

## ALKALICZNA AKTYWACJA POPIOŁÓW I ŻUŻLI ZE SPALARNI ODPADÓW

### ALKALINE ACTIVATION OF ASH AND SLAGS FROM WASTE INCINERATION PLANTS

**Michał Łach**

**Janusz Mikula**

Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki

Wydział Mechaniczny

Instytut Inżynierii Materiałowej

al. Jana Pawła II 37

31-864 Kraków

e-mail: mlach@pk.edu.pl

**Abstract:** The paper concerns testing and treatment of post-process waste from waste incineration plants with alkaline activation. The paper presents research results on ash and slag from thermal waste treatment processes, which were exposed to alkaline solutions. The results of the research of waste which solidified by geopolymerization and the research results of the hydrothermal activation in order to obtain the zeolites, are presented. For ash and slag treated with geopolymerization we present the results of compressive strength and selected results of leaching. For the waste which were treated with hydrothermal synthesis, we present the particle morphology (SEM) of the obtained zeolites. The research confirmed the possibility of immobilization of ash and slag in geopolymers and the possibility of obtaining zeolites from certain types of waste generated in waste incineration plants.

Geopolymers containing 70% of the waste 19 01 11 characterized by a compressive strength greater than 5 MPa and geopolymers containing 40% of the waste 19 01 14 have a compressive strength greater than 8 MPa. Leaching of elements does not exceed the limit values for leaching of hazardous waste landfill.

**Keywords:** ashes and slags, waste incinerators, immobilization, alkaline activation.

#### Wprowadzenie

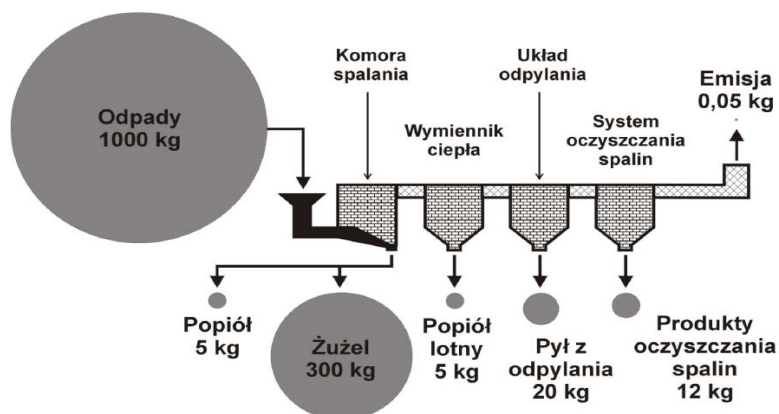
Spalanie odpadów jest metodą, która jest powszechnie stosowanym elementem systemu gospodarki odpadami w krajach Unii Europejskiej. Spalanie umożliwia bezpieczną dla środowiska naturalnego utylizację odpadów stałych i płynnych oraz gwarantuje dotrzymanie wszystkich wymogów stanowiących o neutralności ekologicznej spalarni [6]. Dzięki termicznej utylizacji odpadów możemy zmniejszyć ich ilość a także przetworzyć zawartą w nich energię. W chwili obecnej możliwa jest redukcja od 80% objętości odpadów (bez przetwarzania żużla) do 95% (z przetwarzaniem żużla). Jeżeli chodzi o ciężar odpadów to możliwa jest jego redukcja od 60% do 70% [7]. Należy jednak pamiętać także o tym, że w wyniku procesu spalania powstają odpady w postaci popiołów lotnych i żużli. Szacuje się, że na jedną tonę odpadów przypada ponad 340 kg pozostałości stałych. Na ilość tą składają się: 5 kg popiołu, 300 kg żużla, 5 kg popiołu lotnego, 20 kg pyłu z odpylania, 12 kg produktów z systemu oczyszczania spalin (rys. 1). Wymienione produkty, które powstają w wyniku spalania odpadów muszą być odpowiednio

zagospodarowane, aby nie stwarzały zagrożenia dla środowiska naturalnego [5].

