

Dr hab. inż. Janusz Mikuła, prof. PK, dr inż. Michał Łach,
Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki

Zagospodarowanie odpadów poprocesowych z termicznego przekształcania odpadów komunalnych

Każdego roku na świecie wzrastają nakłady planowanych i realizowanych inwestycji związanych z budową spalarni odpadów komunalnych. Postępowanie takie umożliwia istotną redukcję objętości wytworzonych odpadów w zakresie od 80 do 95%. Jednak również w wyniku procesu spalania powstają różne materiały poprocesowe - popioły i żużle, które zawierają metale ciężkie i inne niebezpieczne substancje i powinny one zostać w odpowiedni sposób zestalone lub przetworzone tak, aby możliwe było ich bezpieczne gospodarcze wykorzystanie.

W wyniku spalania odpadów komunalnych powstaje na 1 tonę spalonych odpadów ok. 0,25 Mg żużli oraz ok. 0,075 Mg popiołów lotnych, pyłów z odpylania, placków filtracyjnych i gipsu z procesów oczyszczania spalin [9]. Obecnie na całym Świecie prowadzone są intensywne badania skoncentrowane na udoskonaleniu znanych oraz opracowaniu nowych technologii, umożliwiających bezpieczne wykorzystanie lub składowanie odpadów powstałych w wyniku spalania odpadów komunalnych i innych.

Wśród najbardziej popularnych procesów immobilizacji wyróżnić możemy [9]:

- cementowanie,
- bituminizację,
- wityfikację,
- inne technologie tj. *Synrock* czy *Geodur* - oparte na dedykowanych dla danego rodzaju odpadów mieszankach,
- geopolimeryzację.

Jak wskazują dane literaturowe, dla obecnie stosowanych metod stabilizacji, nie ma możliwości przeprowadzenia skutecznego procesu stabilizacji popiołów lotnych ze spalania odpadów komunalnych bez odpowiedniej obróbki wstępnej - np. płukania [6,9]. Powszechnie wiadomo, że stabilizacja tego typu odpadów w matrycach cementowych bez ich wstępnej obróbki nie daje możliwości obniżenia wymagalności chlorków i siarczanów do wymaganych prawem wartości dopuszczalnych. Dodatkowo chlorki i siarczany mają negatywny wpływ na trwałość matryc cementowych. Alternatywnym rozwiązaniem może być matryca na bazie geopolimerów [9].

■ Geopolimery

Jedną z metod unieszkodliwiania odpadów poprocesowych ze spalarni odpadów jest geopolimeryzacja, znajdująca w ostatnich latach coraz szer-

sze zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu [1-4]. Geopolimery to grupa materiałów określająca nieorganiczne polimery glinokrzemianowe o specyficznym składzie i właściwościach. Są one twardymi odpornymi mechanicznie materiałami posiadającymi również niezwykłą odporność na agresywne chemicznie środowiska. Termin „geopolimer” został po raz pierwszy użyty przez francuskiego naukowca - profesora Josepha Davidovitsa w 1970 r. Materiały te zostały początkowo opracowane jako ognioodporna alternatywa dla organicznych polimerów termoutwardzalnych. Jednak od tego czasu główne zastosowania spoiw geopolimerowych to aplikacje w budownictwie [1, 2].

Oprócz alternatywy dla betonów na bazie cementu portlandzkiego możliwe jest również wytwarzanie z nich spienionych betonów, czy pianek geopolimerowych [3]. Surowcami do wytwarzania geopolimerów mogą być zarówno materiały pochodzenia naturalnego takie

jak tuf wulkaniczny czy metakaolin jak również popioły lotne z elektrociepłowni oraz żużle wielkopiecowe [4, 5] a także popioły i żużle powstające na skutek spalania odpadów. Zastosowanie procesu geopolimeryzacji do immobilizacji odpadów niebezpiecznych daje szansę na zaprojektowanie procesów unieszkodliwiania, które byłyby zgodne z najlepszymi praktykami technologicznymi oraz przepisami prawa, przy zachowaniu jednoczesnej efektywności ekologicznej. Niejednokrotnie geopolimeryzacja stanowi najlepsze i najtańsze rozwiązanie długofalowe w gospodarce odpadami. Technologia ta charakteryzuje się licznymi zaletami w porównaniu do alternatywnych technologii a także wypełnia lukę rynkową w tym zakresie. Duża odporność na warunki środowiskowe pozwala na wykorzystanie takich materiałów np. w zabezpieczeniu składowisk odpadów, gdzie geopolimer może stanowić warstwę nieprzepuszczalną dla kontaktu odpadów ze środowiskiem [12].

