

MINERALOGICAL ENGINEERING OF ENVIRONMENT. MINERALOGICAL TECHNOLOGY OF TOTAL DESTRUCTION OF AZBESTOS.

Mineralogiczna inżynieria środowiska. Mineralogiczna technologia totalnej destrukcji azbestu.

Maciej Pawlikowski*, Władysław Kamusiński, Andrzej Pietrasz, Łukasz Wdowczyk

*/ Katedra Mineralogii, Petrografii i Geochemii. AGH, 31-432 Kraków, al. Mickiewicza 30, Poland, e-mail:mpawlik@agh.edu.pl

Abstract

Presented method leads to the loss of asbestos fibers, and thus eliminates the carcinogenic properties of materials containing asbestos. It was conducted in phases I-III.

It involves holding at high temperatures of granulated mass obtained e.g. from powdered asbestos-cement roofing material mixed with additives in appropriate proportions. The process is exothermic and is carried out in rotary kilns used in the production of cement. The resulting product is a kind of clinker which does not contain asbestos fibers. The technology examined in laboratory conditions was tested and confirmed in the semi-technical conditions in the Department of Glass and Building Materials in Krakow of the Institute of Ceramics and Building Materials in Warsaw, and it was assessed positively.

The product obtained by means of this technology may be used (marketed) in a number of industries which reduces the cost of the processing of asbestos and its derivatives into an asbestos-free product.

The current handling of asbestos and its derivatives involves removing of the asbestos-cement roofing material and burying it in special dumping grounds. So this is not liquidation of asbestos, but its mere removal from one place to another, where it still can enter the environment. The presented patented technology completely eliminates asbestos and its negative impact on the environment, including in particular a possible development of cancer in humans.

Key words: chrysotile asbestos, liquidation.

Streszczenie

Prezentowana metoda prowadzi do zaniku azbestowych likwidując tym samym kancerogenne warunki materiału zawierającego azbest. Eksperymenty prowadzono w trzech etapach I-III. Finalnie wymaga ona wysokich temperatur

i utworzenia granulatu ze zmielonego eternitu zdjętego z dachów domów oraz odpowiednich ilości dodatków. Proces jest egzotermiczny i wymaga prowadzenie w piecach obrotowych np. używanych do produkcji cementu. Otrzymany wypalony granulak to rodzaj klinkru nie zawierającego włókien azbestowych. Technologia została sprawdzona w Instytucie ceramiki i materiałów budowlanych, a otrzymane wyniki potwierdziły zniknięcie chryzotyłu.

Granulak otrzymany w p tym procesie technologicznym nie jest odpadem lecz może być użyty w wielu dziedzinach gospodarki.

Obecnie stosowana technologia likwidacji eternitu zawierającego azbest polega na zdejmowaniu płyt eternitowych z dachów domów, pakowaniu go do worków azbestowych i zakopywaniu ich w odpowiednich mogiłnikach. Oznacza to praktycznie przeniesienie eternitu i azbestu z jednego środowiska (atmosferycznego) do środowiska glebowego. Prezentowana, opatentowana technologia całkowicie likwiduje azbest i jego negatywny wpływ na środowisko, włączając w to potencjalne zagrożenie nowotworowe.

Słowa kluczowe: azbest chryzotylowy, likwidacja

Wprowadzenie

Azbesty zwłaszcza chryzotyl ale także krokidolit są minerałami uznawanymi za kancerogenne. Stwierdzono bowiem zależność między ilością nowotworów zwłaszcza płuc i obecnością chryzotyłu w środowisku, a zwłaszcza w powietrzu (Harris, Kahwa 2003)

Prace nad termiczną likwidacją azbestu prowadzone były przez wielu badaczy już od lat 50 XX. w. (Brindley, Zussman, 1957), przyspieszyły w latach 1990-2010 (Jeyaratnam, West 1994, MacKenzie, Meinhold 1994 Klimas, 1998

Gualtieri, Tartaglia, 2000. Domka et al. 2001, Dellisanti et al. 2002, Plescia et al. 2003, Piłat, Zielińska 2006, Gualtieri et al. 2008, 2010, Hashimoto et al 2008, Giacobbe et al 2010). Podejmowano także próby syntezy z chryzotyłu polimerów silikonowych (Habaue et al 2006). Próbowano także destrukcji chryzotyłu z użyciem odczynników chemicznych (Sugama et al. 1998) i gazów (Yanagisawa et al. 2009). Interesujące wyniki otrzymali badacze prowadzący próby wykorzystania chryzotyłu do produkcji wyrobów ceramicznych (Zaręba et al. 2010, 2011).

Publikowane badania prowadzone w różnych warunkach termicznych, przeważnie bez dodatków do przetwarzanego eternitu, zwłaszcza innych odpadów przemysłowych niebezpiecznych dla środowiska tak by likwidować nie tylko chryzotyl lecz równocześnie inne odpady.

Wyniki badań

Badania eternitu użytego w eksperymentach

Przed eksperymentami prowadzącymi do likwidacji azbestu wykonano mineralogiczne badania eternitu tj. produktu cementowo-azbestowego, który w Polsce występuje na dachach domów jako ich pokrycie w ilości wielu milionów ton. Rentgenowska analiza fazowa (Fig.1) pozwoliła stwierdzić, że obok chryzotyłu (azbest) eternit zawiera głównie portlandyt oraz domieszkę hydrogrossularu, kalcytu i weterytu. Ilość chryzotyłu zawarta w tym eternicie wynosi do 20 % co wykazały planimetryczne analizy mikroskopowe prowadzone z zastosowaniem mikroskopii polaryzacyjnej do światła przechodzącego.