W związku z planowanymi i realizowanymi inwestycjami w Polsce w zakresie budowy spalarni odpadów komunalnych, przewiduje się, że po 2020 roku powstawać będzie w wyniku spalania odpadów, około 430 tys. Mg/rok odpadów niebezpiecznych, w tym 160 tys. Mg/rok odpadów z procesów oczyszczania gazów, które zawierają znaczne ilości metali ciężkich oraz dioksyn usuniętych w procesie oczyszczania gazów spalinowych (zaliczane są do odpadów niebezpiecznych). Z tego też powodu należy poszukiwać metod i technologii umożliwiających bezpieczne przetwarzanie takich odpadów. Jednym z ciekawszych rozwiązań jest w tym wypadku alkaliczna aktywacja popiołów i żużli ze spalarni odpadów. Chodzi głównie o procesy geopolimeryzacji umożliwiające zestalanie/stabilizację odpadów wtórnych ze spalarni a także o hydrotermalną alkaliczną aktywację w celu syntezy zeolitów. Proces geopolimeryzacji polega na wiązaniu odpadów w spoiwie aktywowanym alkalicznie. Odpady powstające w procesie spalania stałych odpadów komunalnych i zawierające metale ciężkie takie jak Pb, Cd, Cr, Zn mogą być skutecznie stabilizowane/zestalane przy wykorzystaniu geopolimeryzacji

opartej na popiołach lotnych. Jak wykazały badania [4] wytrzymałość na ściskanie opracowanych mieszanek wzrastała w czasie a największy przyrost wytrzymałości obserwowano w temperaturze pokojowej. Zastosowanie cementu portlandzkiego i wapna powoduje zwiększenie odporności, jednak wykorzystanie żużla w mieszaninie geopolimeru powoduje największy wzrost wytrzymałości na ściskanie. Wykorzystanie kaolinu lub metakaolinu nie daje znaczącej poprawy właściwości mechanicznych. Badania wykazały również, że próbki

utwardzane w temperaturze 60°C charakteryzują się większą odpornością niż te utwardzone w temperaturze pokojowej. Przeprowadzona ocena oddziaływania na środowisko wykazała, że w zależności od rodzaju testu wmywania (ługowania) zachowanie się próbek jest inne. Zn, Sb i Sn były bardzo dobrze unieszkodliwione, a Mo, V i Cr wykazały najgorsze wyniki w większości mieszanin, niezależnie od stosowanej metody immobilizacji [4].



Rys. 1. Ilości odpadów wtórnych powstających w spalarniach odpadów komunalnych [9].

Zastosowanie procesu geopolimeryzacji do unieszkodliwiania odpadów ze spalarni odpadów jest alternatywą dla stabilizacji takich materiałów w matrycach cementowych. Istnieją badania [1] pokazujące możliwości wykorzystania popiołów lotnych i dennych (żużli) ze spalarni odpadów medycznych w matrycach cementowych w celu bezpiecznego ich składowania na składowiskach odpadów innych niż niebezpieczne lub też ponownego użycia tych materiałów w przemyśle budowlanym. Odpady takie mogą być stabilizowane przy wykorzystaniu cementu portlandzkiego. Badane były następujące stosunki cementu/popiół lotny (lub żużel): 60:40, 50:50, 40:60, 30:70. Wszystkie mieszanki/zestawione odpady charakteryzowały się wartościami wytrzymałości na ściskanie przekraczającymi wartości normowe przewidziane dla zestawionych odpadów (0,414 MPa po 28 dniach). Testy wmywania również wykazały wartości akceptowalne, stężenia metali ciężkich były niższe niż granice regulacji prawnych dla tego rodzaju materiałów.

Zastosowanie procesu geopolimeryzacji daje lepsze rezultaty w porównaniu do zestawiania z wykorzystaniem cementu portlandzkiego ze względu na wyższe wytrzymałości mechaniczne zestawionych materiałów a także większy poziom immobilizacji metali ciężkich. Zastosowanie procesu geopolimeryzacji w unieszkodliwianiu odpadów niebezpiecznych daje szansę na wykorzystanie procesów unieszkodliwiania, które byłyby zgodne z najlepszymi praktykami technologicznymi oraz przepisami prawa, przy zachowaniu jednocześnie efektywności ekologicznej. W wielu przypadkach

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. Korzyścią jest również możliwość wykorzystania uzyskanego materiału np. w szeroko pojętym budownictwie. Duża odporność na warunki środowiskowe pozwala na wykorzystanie go np. w zabezpieczeniu składowisk odpadów, gdzie geopolimer taki może stanowić warstwę nieprzepuszczalną dla kontaktu odpadów ze środowiskiem [3].

