęściej stosuje się spalanie na rusztach, a w ostatnich latach zainteresowanie zyskują paleniska fluidalne [7].

Z istniejących na świecie instalacji termicznego przekształcania odpadów komunalnych, najwięcej opiera się na paleniskach rusztowych, jak na przykład spalarnia „Spittelau” w Wiedniu [13]. Paleniska rusztowe nie stawiają zbyt wielkich wymagań w stosunku do ogólnego składu paliwa zasilającego oraz uziarnienia. Warunkiem bezwzględnym, podobnie jak dla innych reaktorów, jest utrzymanie parametrów autotermicznego spalania. Temperatura w komorze nie może być niższa od temperatury zapłonu danego materiału. W szczególnych przypadkach, kiedy kaloryczność paliwa jest zbyt mała, albo zawartość wilgoci jest zbyt duża, stosuje się paliwo dodatkowe, wspomagające [7].

Szczególną uwagę należy poświęcić reaktorom ze złożem fluidalnym, które coraz częściej wykorzystywane są do termicznego przekształcania odpadów. W paleniskach fluidalnych, silniej niż w innych aparatach, sprzężone są ze sobą procesy aerodynamiczne, cieplne

i chemiczne. Nie bez znaczenia pozostają także rozwiązania konstrukcyjne reaktorów, które wywierają istotny wpływ na cały proces spalania i rozszerzają zakres problematyki palenisk fluidalnych.

Jedną z największych zalet reaktorów ze złożem fluidalnym jest możliwość spalania paliw niskogatunkowych, w tym przede wszystkim odpadów komunalnych i polimerowych. Korzyści płynące z zastosowania spalania fluidalnego jest wiele; oprócz efektów energetycznych, do pozytywnych cech, zalicza się ograniczenie emisji takich tlenków, jak SO_2 , NO_x oraz związków toksycznych: HCl, HF, czy HCN [14].

Wykorzystanie złoża fluidalnego do spalania odpadów stałych, korzystnie wpływa na intensyfikację transportu ciepła i reagentów, co ma duży wpływ na organizację procesu w czasie i przestrzeni. Paleniska fluidalne umożliwiają także kontrolowanie wydajności z jednostki objętości strefy reakcyjnej, uzyskanie wysokiego stopnia przereagowania substratów oraz realizację dodatkowych procesów jednostkowych w reaktorze. Bezplomieniowe spalanie wewnątrz złoża, w stosunkowo niskiej temperaturze ok. $850^\circ C$, znacznie ogranicza emisję szkodliwych substancji, a zastosowanie sorbentu CaO umożliwia efektywne odsiarczanie spalin [15].

Spalanie w reaktorze fluidyzacyjnym – część eksperymentalna

Wstępne badania procesu spalania odpadów z tworzyw sztucznych przeprowadzono w laboratoryjnym reaktorze fluidyzacyjnym ze złożem piaskowym o masie 450 g i uziarnieniu 0,385-0,430 mm. Reaktor zbudowany jest z rury kwarcowej o średnicy wewnętrznej 96 mm i wysokości 400 mm, która spoczywa na stalowym (Cr-Ni), płaskim dystrybutorze gazu. Podgrzane powietrze dostarczane jest do aparatu poprzez otwory o średnicy 0,6 mm, równomiernie rozmieszczone w dystrybutorze. W początkowej fazie procesu, wraz z powietrzem, do reaktora wprowadzane jest paliwo gazowe (LPG). Spalanie gazu umożliwia osiągnięcie zadanej temperatury złoża fluidalnego, przy którym możliwe jest przejście na autotermiczne spalanie paliwa stałego. Reaktor posiada zewnętrzną, ruchomą warstwę izolacyjną, która pozwala na dodatkową regulację temperatury w złożu. Oceny jakościowo-ilościowej gazów odlotowych, pobieranych ogrzewaną sondą z komory spalania, dokonano po przez blok analizatorów (MRU Vario Plus, JUM Model 3-200, ECOM SG Plus, Madur, Horiba VA3000 oraz Horiba PG250). Pomiar temperatury w trakcie trwania procesu prowadzono za pomocą 8 termopar, umieszczonych w osi reaktora, oraz dwóch termopar płaszczykowych, zainstalowanych na wysokości 20 i 50 mm nad dystrybutor; wszystkie termopary znajdowały się wewnątrz warstwy fluidalnej.