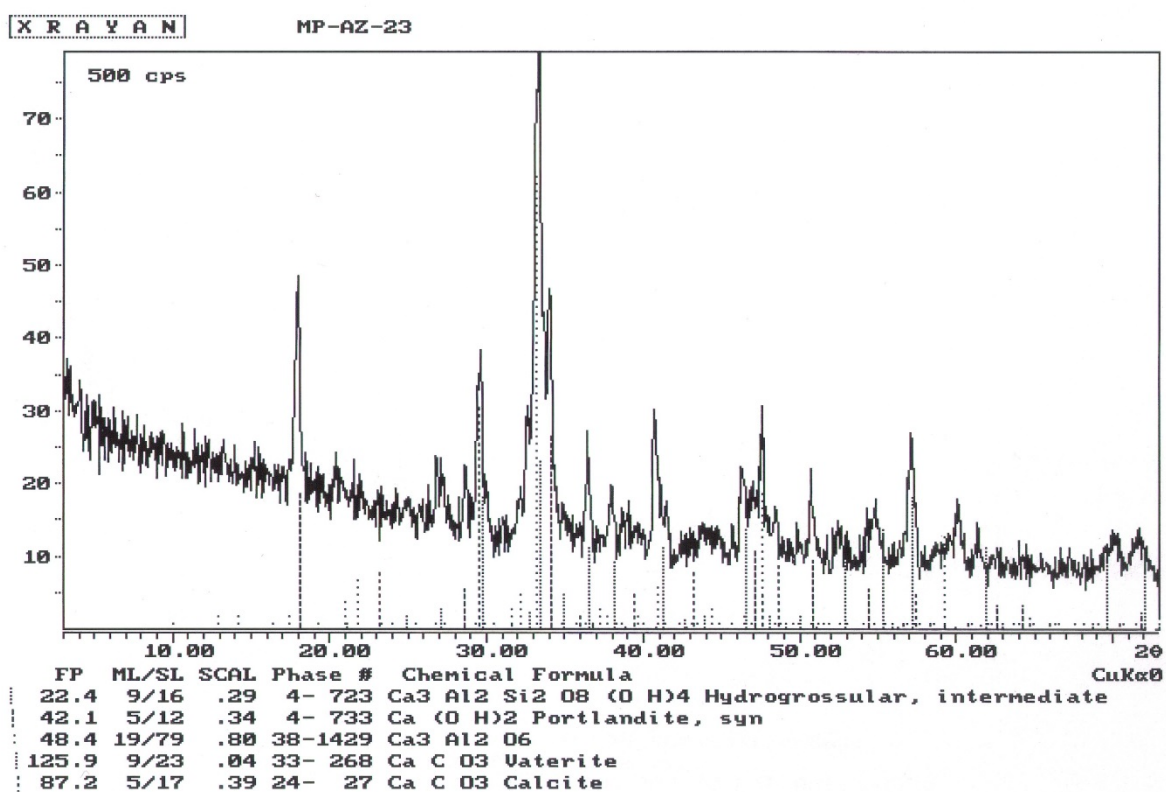


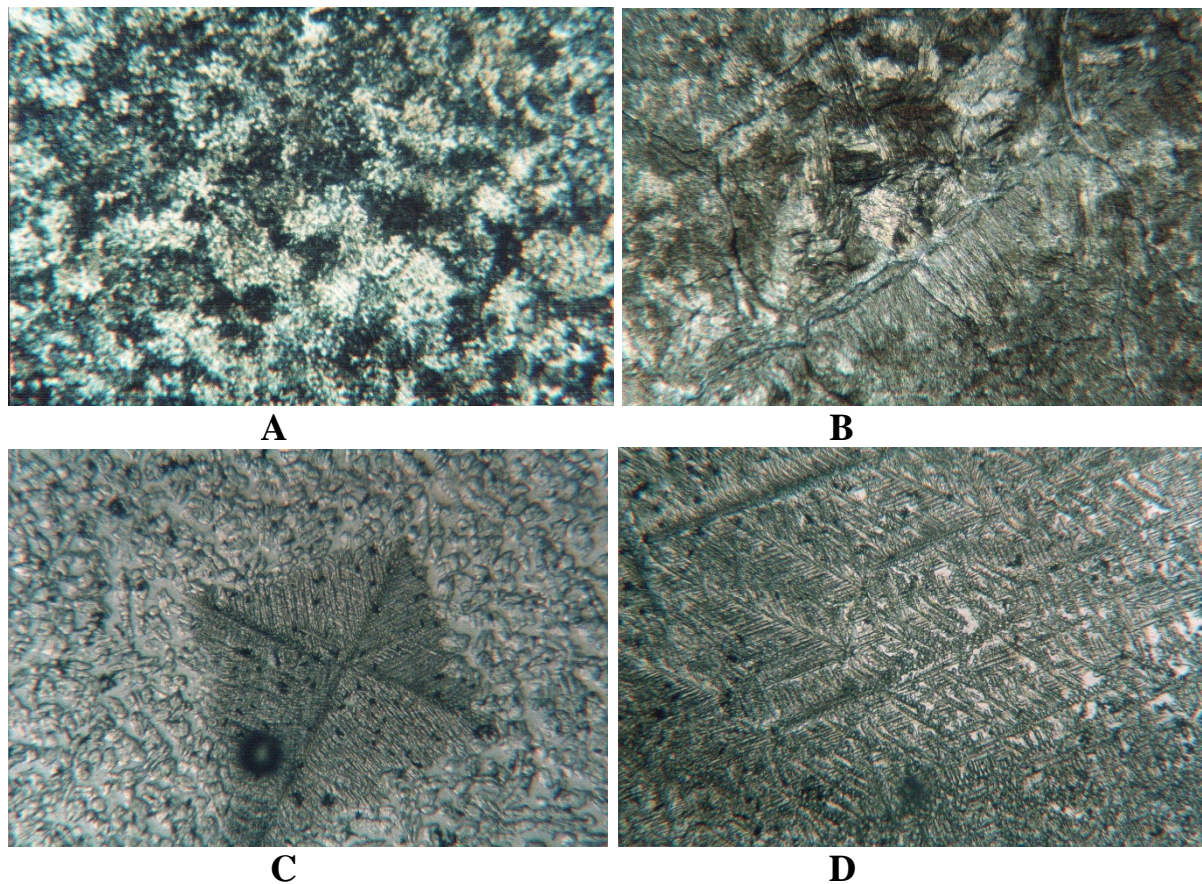
Fig. 1 X-ray pattern of etherinte used in experimental processes