Interesującym rozwiązaniem w procesach przetwarzania odpadów ze spalarni odpadów są procesy alkalicznej aktywacji hydrotermalnej. Możliwa jest alkaliczna aktywacja pewnych grup odpadów mająca na celu uzyskiwanie zeolitów. Zeolity są krystalicznymi, porowatymi, uwodnionymi glinokrzemianami metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych. Szkielet zeolitów składa się z  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$  tworząc czworościan, narożniki mają ładunek ujemny, który jest równoważony przez kationy, poruszające się swobodnie poza szkieletem [2]. Jak wykazały badania poprzez hydrotermalną aktywację możliwe jest uzyskanie zeolitów A i zeolitów P oraz sodalitu z popiołów lotnych ze spalarni odpadów [8]. W wyniku innych badań przeprowadzonych przez [10] stwierdzono możliwość uzyskiwania z popiołów ze spalarni odpadów między innymi takich faz jak kankrynit i zeolit typu X.

W niniejszej pracy przedstawiono przykładowe wyniki badań popiołów i żużli poddanych alkalicznej aktywacji w celu ich bezpiecznego przetworzenia.

## Material badany i metody badań

Badania nad alkaliczną aktywacją popiołów i żużli ze spalarni odpadów realizowane są w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Krakowskiej wspólnie z AGH i Politechniką Warszawską oraz firmą Mo-BRUK S.A. - w ramach projektu: „Innowacyjne i bezpieczne ekologicznie metody unieszkodliwiania pyłów, żużli i popiołów ze spalarni odpadów komunalnych i innych procesów termicznych”. Projekt ten jest finansowany w ramach Programu GEKON (Nr umowy: GEKON 1/05/213240/35/2015), współfinansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju oraz Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej.

Głównym celem projektu jest rozwiązanie problemu zagospodarowania odpadów z procesu spalania z obecnych i przyszłych instalacji spalarniowych w Polsce przez przeprowadzenie badań naukowych, prac rozwojowych oraz wdrożenie powstałych w ich wyniku innowacyjnych technologii proekologicznych w zakresie unieszkodliwiania pyłów, żużli i popiołów ze spalarni odpadów komunalnych, w tym immobilizacji odpadów niebezpiecznych.

W realizowanym projekcie „Innowacyjne i bezpieczne ekologicznie metody unieszkodliwiania pyłów, żużli i popiołów ze spalarni odpadów komunalnych i innych procesów termicznych” badane są m.in.:

190107\* - Odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych;

190111\* - Żużle i popioły paleniskowe zawierające substancje niebezpieczne;

190112 – Żużle i popioły paleniskowe inne niż wymienione w 190111;

190113\* - Popioły lotne zawierające substancje niebezpieczne;

190114 – Popioły lotne inne niż wymienione w 190113;

190115\* - Pyły z kotłów zawierające substancje niebezpieczne.

Alkaliczną hydrotermalną aktywację przeprowadzono w ten sposób, że odpowiednio odmierzoną ilość surowca

przeznaczonego do syntezy mieszano z wodnym roztworem wodorotlenku sodu (o czystości >98%) o stężeniu 5M. Próbkę umieszczono w naczyniu polipropylenowym, dokładnie wymieszano i szczelnie zamknięto. Naczynia umieszczono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 80°C przez okres 24 godzin. Po procesie zeolityzacji próbki przefiltrowywano w celu usunięcia pozostałego po aktywacji roztworu. Następnie próbki przemywano 10 l wody destylowanej tak, aby uzyskać pH około 10. Procesy filtracji oraz przepłukiwania prowadzono przy wykorzystaniu bibuły filtracyjnej do analizy jakościowej z czystej celulozy i puchu bawełnianego o czasie filtracji 10 s. Końcowym etapem syntezy było suszenie próbek w temperaturze 105°C przez 6 godzin.