W eksperymencie, jako paliwa stałego użyto cztery typy tworzyw sztucznych: poliwęglan (PC), polistyren (PS), politereftalan etylenu (PET) i kompozyt złożony z poliwęglanu i kopolimeru akrylonitrylo-butadieno-styrenu (PC/ABS). Wszystkie polimery różniły się ziarnistością, budową chemiczną oraz właściwościami fizycznymi.

Głównym celem badań była charakterystyka jakościowo-ilościowa gazów spalinowych, powstałych na drodze termicznego przekształcania odpadów z tworzyw sztucznych w reaktorze fluidalnym oraz obserwacja zachowania pojedynczych cząstek w złożu piaskowym. Chociaż warunki laboratoryjne nie pozwoliły na utrzymanie gazów spalinowych w strefie nadzłożowej, w wymaganym przez Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 21.03.2002 r. czasie minimalnym 2 s, to jednak charakter poznawczy badań i mała skala eksperymentu usprawiedliwia stosowalność norm emisyjnych [16]. W celu poprawnego zobrazowania problemu uwalniania do środowiska substancji szkodliwych, otrzymane wyniki, opisujące skład gazów spalinowych, odniesiono do wartości zawartych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 04.08.2003 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji [17]. Zwiększenie komory spalania do rozmiarów przemysłowych może zapewnić wymaganym rozporządzeniem czas przebywania spalin w przestrzeni nadzłożowej do 2 sekund, a w związku z tym obniżenie zawartości CO w gazach kominowych poprzez dopalenie do CO_2 ,

Przemiały z poliwęglanów oraz homogenicznego kompozytu z kopolimerem akrylonitrylo-butadieno-styrenowym podawane były do reaktora w sposób ciągły, z prędkością ok. 13 g/min. W przypadku polistyrenu, szybkość dawkowania wynosiła 11 g/min., a dla politereftalanu etylenu 19 g/min. W eksperymencie założono użycie polimerów jako paliwa alternatywnego, oddzielnego od reszty odpadów komunalnych, co pozwoliło na znormalizowanie otrzymanych wyników względem referencyjnego stężenia tlenu 6%, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 04.08.2003 r. [17].

W czasie spalania poliwęglanów zawartość tlenu węgla utrzymywała się w zakresie od 1 982 do 2 792 mg/m^3 , co może być skutkiem obecności w strukturze związku trwałych pierścieni aromatycznych (tab. 1). W przypadku polistyrenu i politereftalanu etylenu, wartość CO mieści się w granicach 2 912-3 415 mg/m^3 i, oprócz obecności pierścieni aromatycznych, może być także skutkiem lokacji atomów tlenu w strukturze politereftalanu etylenu (Tab. 2). W gazach spalinowych stwierdzono także obecność dwutlenku siarki oraz tlenków azotu, przy czym standardy emisyjne zostały przekroczone tylko w przypadku mieszanki poliwęglanu i kopolimeru akrylonitrylo-butadieno-styrenu. Obecność atomów azotu w cząsteczkach kopolimeru ABS powodowało powstawanie dodatkowej ilości tlenków azotu podczas procesu spalania, skutkiem czego zawartość NO_x w gazach spalinowych wyniosła 984 mg/m^3 (Tab. 1).

Tablica 1

Wyniki pomiarów emisji gazów oraz temperatury w złożu fluidalnym podczas spalania PC i PC/ABS

		O ₂	SO ₂	CO	CO ₂	NO _x	T ₁	T ₂	T ₃
		%	mg/m ³				°C		
PC beżowy	Ilość pomiarów	664	664	609	664	664	664	664	664
	Średnia pomiarów	5,92	9,2	2246,0	12,7	119,4	986,0	986,0	977,0
	Po normalizacji na 6% O ₂ w spalinach	-	26,4	2792,0	-	244,6	-	-	-
PC biały	Ilość pomiarów	801	801	784	801	801	801	801	801
	Średnia pomiarów	7,42	6,1	1594,0	11,4	31,7	982,0	982,0	971,0
	Po normalizacji na 6% O ₂ w spalinach	-	17,5	1982,0	-	65,0	-	-	-
PC/ABS	Ilość pomiarów	901	901	829	901	809	901	901	901
	Średnia pomiarów	8,16	0,0	1943,0	10,1	480,0	951,0	951,0	950,0
	Po normalizacji na 6% O ₂ w spalinach	-	0,0	2416,0	-	984,0	-	-	-