Odpady powstające w procesie spalania stałych odpadów komunalnych, zawierające metale ciężkie takie jak: Pb, Cd, Cr, Zn mogą być skutecznie stabilizowane/zestalone przy wykorzystaniu geopolimeryzacji opartej na popiołach lotnych. Badania wykazały, że wytrzymałość na ścislenie mieszanek geopolimerowych z odpadami wzrasta w czasie [13]. W porównaniu do technologii wykorzystującej cementy portlandzkie, dużo większe możliwości immobilizacji metali ciężkich dają rozwiązania polegające na zamykaniu odpadów niebezpiecznych w geopolimerach i spoiwach aktywowanych alkalicznie. Badania dotyczące możliwości immobilizacji metali w spoiwach aktywowanych alkalicznie [7] wykazały, że żużle aktywowane alkalicznie można stosować jako środek do immobilizacji metali ciężkich. Mikrostruktura żużli aktywowanych alkalicznie wykazuje większą ilość porów żelowych w porównaniu z zaczynami na bazie cementu portlandzkiego, a jednocześnie znac-

nie mniejszą ilość porów kapilarnych.

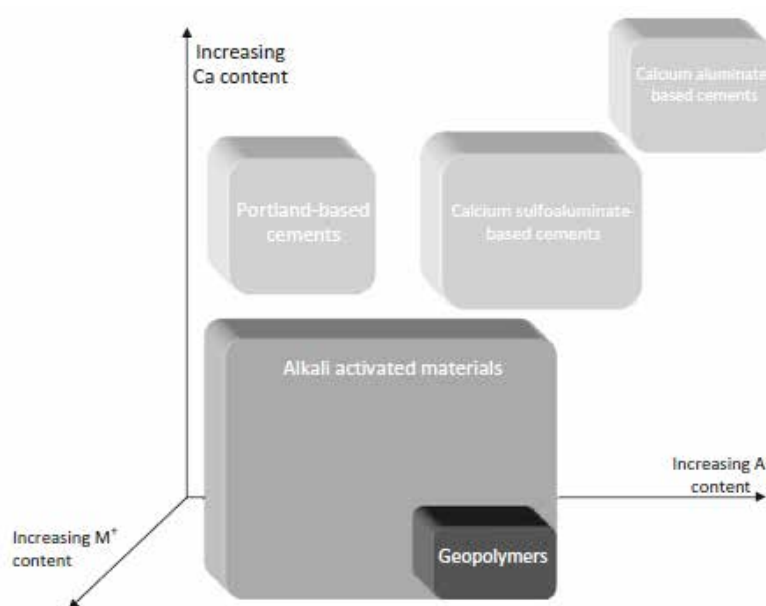
Natomiast, w przypadku immobilizacji Cr(VI) w matrycach geopolimerowych kluczowe znaczenie odgrywają jony S^{2-} , które redukują Cr(VI) do Cr(III) i umożliwiają tworzenie form nierozpuszczalnych [14].

Badania prowadzone w Polsce [9] wykazały, że wymywalność metali ciężkich z matrycy geopolimerowych zawierających popioły ze spalania odpadów komunalnych kwalifikuje je do składowania na składowiskach odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne. Badania te wykazały praktycznie 100% skuteczność immobilizacji takich pierwiastków jak bar (Ba), kadm (Cd), cynk (Zn), rtęć (Hg), nikiel (Ni), ołów (Pb). W przypadku chromu III (Cr+3) stwierdzono 97% poziom skuteczności immobilizacji. W celu unieruchomienia chromu VI (Cr+6) wprowadzano dodatki związków siarki. Badania potwierdziły niestety niską skuteczność immobilizacji arsenu (As), selenu (Se) i molibdeny (Mo) [9].

■ Konieczność wstępnego płukania odpadów

Dostępna literatura naukowa coraz częściej opisuje konieczność przeprowadzenia wstępnej obróbki polegającej na płukaniu odpadów. Nie ma możliwości przeprowadzenia skutecznego procesu stabilizacji popiołów lotnych ze spalania odpadów komunalnych bez odpowiedniej obróbki wstępnej [6, 9, 15].

Chociaż technologia geopolimerowa jest bardziej skuteczna w odniesieniu do wymywania zanieczyszczeń, to jak wykazały badania [6] uzyskane wartości wymywania np. chlorków są nadal wyższe niż ograniczenia narzucone przez np. rozporządzenia włoskie dla usuwania ustabilizowanych odpadów na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne. Jeśli chodzi o uwalnianie chloru, wartości wykryte w odpadach stabilizowanych w geopolimerach świadczą o tym, że wymagana jest wstępna obróbka odpadów.



Rys. 1. Klasyfikacja geopolimerów i spoiw aktywowanych alkalicznie w zależności od zawartości aluminium, wapnia i jonów metali [11]

Na świecie powstają już pierwsze instalacje przeznaczone do obróbki odpadów wtórnych ze spalarni poprzez płukanie. Przykładem jest technologia *Ash2salt* [8]. Cała technologia *Ash2Salt* opiera się na trzech etapach. W pierwszym etapie popiół lotny (lub inne odpady) jest płukany wodą. W etapie drugim do wytrącania metali ciężkich z odcieku stosuje się siarczki. W etapie trzecim procesu *Ash2Salt* otrzymywane są handlowe CaCl_2 , NaCl i KCl oraz wodny roztwór amoniaku lub siarczan amonu. Ponadto woda ekstrahowana jest z procesu i recykulowana do pierwszego etapu.