Badania eksperymentale prowadzące do likwidacji azbestu w eternicie prowadzono w etapach I-III.

Etap I.

Przeprowadzona została transformacja eternitu bez dodatków w wysokich ciśnieniach i temperaturach. Efektem tych eksperymentów prowadzonych w temperaturze 400 - 1350 °C i ciśnieniu 4-6 GPa była transformacja składników

eternitu do krystalicznych krzemianów i glinokrzemianów przy całkowitym zniknięciu refleksów chryzotylowych (Fig. 2).



Fot. 1 Mikroskopowe obrazy faz tworzących się ze sproszkowanego eternitu
A- Eternit po 400°C i po 4 GPa, B - Eternit po 600°C i po 4 GPa, C-
Eternit po 1040°C 5 GPa, D - Eternit po 1350°C i 6GPa. Mikroskop polaryzacyjny, 1 polaroid, powiększenie 120 x.

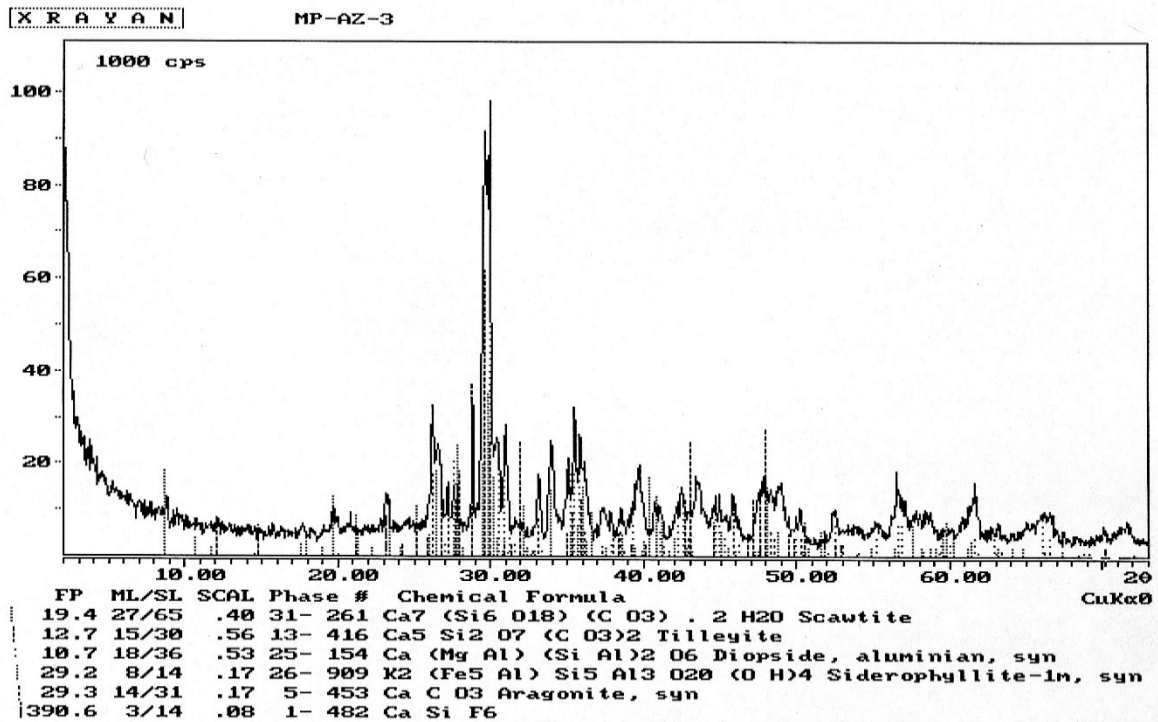
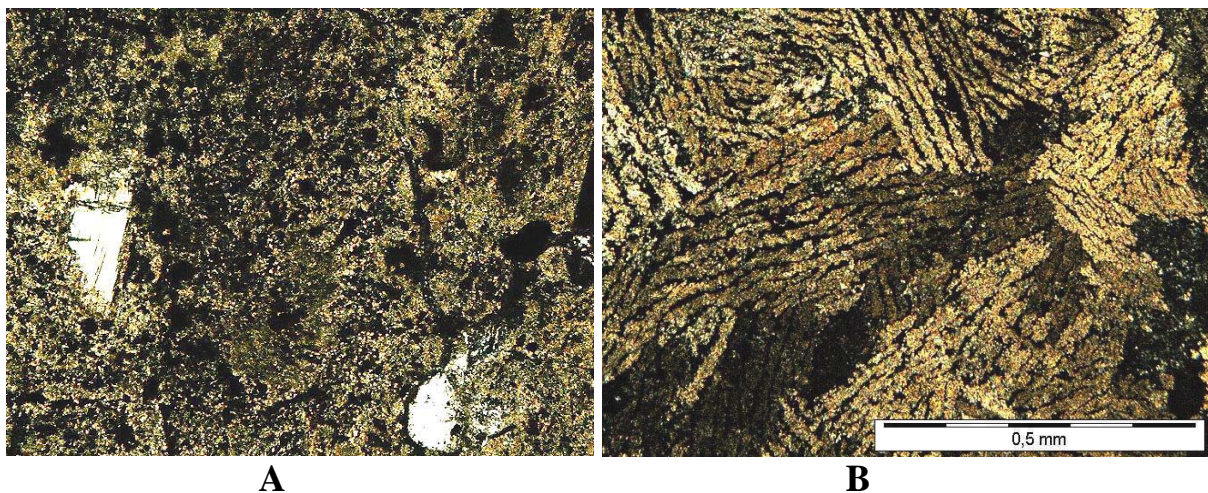