Wizualna obserwacja procesu, oraz rejestracja wideo, pozwoliły na stwierdzenie, że termiczna destrukcja polimerów rozpoczęła się w złożu fluidalnym, gdzie każda cząstka tworzywa jest ogrzewana bezpośrednio rozgrzanym piaskiem. W kolejnym etapie, po osiągnięciu przez pływające w warstwie fluidalnej ziarno odpowiedniej temperatury, następuje depolimeryzacja i rozkład powstałych produktów. Intensywne mieszanie w złożu sprzyja wymianie ciepła,

transportowi i mieszaniu produktów gazowych, dzięki czemu proces spalania przebiega wydajniej i w bardziej kontrolowany sposób, niż w paleniskach tradycyjnych.

Tablica 2

Wyniki pomiarów emisji gazów oraz temperatury w złożu fluidalnym podczas spalania PS i PET

		O ₂	SO ₂	CO	CO ₂	NO _x	T ₁	T ₂	T ₃
		%	mg/m ³				°C		
PS	Ilość pomiarów	531	531	469	531	531	531	531	531
	Średnia pomiarów	7,58	8,6	2342,0	10,1	71,2	915,0	917,0	925,0
	Po normalizacji na 6% O ₂ w spalinach	-	24,7	2912,0	-	146,0	-	-	-
PET	Ilość pomiarów	451	392	451	451	451	451	451	451
	Średnia pomiarów	6,58	6,6	2747,0	13,3	12,25	962,0	960,0	959,0
	Po normalizacji na 6% O ₂ w spalinach	-	18,9	3415,0	-	25,1	-	-	-

Podsumowanie

Wybór metody termicznego przekształcania odpadów podyktowany jest przede wszystkim założonym celem, oraz jakością i strukturą zastosowanego paliwa. Wartość opałowa odpadów komunalnych mieści się w zakresie 5-11 MJ/kg, na co duży wpływ wywiera obecność kalorycznej frakcji tworzyw sztucznych [7]. Proces spalania odpadów znajduje więc uzasadnienie, nie tylko w redukcji ich objętości, ale także w energetyce. I o ile tradycyjny recykling ciepła jest oczywisty w stosunku do odpadów komunalnych, to inaczej rzecz wygląda w przypadku tworzyw sztucznych. Spalanie polimerów w celach energetycznych, może być zwykłą rozrzutnością w gospodarce wtórnej. W przypadku, względnie czystej frakcji tworzyw sztucznych, dobrą metodą, dającą dwojakie korzyści, jest piroliza. W procesie odgazowania, oprócz gazu palnego, który można przeznaczyć na cele energetyczne, występuje także frakcja ciekła, bogata w węglowodory alifatyczne i aromatyczne. Z punktu widzenia przemysłu chemicznego, produkty pirolizy są doskonałym źródłem surowców. Z kolei w procesie zgazowania, dodatek tworzyw sztucznych, poprzez zwiększenie udziału procentowego wodoru, znacznie podnosi kaloryczność otrzymywanego gazu.

Badania własne pokazały, iż jest możliwe skuteczne spalanie odpadów z tworzyw sztucznych w reaktorze ze złożem fluidalnym, które przebiega w ciągle i kontrolowany sposób. Duża różnorodność materiałów polimerowych wymaga jednak dobrania odpowiednich warunków procesowych. Zmienność składu spalin, generowana jest nie tylko przez same struktury monomeru i zmienną zawartość palnych składników, ale także w wyniku wpływu pozostałych składników występujących w tworzywie. Należy brać tutaj pod uwagę wszystkie dodatki, stosowane powszechnie w przemyśle tworzyw sztucznych, których wpływ na końcowe produkty spalania nie jest bez znaczenia. Barwniki, utwardzacze czy uniepalniacze, mogą być przyczyną powstawania nie tylko szkodliwych, ale wręcz bardzo toksycznych związków chemicznych.