Geopolimery wykonano na bazie popiołów lotnych z Elektrociepłowni Skawina. Roztworem aktywującym był 12M roztwór wodorotlenku sodu oraz szkła wodnego sodowego. Badanie wytrzymałości na ściskanie przeprowadzono przy użyciu maszyny wytrzymałościowej MATEST 3000kN.

Morfologia przedstawionych poniżej próbek przereagowanych materiałów została zbadana z wykorzystaniem mikroskopu skaningowego JEOL JSM-820. Próbkę zostały wcześniej odpowiednio przygotowane. Niewielkie ilości materiałów wysuszono do stałej masy a następnie umieszczono na podłożu węglowym zapewniającym odprowadzenie ładunku z próbki. Materiały napyłono cienką warstwą złota przy użyciu napyłarki JEOL JEE-4X.

## Podsumowanie - wyniki badań i wnioski

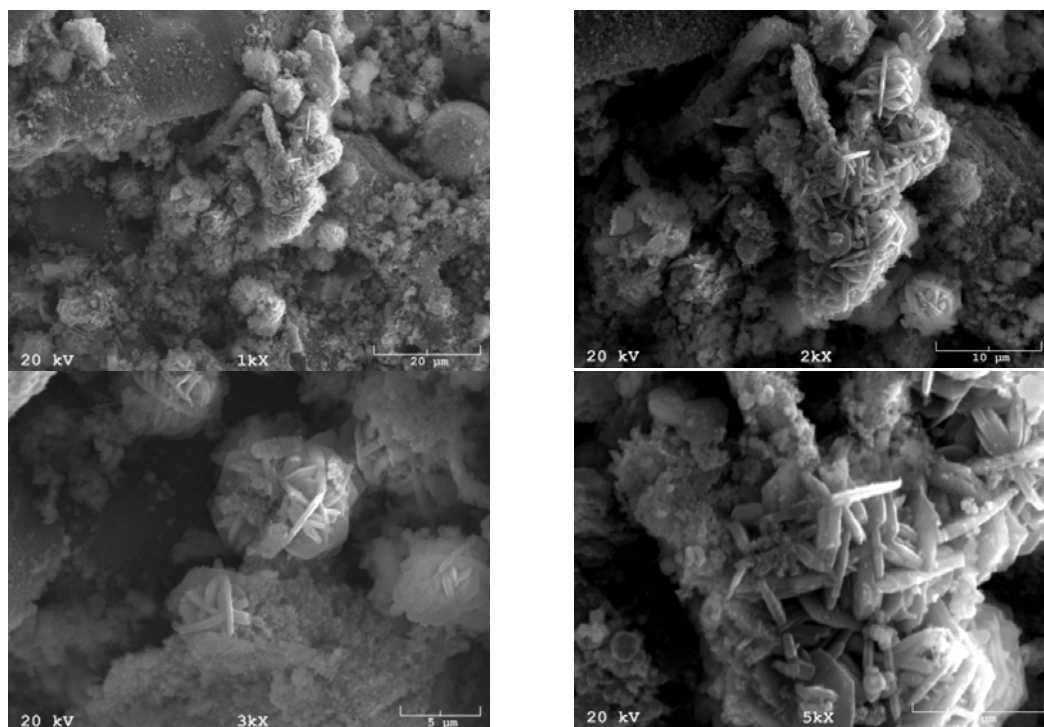
Na rys. 2 przedstawiono wygląd materiałów badanych i poddanych procesom alkalicznej aktywacji poprzez geopolimeryzację i wytworzenie zeolitów. Próbkę oznaczoną numerem 5 to odpad o kodzie 190111\* - Żużle i popioły paleniskowe zawierające substancje niebezpieczne, próbka oznaczona numerem 11 to odpad o kodzie 190114 – Popioły lotne inne niż wymienione w 190113.