Fig. 2 Przykładowy dyfraktogram rentgenowski syntetyku powstałego w temperaturze 800 °C i ciśnieniu 4 GPa. Czas transformacji 120 sekund.

Etap II

W tym etapie badań prowadzono transformacja eternitu (a przede wszystkim chryzotyłu) z różnymi dodatkami (topnikami) bez zastosowania wysokich ciśnień lecz przy różnych temperaturach. Eksperymenty miały na celu redukcję temperatury i oszczędność energii w procesie transformacji. Tak prowadzona synteza doprowadziła do powstania produktów o różnej krystaliczności (Fot. 2) zupełnie pozbawionych chryzotyłu i zawierających głównie krzemiany i glinokrzemiany (Fig. 3).



Fot. 2 Mikroskopowe obrazy faz utworzonych ze sproszkowanego eternitu zmieszanego ze skaleniem potasowym. A- eternit + topnik temperatura 400 °C. B - eternit + topnik temperatura 800 °C

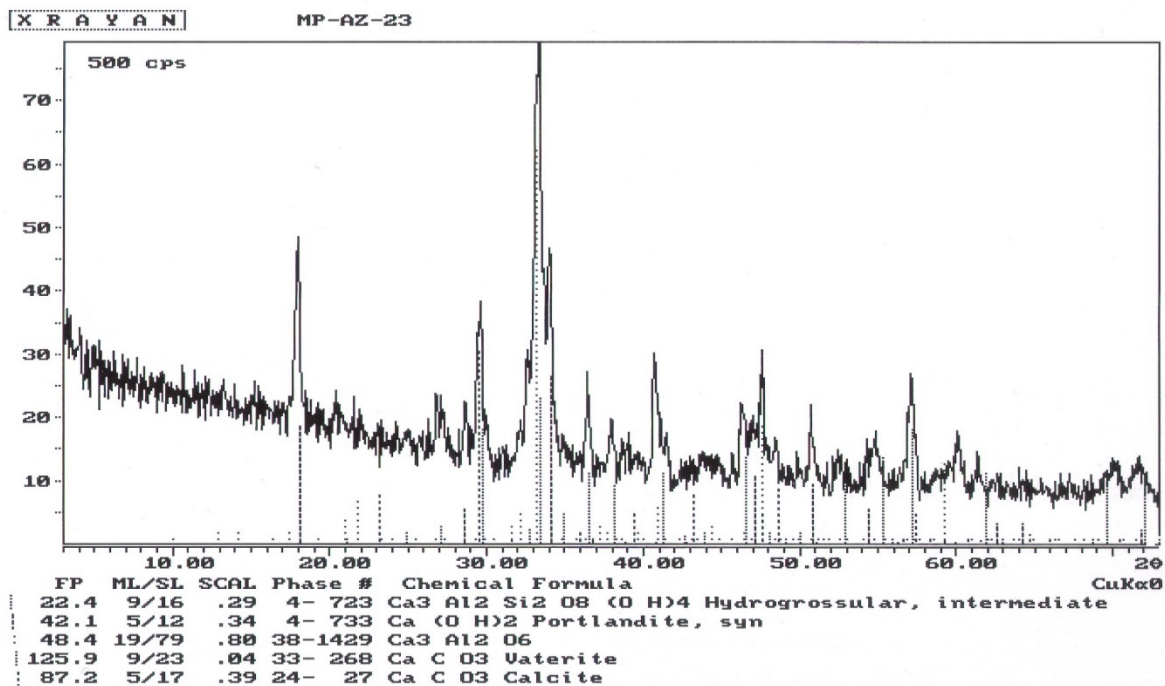


Fig. 3 Przykładowy dyfraktogram rentgenowski bezazbestowego syntetyku powstałego w temperaturze 800 °C. Czas transformacji 120 sekund

Etap III

Wiedza i dane uzyskane w poprzednich eksperymentach stanowiły podstawę do podjęcia transformacji eternitu w skali półtechnicznej. Sproszkowany eternit mieszano z dodatkami. Transformacje przeprowadzono w wysokich temperaturach najpierw w warunkach laboratoryjnych, a następnie w skali półtechnicznej. Prowadzono je w Oddziale Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie Zakładzie Doświadczalnym. 31-983 Kraków, Ul. Cementowa 8.