Niezależnie od wybranej technologii priorytetem jest ograniczenie wprowadzanych do środowiska naturalnego substancji, zarówno ciekłych, stałych jak i gazowych, już na etapie modelowania procesu. W rezultacie, ograniczenie emisji substancji szkodliwych do atmosfery przyniesie wymierne korzyści ekonomiczne, związane z późniejszym oczyszczaniem, np. spalin, procesem skomplikowanym i kosztownym.

Literatura

1. Ministerstwo Środowiska: *Sprawozdanie z realizacji krajowego planu gospodarki odpadami 2010 za okres od dnia 1 stycznia 2007 r. do dnia 31 grudnia 2008 r.* http://www.mos.gov.pl/g2/big/2010_01/99835f68d76915a520653040964bf956.pdf 2010, **2**, 7 (dostęp dnia 25.04.2011).
2. Sieja L.: *Charakterystyka odpadów komunalnych na podstawie badań w wybranych miastach Polski.* Ochrona powietrza i problemy odpadów 2006, **1**, 28.
3. The Plastics Portal: *Plastics – the facts 2010.* <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics---the-facts-2010.aspx> 2011, **1**, 17 (dostęp dnia 25.04.2011).
4. Brandrup J., Bittner M., Menges G.: *Recycling and recovery of plastics.* Danser Verlag 1996, **40**.
5. Ministerstwo Środowiska: *Krajowy plan gospodarki odpadami 2010.* http://www.mos.gov.pl/g2/big/2009_12/fc618be9975f2ba07e0147772822743d.pdf 2010, **4**, 46 (dostęp dnia 25.04.2011).
6. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 12.06.2007 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczenia odpadów do składowania na składowisku danego typu. Dz. U. z 2007 r., nr 121, poz. 832.
7. Nadziakiewicz J., Waclawiak K., Stelmach S.: *Procesy termicznej utylizacji odpadów.* Wyd. Politechniki Śląskiej 2007, **11**.
8. Petela R.: *Odgazowanie, zgazowanie, spalanie.* Wyd. Politechniki Śląskiej 1969, **59**.
9. Łuksa A., Olędzka E., Sobczak M.: *Piroliza jako jedna z metod recyklingu odpadów polimerowych.* Elastomery 2005, **9**, 5, 30.
10. Pinto F. i in.: *Co-gasification study of biomass mixed with plastic wastes.* Fuel 2002, **81**, 7.
11. Chomiak J., *Combustion: A study in theory, fact and application.* Abacus Press 1990.
12. Ścierański W.: *Badania procesu zapłonu odpadów w warstwie na ruszcie.* Praca doktorska. Politechnika Śląska 2001.
13. Pająk T.: *IV Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Zarządzanie środowiskiem na terenach uprzemysłowionych – nowoczesne systemy, techniki i technologie”.* Termiczne przekształcanie jako element systemu zagospodarowania odpadów komunalnych i osadów ściekowych 2005, **5**.
14. Kandefer S.: *Spalanie fluidalne odpadów i paliw niskogatunkowych.* Wyd. Politechniki Krakowskiej 1989, **79**, 10.
15. Żukowski W.: *Badania procesu spalania paliw gazowych w reaktorze z inertnym złożem fluidalnym.* Wyd. Politechniki Krakowskiej 2004, **18**, 306.
16. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 21.03.2002 r. w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów. Dz. U. z 2002 r., nr 37 poz. 339.
17. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 04.08.2003 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji. Dz. U. z 2003 r., nr 62 poz. 627.

Mgr inż. Dawid JANKOWSKI jest absolwentem Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej (2009). Praca magisterska w Instytucie Inżynierii Chemicznej i Procesowej w specjalności: Inżynieria Odnawialnych Źródeł Energii. Obecnie jest doktorantem w Instytucie Chemii i Technologii Nieorganicznej. Zainteresowania naukowe: odnawialne źródła energii, procesy wymiany ciepła i masy, spalanie, fluidyzacja.
e-mail: jankowski_dawid@o2.pl

Dr hab. inż. Witold ŻUKOWSKI, prof. PK, ukończył studia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej (1990). W 1994 r. obronił pracę doktorską, w 2005 r. przeprowadził przewód habilitacyjny. Jest kierownikiem Zakładu Chemii Nieorganicznej w Instytucie Chemii i Technologii Nieorganicznej tej uczelni. Specjalność – procesy chemiczne w reaktorach fluidyzacyjnych, spalanie, termiczna utylizacja odpadów.