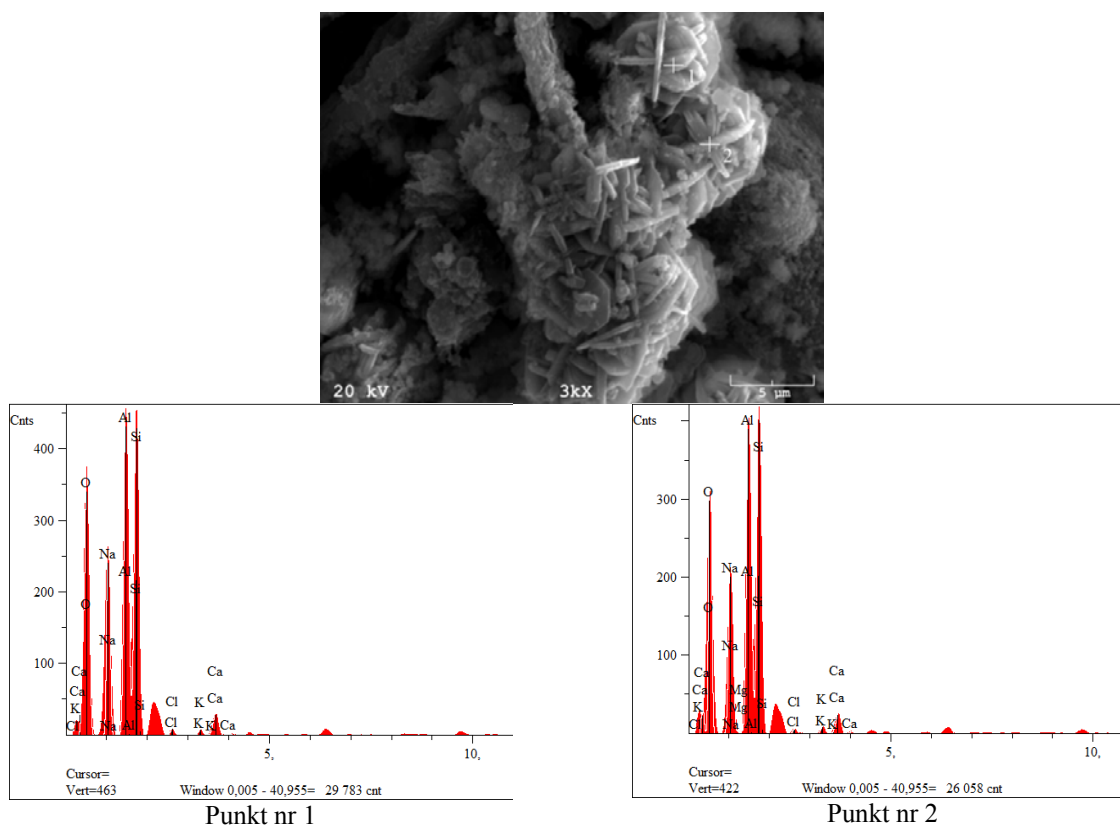
Rys. 2. Materiały badane: 5- żużel, 11 – popiół ze spalarni odpadów.

Na rys. 3 przedstawiono fotografie SEM próbki 5 po synteze zeolitów metodą hydrotermalną. Widoczne są ziarna, kryształy charakterystyczne dla form zeolitytowych. Posiadają one regularny kształt, ich wygląd zbliżony jest do sodalitu. Krawędzie cząstek są często

ostre, kryształy występują jako konglomeraty. Rys. 4 przedstawia punktową analizę składu chemicznego. Potwierdzeniem przereagowania badanego materiału jest sód (Na), który wbudował się w strukturę materiału i analiza chemiczna wykazuje jego znaczne ilości.



Rys. 3. Morfologia próbki nr 5 po syntezie hydrotermalnej w 5 molowym roztworze NaOH.



Rys. 4. Punktowa analiza składu chemicznego dla próbki nr 5 poddanej procesowi syntezy hydrotermalnej.

W tabeli 1 przedstawiono wybrane wyniki badania wymywalności oraz wytrzymałości na ściskanie zestalonych odpadów poprzez geopolimeryzację. Geopolimery

zawierające 70% odpadu PK5 charakteryzują się wytrzymałością na ściskanie powyżej 5 MPa, natomiast geopolimery zawierające 40% odpadu PK 11 posiadają

wytrzymałość na ściskanie powyżej 8 MPa. Poziom wymywania pierwiastków nie przekracza dopuszczalnych wartości wymywania na składowisku odpadów niebezpiecznych. Zaobserwowano zwiększoną wymywalność części pierwiastków z geopolimerów w sto-

sunku do odpadów w stanie dostawy. Jest to związane z użyciem popiołów lotnych w procesach geopolimeryzacji i ze zwiększoną wymywalnością pewnych pierwiastków czy związków w środowisku alkalicznym.