W Polsce również prowadzone są badania nad wykorzystaniem geopolimerów do stabilizowania odpadów poprocesowych między innymi ze spalarni odpadów. Prowadzone są również innowacyjne badania dotyczące wykorzystania odpadów ciekłych do płukania odpadów poprocesowych ze spalarni. Na uwagę zasługuje projekt realizowany przez firmę Ekologia Przedsiębiorczość Innowacje Sp. z o.o.: „Opracowanie i wdrożenie ekoinnowacyjnej technologii stabilizacji odpadów poprocesowych” w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020, działanie 1.1: Projekty B+R przedsiębiorstw, poddziałanie 1.1.1: Badania przemysłowe i prace rozwojowe realizowane przez przedsiębiorstwa. W wyniku realizacji tego projektu powstanie pierwsza w Europie linia technologiczna do efektywnej i ekonomicznej obróbki odpadów i ich skutecznej stabilizacji.

■ Wnioski

Procesy unieszkodliwiania odpadów powinny być zgodne z najlepszymi praktykami technologicznymi oraz przepisami prawa, przy zachowaniu jednoczesnej efektywności ekologicznej a także ekonomicznej. Taką szansę daje szersze zastosowanie procesu geopolimeryzacji w unieszkodliwianiu



Jak wskazują dane literaturowe, dla obecnie stosowanych metod stabilizacji, nie ma możliwości przeprowadzenia skutecznego procesu stabilizacji popiołów lotnych ze spalania odpadów komunalnych bez odpowiedniej obróbki wstępnej - np. płukania

odpadów niebezpiecznych. W wielu przypadkach technologia ta stanowi najlepsze i najtańsze rozwiązanie długofalowe w gospodarce odpadami. Posiada liczne zalety, w porównaniu z alternatywnymi technologiami i wypełnia lukę rynkową w tym zakresie. Należy jednak pamiętać o tym, że nie ma możliwości przeprowadzenia skutecznego procesu stabilizacji popiołów lotnych ze spalania odpadów komunalnych bez odpowiedniej obróbki wstępnej - np. płukania.

Literatura

- [1] Davidovits J.: *Geopolymer chemistry and application*, 2008.
- [2] Provis L., Jannie S. J. van Deventer; *Geopolymers: structure, processing, properties and industrial applications.*, 2009.
- [3] M. Łach, K. Korniejenko, J. Mikula; *Thermal Insulation and Thermally Resistant Materials Made of Geopolymer Foams ; Procedia Engineering Volume 151, 2016, Pages 410-416*International Conference on Ecology and new Building materials and products, ICEBMP 2016;
- [4] J. Davidovits; *30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs; Geopolymer 2002 Conference, October 28-29, 2002, Melbourne, Australia*
- [5] Xu H., Van Deventer J., *The geopolymerisation of aluminosilicate minerals., International Journal of Mineral Processing* 59 (3), 2000, str.: 247-266
- [6] Ferone C., Colangelo F., Messina F., Santoro L., Cioffi R., *Recycling of Pre-Washed Municipal Solid Waste Incinerator Fly Ash in the Manufacturing of Low Tempera-*

ture Setting Geopolymer Materials; Materials 2013, 6, 3420-3437

[7] Deja J., *Immobilization of Cr6+, Cd2+, Zn2+ and Pb2+ in alkali-activated slag binders, Cement and Concrete Research* 32 (2002) 1971-1979

[8] <http://www.easymining.se/>

[9] Mikula J., Łach M., Mierzwiński D., *Sposoby zagospodarowania popiołów i żużli ze spalarni odpadów; Inżynieria Ekologiczna / Ecological Engineering Vol. 18 (3), 2017*

[10] Mikula J. *Innowacyjne metody zagospodarowania odpadów poprocesowych ze spalania odpadów, I Ogólnopolski Kongres Recyklingu, 2013, Warszawa,*

[11] Provis J. L., Van Deventer J. S.J.: *Alkali Activated Materials, Rilem, 2014*

[12] Korniejenko K., Mikula J., *Przegląd technologii immobilizacji odpadów niebezpiecznych z wykorzystaniem geopolimerów; W: Rozwiązania proekologiczne w zakresie produkcji, Politechnika Krakowska, s. 161-179, 2014*

[13] Y. Luna Galiano, C. Fernández Pereira, J. Vale, *Stabilization/solidification of a municipal solid waste incineration residue using fly ash-based geopolymers, Journal of Hazardous Materials* 185 (2011) 373-381

[14] Zhang J., Provis J.L., Feng D., van Deventer J.S.J., *Geopolymers for immobilization of Cr6+, Cd2+, and Pb2+, Journal of Hazardous Materials* 157 (2008) 587-598

[15] Hui-Sheng Shi, Li-Li Kan, *Leaching behavior of heavy metals from municipal solid wastes incineration (MSWI) fly ash used in concrete, Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 750-754.