Opisana poniżej technologia ta jest chroniona patentem nr 215074 pt. Sposób utylizacji azbestu i/lub wyrobów zawierających azbest, przyznanego przez Urząd Patentowy RP w dniu 2013.11.06 (Fig. 4).



Fig. 4 Patent przyznany przez Urząd Patentowy RP na sposób utylizacji azbestu i/lub wyrobów zawierających azbest

Transformacje eternitu , a w szczególności azbestu chryzotylowego wykonano w zestawie stanowiącym mieszaninę eternitu oraz dodatku (odpadu z kopalń węgla).

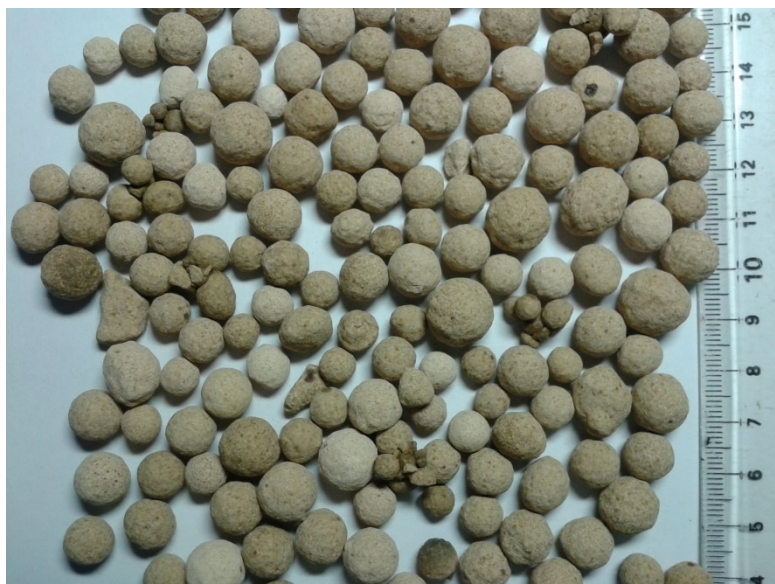
Zgodnie z założeniami kontrolowano stopień przetworzenia azbestu w zestawie, na podstawie zaniku na dyfraktogramach rentgenowskich refleksów d_{hkl} charakterystycznych dla chryzotylu, będącego podstawowym minerałem azbestu w przetwarzanym materiale. Analizowano próbkę zestawu EIV o ustalonym składzie, spiekano w piecu obrotowym w Zakładzie Doświadczalnym OSiMB.

Prowadzono także obserwacje produktów transformacji przy pomocy mikroskopu skaningowego.

Technologicznemu procesowi poddano materiał w postaci utartego eternitu zmieszanego ze sproszkowanym materiałem z hałdy węglowej. Oba

sproszkowane materiały przygotowano w formie wysuszonego granulatu (Fot. 3). Suchy granulat zasypiano do pieca obrotowego opalanego mazutem. Podczas obracania się pieca granule przesypywały się przechodząc przez kolejne strefy wygrzewania w tym przez strefę o temperaturze ponad 1000°C przez taki okres czasu by spowodować uplastycznienie się materiału w granulach ale równocześnie nie dopuścić do ich topienia się.

Badania składu fazowego granul (syntetyków) otrzymanych po wypaleniu mieszanin, wykonano przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego firmy PAN analytical, system X'PERT PRO MPD. Zmiany składu fazowego zestawu wyjściowego oraz próbek po obróbce termicznej w piecu obrotowym analizowano zwracając uwagę na ewentualną obecność azbestu, szczególnie porównując zmiany intensywności linii charakterystycznej dla chryzotyłu $d=7,30\text{ \AA}$ (kąt $2\theta\text{ CuK}\alpha\ 12,12^{\circ}$).



Fot. 3 Granulat użyty w badaniach. Mieszanina sproszkowanych eternitu i materiału z hałd węglowych. Powiększenie wg. skali.

Granule przed obróbką termiczną poddano rentgenowskiej analizie fazowej (Fig. 5). Wykazała obecność chryzotyłu w próbce

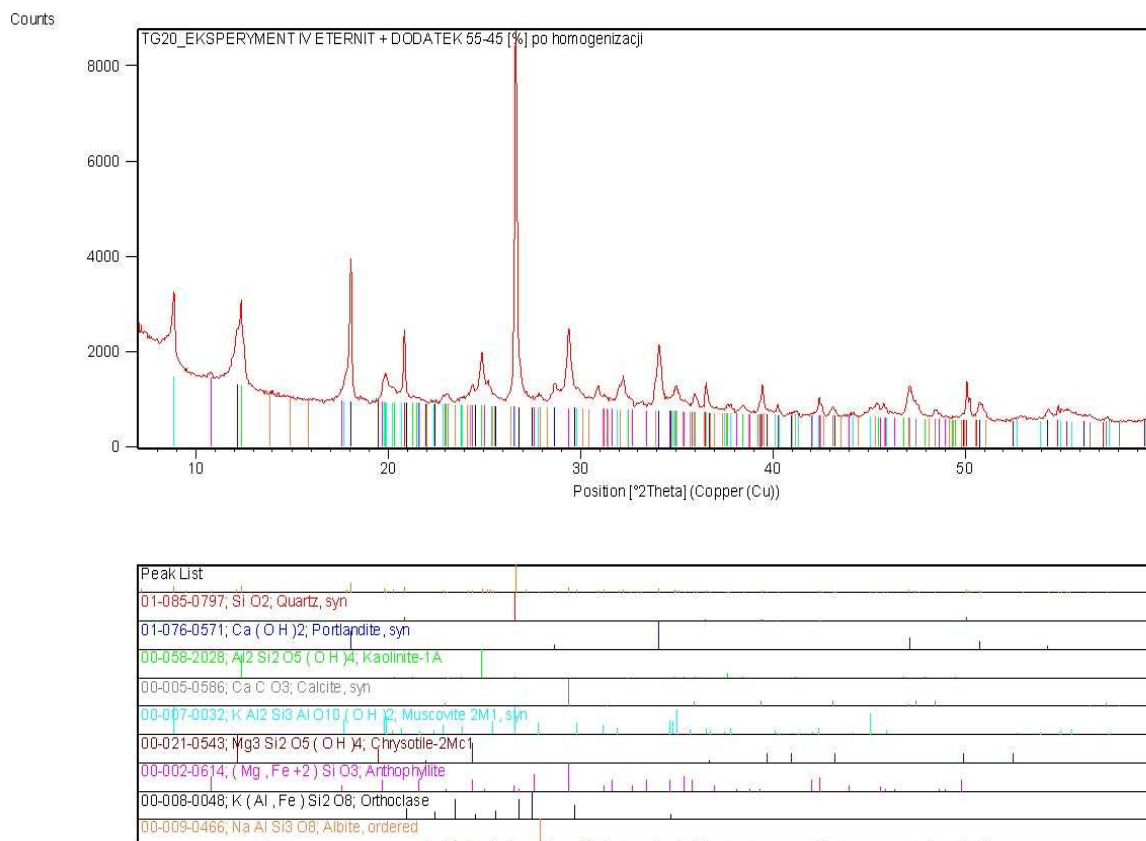


Fig. 5 – dyfraktogram zestawu surowcowego EIV o składzie 55% wag. eternit i 45% wag. + dodatek. Materiał przed wypalaniem.

Następnie rentgenowskich badaniom fazowym poddano granule po termicznej transformacji w piecu obrotowym. Granule wyjmowano z pieca i poddawano badaniom w określonych odstępach czasu dla określenia optymalnych warunków temperaturowych i optymalnych obrotów pieca w trakcie transformacji azbestu chryzotylowego w strefie spiekania (Fig. 6).

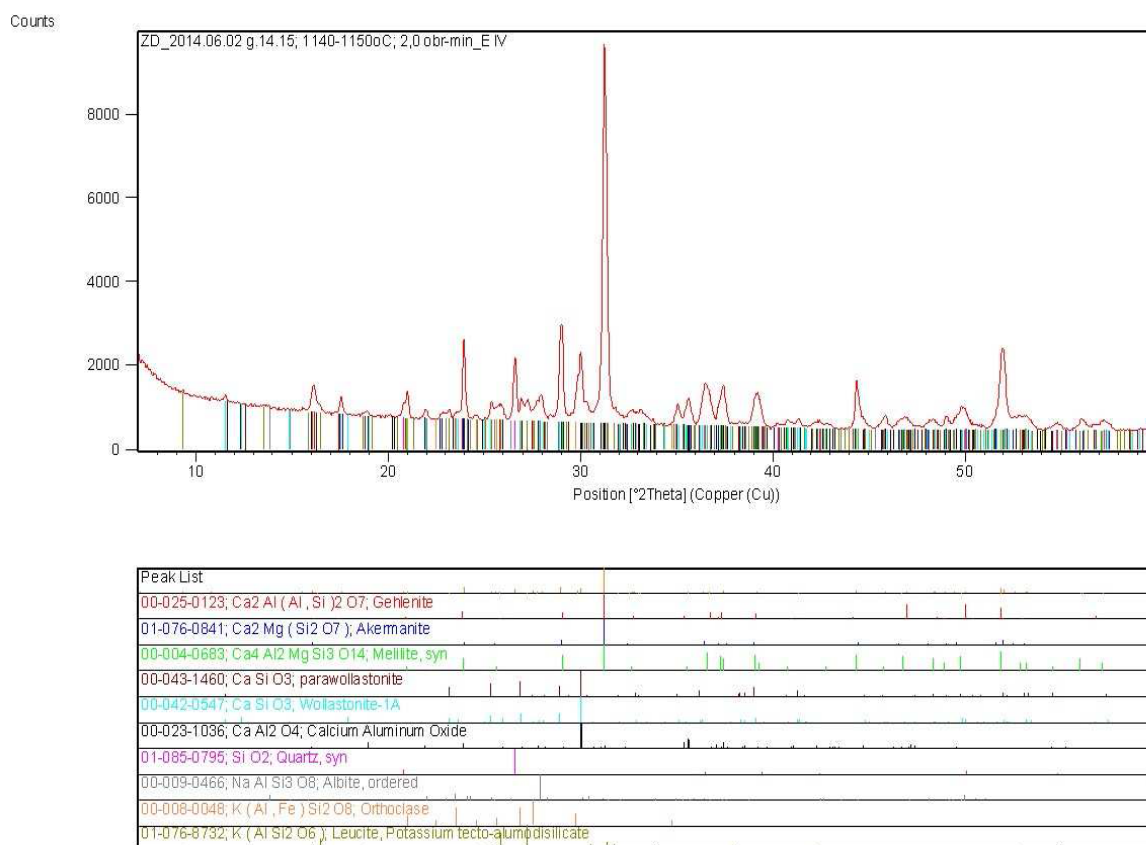


Fig. 6 – dyfraktogram zestawu EIV po procesie przetwarzania w temperaturze ponad 1000°C przy obrotach pieca 2,0 obr./min.

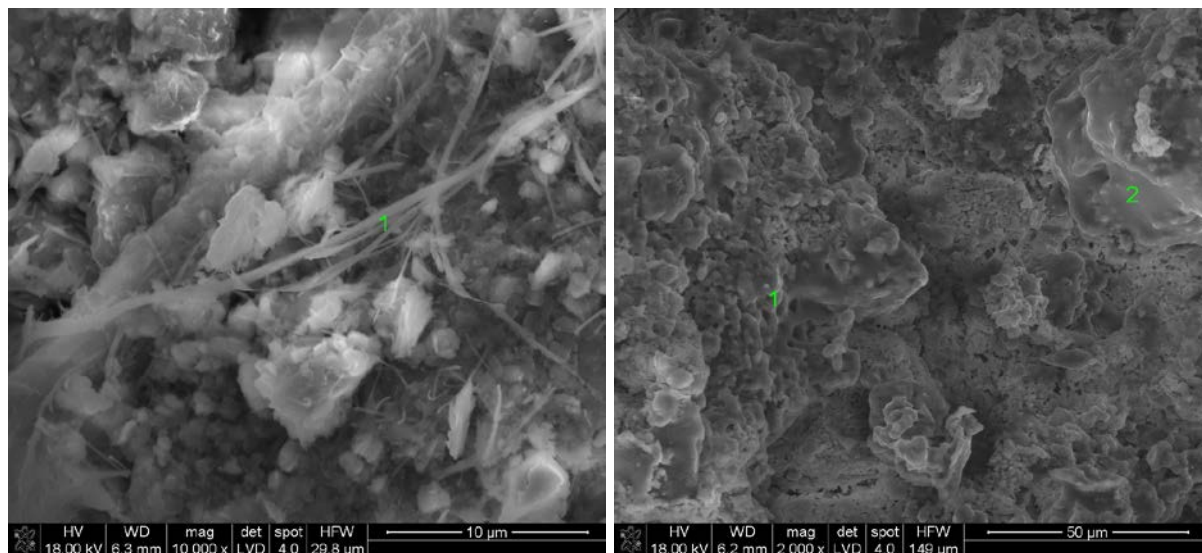
Ocena wyników badań fazowych granul wypalanych.

Zestawiona dokumentacja kontroli procesu przetwarzania na drodze spiekania w piecu obrotowym zestawu eternitu z dodatkiem odpadu powęglowego potwierdza całkowite przereagowanie azbestu z dodatkiem odpadu powęglowego z utworzeniem nowych połączeń glinokrzemianowych głównie gehlenitu oraz orto- i pirokrzemianów magnezowo-wapniowych. Identyfikuje się również piki o wartościach d_{hkl} charakterystyczne dla wollastonitu CaSiO_3 .

W produktach spiekania zestawu EIV niezależnie od temperatury w strefie spiekania w temperaturze ponad 1000°C, i 2 obrotów pieca na minutę stwierdzono zanik linii charakterystycznych chryzotyłu będącego głównym składnikiem eternitu tj. refleksu o wartości $d=7,30 \text{ \AA}$ (ką $2\theta \text{ Cu K}\alpha 12,12^\circ$).

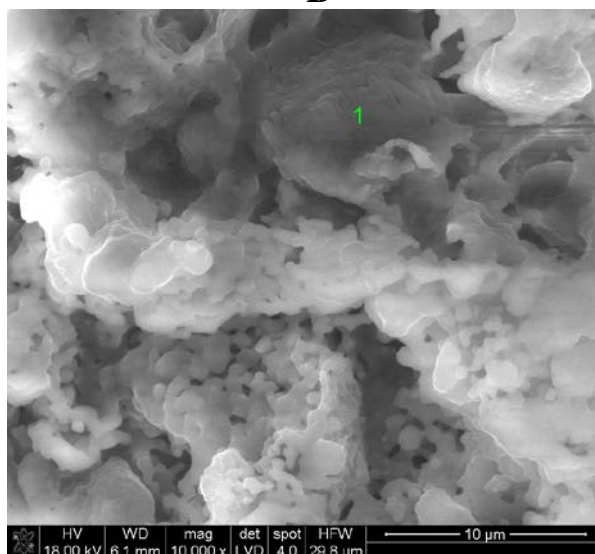
W badanym zestawie stwierdzono przereagowanie składników odpadu powęglowego tj. minerałów ilastych i kwarcu z minerałami azbestu, z utworzeniem wspomnianych połączeń glinokrzemianowych (zanik linii kwarcu, $d=3,34 \text{ \AA}$ (ką $2\theta \text{ Cu K}\alpha 26,67^\circ$) oraz linii kaolinitu o wartości $d=7,15 \text{ \AA}$ (ką $2\theta \text{ Cu K}\alpha 12,37^\circ$).

Wyniki badań fazowych prowadzonych metodą XRD potwierdzono szczegółowymi obserwacjami struktury wypalonych granulek, które prowadzono przy różnych powiększeniach metodą mikroskopii skaningowej. W przeciwieństwie do prób nie wypalanych (Fot. A) w żadnej z prób otrzymanych po wypalaniu materiału (granulek) nie obserwowano włókien azbestowych (Fot. B, C)



A

B



C

Fot. A - obraz mikrostruktury granulatu przed procesem termicznej destrukcji z widocznymi włóknami azbestowymi. SEM. B – obraz mikrostruktury granulatu po prażeniu. SEM. C - obraz mikrostruktury granulatu po prażeniu przy większym powiększeniu. SEM.

Podsumowanie i wnioski

Badania XRD i SEM nie wykazały obecności chryzotylu w granulkach poddanych wypalowi w Facie III badań. Inne fazy mineralne zidentyfikowane w wypalonych granulach świadczą o totalnym przereagowaniu i zniknięciu azbestu w wyniku zastosowania opisanego procesu jego destrukcji.

Otrzymana technologia została sprawdzona w niezależnym ośrodku badawczym. Odbiegają one technologią od opisywanych w literaturze. Stwierdzono, że pozwala ona na:

1. totalną destrukcją azbestu chryzotylowego zawartego w eternicie.
2. likwidację zagrożenia nowotworami płuc związanych z kancerogennym działaniem chryzotylu
3. prowadzi do likwidacji hałd węglowych lub innych odpadów mineralnych.
4. Otrzymany produkt (wypalone granule) nie są odpadem z którym nie ma co robić. Można je wykorzystać w wielu dziedzinach gospodarki w tym jako dodatek do betonów lekkich. W tym zakresie należy jednak wykonać odpowiednie badania.

Literature

Brindley G.W., Zussman J., 1957 A structural study of the thermal transformation of serpentine minerals to forsterite”, *Am. Miner.* 42, 461.

Dellisanti F., Minguzzi V., Morandi N., 2002 Experimental results from thermal treatment of asbestos containing materials. *GeoActa*, 1, 61.

Domka L., Domka L., Kozak M., 2001 Utilization of asbestos waste. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 35, 83.

Giacobbe C., Gualtieri A.F., Quartieri S., Rinaudo C., Allegrina M., Andreozzi C.B., 2010 Spectroscopic study of the product of thermal transformation of chrysotile-asbestos containing materials (ACM). *European Jour. Mineralogy* 22 (4): 535-546.

Gualtieri A.F., Tartaglia A., 2000 Thermal decomposition of asbestos and recycling in traditional ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 1409.

Gualtieri A.F., Gualtieri M.L., Tonelli M., 2008 In situ ESEM study of the thermal decomposition of chrysotile asbestos in view of safe recycling of the transformation product”, *J. Hazard. Mater.*, 156, 260.

Gualtieri A.F., Cavenati C., Zanatto I., Meloni M., Elmi G., Gualtieri M.L., 2008 The transformation sequence of cement-asbestos slates up to 1200°C and safe recycling of the reaction product in stoneware tile mixtures. *J. Hazard. Mater.* 152, 563.

Habaue S., Hirasa T., Akagi Y., Yamashita K., Kajiwara M., 2006 Synthesis and property of silicone polymer from chrysotile asbestos by acid-leaching and silylation. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mat.*, 16, 155.

Harris L.V., Kahwa I.A. 2003 Asbestos – old foe in 21st century developing countries. *Sci. Total Environ.*, 307,1.

Hashimoto S., Takeda H., Okuda A., Kambayashi A., Honda S., Iwamoto Y., Fukada K., 2008 Detoxification of industrial asbestos waste by low-temperature heating in a vacuum. *J. Ceram. Soc. Jap.*, 116, 242.

Jeyaratnam M., West N.G.1994 A study of heat-degraded chrysotile, amosite and crocidolite by X-ray diffraction”, *Ann. Occup. Hyg.* 38, 137.

Klimas K., 1998 Plazmowa likwidacja odpadów azbestowych. *Przegląd Geologiczny*, 46, 1235.

MacKenzie K.J.D., Meinhold R.H., 1994 A glass-bonded ceramic material from chrysotile (white asbestos). *J. Mater. Sci.*, 29, 2775.

Piłat J., Zielińska A., 2006 Metody utylizacji wyrobów zawierających azbest. *Materiały Budowlane*, 11, 49.

Plescia P., Gizzi D., Benedetti S., Camilucci L., Fanizza C., De Simone P., Paglietti F. 2003 Mechanochemical treatment to recycling asbestos-containing waste. *Waste Manage.*, 23, 209.

Sugama T., Sabatini R., Petrakis L., 1998 Decomposition of chrysotile asbestos by a uorosulfonic acid. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 79.

Yanagisawa K., Kozawa T., Onda A., Kanazawa M., Shinohara J., Takanami T., Shiraishi M., 2009 A novel decomposition technique of friable asbestos by CHClF₂-decomposed acidic gas. *J. Hazard. Mater.*, 163, 593.

Zaremba T., Krzakała A., Piotrowski J., Garczorz D., 2010 Zastosowanie azbestu chryzotyłowego jako surowca do produkcji wyrobów ceramicznych o spieczonym czerepie. *Mat. Ceram.* 62(2), 149.

Zaremba T., Kusiorowski R., 2011 Możliwość wykorzystania eternitu w przemyśle ceramicznym. *Materiały ceramiczne* 63(2) :294-300