Tabela 1. Wyniki badania wymywalności i wytrzymałości na ściskanie zestalonych odpadów poprocesowych ze spalarni odpadów w procesach geopolimeryzacji.

Składnik	Dopuszczalne wartości wymywania na składowisku odpadów niebezpiecznych [mg/l]	Wymywalność odpadu w stanie dostawy [mg/l]		Materiały przetworzone	
		PK 5	PK 11	70% PK5 + 30 % popiołu [mg/l]	40% PK11 + 60% popiołu [mg/l]
Chlorki (Cl <sup>-</sup> )	2 500	204	25	301	1 864
Siarczany (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	5 000	137	831	466	1 023
Fluorki (F <sup>-</sup> )	50	0,30	5,22	5,28	5,44
Arsen (As)	2,5	0,05	0,05	1,502	0,761
Kadm (Cd)	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1
Ołów (Pb)	5	0,10	0,1	0,10	0,10
(TDS)	10 000	750	1 438	3 130	10 420
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	-	-	-	5,41	8,14

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono przydatność wybranych odpadów poprocesowych ze spalarni odpadów do wytwarzania zeolitów w procesach hydro-

termalnej alkalicznej aktywacji. Odpady ze spalarni odpadów mogą być również w sposób bezpieczny zestalane przy wykorzystaniu technologii geopolimerów.

### Literatura

- Anastasiadou, K., Christopoulos, K., Mousios, E., Gidarakos, E., Solidification/stabilization of fly and bottom ash from medical waste incineration facility, *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 207–208, p. 165–170.
- Grela A., Hebda M., Łach M., Mikuła J., Thermal behavior and physical characteristics of synthetic zeolite from CFB-coal fly ash, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, Vol. 220, pp. 155–162.
- Korniejenko, K., Mikuła, J., Przegląd technologii immobilizacji odpadów niebezpiecznych z wykorzystaniem geopolimerów, W: Rozwiązania proekologiczne w zakresie produkcji, Politechnika Krakowska, Kraków, 2014, s. 161-179.
- Luna Galiano, Y., Fernández Pereira, C., Vale, J., Stabilization/solidification of a municipal solid waste incineration residue using fly ash-based geopolymers, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185, pp. 373–381.
- Łegowik, I., Zawada, A., Iwaszko, J., Strzelecka, M., Otrzymywanie ceramicznych materiałów kompozytowych na bazie żużli, popiołów i pyłów ze spalarni odpadów stałych, W: Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska, Tom 3, Praca zbiorowa pod red. T.M. Traczewskiej, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2013.
- Łowkis, J., Jagiełło, R., Kaczmarski, K., Surowiec, M., Termiczna utylizacja odpadów przemysłowych i jej oddziaływanie na środowisko, *Ochrona Środowiska*, 1994, 3-4 (54-55), s. 57-64.
- Mokrosz, W., Ekologiczne aspekty oczyszczania spalin ze spalarni odpadów komunalnych i przemysłowych; <http://mokrosz.pl/wp-content/uploads/pl/pdf/Spalarnie.pdf> (dostęp 5.06.2016).
- Tamura, Ch., Matsuda, M., Miyake, M., Conversion of Waste Incineration Fly Ash into Zeolite A and Zeolite P by Hydrothermal Treatment, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2006, 114 [2], pp. 205-209.
- Wielgościński, G., Wtórne odpady ze spalania odpadów komunalnych. Bariery i perspektywy ich wykorzystania, <http://www3.gdos.gov.pl/Documents/GO/Spotkanie%2026.10.2011/Wtorne-odpady-ze-spalania-odpadow-komunalnych.pdf> (dostęp 5.06.2016).
- Yang, G., Yang, T-Y., Synthesis of zeolites from municipal incinerator fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 1998, 62, pp. 75-89.

Pracę zrealizowano w ramach projektu „Innowacyjne i bezpieczne ekologicznie metody unieszkodliwiania pyłów, żużli i popiołów ze spalarni odpadów komunalnych i innych procesów termicznych”. Projekt jest finansowany w ramach Programu GEKON (Nr umowy: GEKON1/05/213240/35/2015), współfinansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju oraz Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej.