



dr hab. inż. Grzegorz Wielgoński, prof. PŁ, mgr inż. Dorota Wasiak,  
Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka

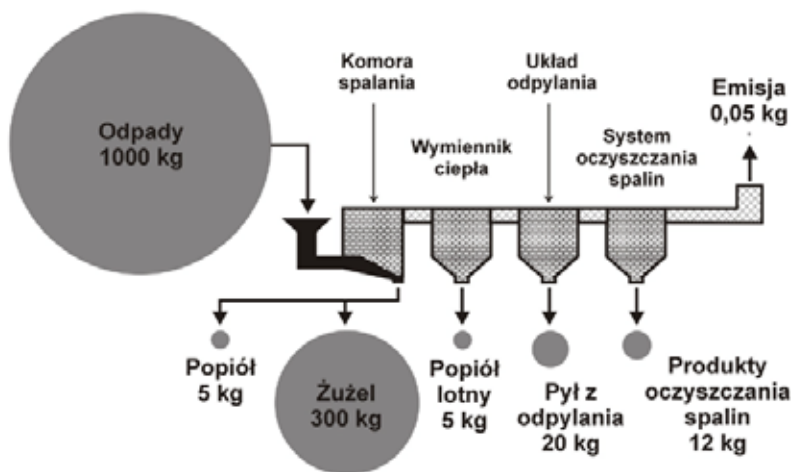
# Wtórne odpady

## z procesu termicznego przekształcania odpadów

Wszystko co nowe i nieznane zawsze budziło i budzi obawy o bezpieczeństwo, oddziaływanie na zdrowie ludzi i środowisko, możliwe awarie. Nie inaczej jest w przypadku instalacji termicznego przekształcania odpadów zwanych najprościej spalarniami. Obawy o prawidłowe funkcjonowanie, o oddziaływanie na zdrowie ludzi i środowisko, obawy o bezpieczeństwo zamieszkujących w pobliżu osób towarzyszyły zawsze budowie tego typu instalacji. Jest rzeczą oczywistą, że każdy z nas chciałby żyć w czystym, bezpiecznym środowisku mając pewność, że nic mu nie zagraża. Doświadczenia budowy i eksploatacji ponad 500 spalarni odpadów komunalnych w Europie i ponad 2 000 funkcjonujących na całym świecie wskazują jednoznacznie, że zagrożenie takie nie występuje i zamieszkiwanie w pobliżu spalarni odpadów nie wiąże się z żadnym dodatkowym ryzykiem.



Każdy jednak projekt budowy spalarni odpadów komunalnych napotyka zawsze silny opór środowisk lokalnych oraz ruchów ekologicznych. Zazwyczaj kluczowym argumentem przeciwko budowie spalarni jest możliwa emisja do atmosfery wielu szkodliwych, bądź wręcz toksycznych związków chemicznych, wśród których najczęściej wymieniane są dioksyny, czyli polichlorowane dibenzo-p-dioksyny oraz polichlorowane dibenzofurany. Zagadnienie bezpieczeństwa eksploatacji spalarni z uwagi na emisję zanieczyszczeń do powietrza atmosferycznego zostało szczegółowo omówione na łamach „Nowej Energii” w 2013 r. [1], gdzie wykazano, że we współczesnych, nowoczesnych spalarniach odpadów problem emisji zanieczyszczeń do powietrza praktycznie nie istnieje. Wszystkie spalarnie wyposażone są w bardzo skuteczne systemy ograniczania emisji i stąd emisja zanieczyszczeń jest znacznie mniejsza niż nawet z najnowocześniejszych obiektów energetycznych (elektrowni, elektrociepłowni, czy ciepłowni). Dzieje się tak, gdyż spalarnie muszą spełniać



Rys. 1. Przykładowy bilans masy spalarni odpadów komunalnych

**Zgodnie z katalogiem odpadów są one klasyfikowane w sposób następujący:**

żużel po procesie spalania	kod: 19 01 11*) lub 19 01 12
odpady stałe z pirolizy odpadów	kod: 19 01 17*) lub 19 01 18
odpady z procesu oczyszczania spalin: · popioły lotne · pyły · placki filtracyjne, szlamy i inne odpady z oczyszczania spalin	kod: 19 01 13*) lub 19 01 14 kod: 19 01 15*) lub 19 01 16 kod: 19 01 05*), 19 01 06*) 19 01 07*)
zużyte sorbenty (węgiel aktywny) z procesu oczyszczania spalin.	kod: 19 01 10*)

\*) - odpad niebezpieczny

bardzo rygorystyczne regulacje prawne wynikające z obowiązującej we wszystkich krajach Unii Europejskiej dyrektywy w sprawie emisji przemysłowych (2010/75/UE) [2]. Jednak przeciwnicy budowy spalarni szybko znaleźli kolejny argument przeciwko budowie tego typu instalacji - problem odpadów wtórnych z procesu termicznego przekształcania odpadów.

Ilość i rodzaj wtórnych odpadów stałych zależy od stosowanej technologii spalania oraz technologii oczyszczania spalin. Generalnie ich ilość obrazuje rysunek 1 [3].

Pierwsze dwa odpady (powstające w zależności od stosowanej technologii termicznego przekształcania odpadów) najczęściej klasyfikowane są jako odpady niebezpieczne. Dodatkowo odpady te podlegają regulacjom wynikającym z rozporządzenia Mini-

stra Gospodarki w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów. Dopuszczalna zawartość węgla organicznego w żużlach i popiołach paleniskowych nie może być wyższa niż 3% (lub udział części palnych nieprzekraczający 5%). Pozostałe odpady wtórne po procesie spalania podlegają odpowiednim przepisom dotyczącym odpadów niebezpiecznych. Zmiana klasyfikacji jest teoretycznie możliwa, wymaga jednak wykonania licznych badań zgodnie z zapisami rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie warunków, w których uznaje się, że odpady nie są niebezpieczne. Z praktycznego punktu widzenia jest to jednak mało realne.

Ilość powstającego żużla i popiołu paleniskowego (często nazywanego z angielska popiołem dennym - *bottom ash*) jest ściśle związana z ilością



Fot. freemages.com

substancji nieorganicznych, niepalnych zawartych w odpadach poddawanych spalaniu, czyli tak na prawdę z morfologią odpadów komunalnych. Jeżeli spalarnia odpadów komunalnych „obsługuje” obszar, na którym dominują indywidualne węglowe systemy grzewcze zawartość substancji niepalnych (popiołu z indywidualnego spalania węgla) jest znacznie wyższa niż w przypadku, gdy w mieście dominuje ogrzewanie ciepłem systemowym (zdalaczny system grzewczy oparty o elektrociepłownię). Może się więc zdarzyć, że z 1 Mg odpadów komunalnych uzyska się raz 350, a raz tylko 250 kg żużli i popiołów paleniskowych.

Unos pyłów z paleniska jest konsekwencją przepływu powietrza przez strefę spalania. Przepływ ten powoduje porywanie drobnych cząstek ciała stałego oraz sadzy (nieopalonego węgla elementarnego jako produktu uwęglenia materii organicznej) i w ten sposób tworzy się emisja pyłu z procesów spalania. Emisja ta jest tym większa, im lepsze jest natlenienie strefy spalania i im wyższe prędkości powietrza obserwujemy w tej strefie (co jest akurat korzystne dla efektywności procesu spalania rozumianego jako utlenienie materii organicznej). Unoszone w strumieniu spalin ze strefy spalania cząstki ciała stałego mają najczęściej bardzo małą średnicę, a ich głównym składnikiem jest dwutlenek krzemu ( $\text{SiO}_2$  - krzemionka). Jednocześnie cząstki te są nośnikami metali, węgla elementarnego (sadzy) oraz zaadsorbowanych produktów niepełnego spalania i produktów wtórnej syntezy poza strefą płomienia. Dla nowoczesnych instalacji spalania paliw stałych unoszących cząstek ciała stałego zazwyczaj nie jest większy niż 60% dla instalacji pyłowych i fluidalnych oraz ok. 25-40% dla instalacji rusztowych. Emisja cząstek ciała stałego jako pyłu z procesu spalania jest więc praktycznie proporcjonalna do zawartości substancji niepalnej w paliwie, a współczynnikiem proporcjonalności jest tzw. współczynnik unosu, inny dla każdej instalacji, zależny głównie od jej konstrukcji.

**Tab. 1. Specjacja wybranych metali w procesie spalania [4, 5]**

Metal	Faza stała [%]	Faza gazowa [%]
Antymon - Sb	25	75
Arsen - As	68,6	31,4
Chrom - Cr	92	8
Cyna - Sn	50,8	49,2
Cynk - Zn	52	48
Glin - Al	87,8	12,2
Kadm - Cd	9,5	90,5
Kobalt - Co	90,1	9,9
Magnez - Mg	91,9	8,1
Mangan - Mn	94	6
Miedź - Cu	97,3	2,7
Molibden - Mo	91,7	8,3
Nikiel - Ni	98,2	1,8
Ołów - Pb	59	41
Rtęć - Hg	0,7	99,3
Tytan - Ti	85,3	14,7
Żelazo - Fe	99,1	0,9

Część z uniesionych z paleniska cząstek ciała stałego ulega wytrąceniu (grawitacyjnemu lub bezwładnościowemu) ze strumienia spalin w drugim i trzecim ciągu konwekcyjnym kotła, ewentualnie na pęczkach rur wymienników ciepła. Okresowo usunięty (podczas czyszczenia) pył nazywany jest popiołem lotnym. Jak pokazuje doświadczenie, zawiera on znaczne ilości zanieczyszczeń - w szczególności produktów niepełnego spalania, w tym kancerogennych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA, PAHs) oraz polichlorowanych dibenzop-dioksyn i polichlorowanych dibenzofuranów (PCDD/Fs), a także polichlorowanych bifenyli (PCBs). Pył ten jest również nośnikiem niektórych metali ciężkich.

Dalej, w typowej spalarni odpadów komunalnych spalinę kierowane są do systemu oczyszczania spalin, którego jednym z najważniejszych części jest urządzenie odpylające. Wyodrębniony tam pył zawiera zarówno produkty niepełnego spalania, jak i metale ciężkie. W przypadku często ostatnio stosowanych suchych i półsuchych systemów oczyszczania spalin w urządzeniu odpylającym (najczęściej jest to filtr tkaninowy) razem z pyłem ze strumienia spalin usuwane są również stałe produkty oczyszczania spalin.

Emisja metali z procesu spalania jest bardzo ściśle powiązana z emisją cząstek ciała stałego i dlatego też problem ten występuje podczas spalania paliw stałych zawierających znaczne domieszki substancji niepalnej. Z grubszą metalami (przede wszystkim metale ciężkie), ze względu na specjację w produktach spalania, możemy podzielić na trzy grupy:

- metale łatwo ulegające odparowaniu w strefie spalania i występujące głównie w emisji do powietrza,
- metale o wysokich temperaturach topnienia i wrzenia kumulujące się w stałych produktach spalania (żużlu i popiele paleniskowym),
- metale o właściwościach pośrednich, dla których występuje podział pomiędzy spalin, oraz stałe produkty spalania.

Do pierwszej grupy zaliczamy przede wszystkim rtęć (Hg) oraz kadm (Cd). Podobne właściwości wykazuje jeszcze selen (Se). Większość metali należy do grupy drugiej - są to przede wszystkim żelazo (Fe), magnez (Mg), kobalt (Co), chrom (Cr), miedź (Cu), mangan (Mn), molibden (Mo) oraz nikiel (Ni). Podobne właściwości wykazują także glin (Al) oraz tytan (Ti). Do trzeciej grupy, pośredniej, zaliczymy przede wszystkim arsen (As), ołów (Pb), cynę (Sn) i cynk

(Zn), a także antymon (Sb). Szczegółowe dane dotyczące specjacji wybranych metali w procesie spalania, na przykładzie spalarni odpadów [4-8], podano w tabeli 1.

Opisana wcześniej sytuacja (specjacja) ulega istotnej zmianie, jeżeli w strefie spalania pojawiają się halogenki - przede wszystkim chlor i brom. Temperatura topnienia oraz wrzenia soli metali ciężkich (chlorków) jest znacząco niższa od temperatury topnienia oraz wrzenia czystego metalu względnie jego tlenku.

Według danych literaturowych [9] szczególnie widoczne jest to w przypadku niklu (Ni), talu (Tl) oraz ołowiu (Pb). Skutkiem tego jest zwiększony udział ww. pierwiastków w gazach odlotowych, a tym samym zarówno w popiołach lotnych, jak i w pyłe oddzielonym w urządzeniach filtracyjnych, a także w samych gazach odlotowych emitowanych do atmosfery.

Właściwości i skład wtórnych odpadów pochodzących z typowego procesu termicznego przekształcania odpadów był przedmiotem licznych badań. Najwięcej informacji na ten temat zawartych zostało w monografii Chandlera i współpracowników [10] oraz ostatnio u Thome-Kozmińskiego [11]. Typowe zawartości niektórych pierwiastków w odpadach komunalnych, żużlach, popiołach, popiołach lotnych, pyłe z urządzeń odpylających oraz w gazach odlotowych wg Chandlera i współpracowników pokazano w tabeli 2. Natomiast w tabeli 3 pokazano najnowsze wyniki badań zawartości niektórych pierwiastków w odpadach wtórnych ze spalarni niemieckich wg Thome-Kozmińskiego.

Zawartość niektórych związków organicznych (w tym produktów niepełnego spalania) w odprowadzanych żużlach i popiołach paleniskowych, popiołach lotnych, pyłe z urządzeń odpylających oraz w produktach oczyszczania spalin wg Chandlera i współpracowników pokazano w tabeli 4.

Z punktu widzenia zagrożeń środowiskowych nie tyle jest ważna obec-

**Tab. 2. Średnie, typowe zawartości niektórych pierwiastków w odpadach komunalnych, żużlach, popiołach, popiołach lotnych, pyłe z urządzeń odpylających oraz w gazach odlotowych wg Chandlera i współpracowników [10]**

Pierwiastek	Odpady	Popiół	Popiół lotny	Pył z urządzeń odpylających	Emisja do powietrza
	mg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/m <sup>3</sup>
Sb	10-60	10-80	20-60	40-120	< 5
As	3-9	1-80	20-60	40-120	< 50
Cd	5-15	0,5-10	50-150	50-1 000	< 10
Pb	400-1 000	350-5 000	2 000-8 000	2 500-12 000	< 50
Hg	0,5-5	< 1	< 5	1-30	< 50
Se	0,8	0,4-1	4	10-20	< 2
Sn	120	250	500	1700	-
Tl	0,2	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 1
Zn	600-2 000	800-6 000	5 000- 10 000	5 000-80 000	< 5
Ti	1 300	3 500-8 000	6 500	7 000-9 000	4 000
Cr	40-400	100-1 200	200-800	100-1 000	200-800
Mn	200-500	400-1 000	700-1 200	800 -1 500	900
Fe *	2,5-5,0	5-15	3,0-5,0	3,0-6,0	4,0
Ni	20-130	50-800	100-300	100-300	100-200
Cu	200-1 000	250-4 500	300-1 500	50-5 000	300-3 000
Na	3-15	8-40	8-40	10-40	20-50
K	5	2-15	15-40	4-40	100
Rb	0,04	0,125	0,10	0,16	0,45
Mg		5-20		10-40	
Ca	10-35	50-100	100	50-100	50
Sr	0,12	0,20-1,0	0,50	0,65	0,45
Ba	0,73	0,50-2,5	2,5	2,5-3,5	1,30

**Tab. 3. Typowe zawartości wybranych pierwiastków we wtórnych odpadach z procesu spalania odpadów [g/kg] wg Thome-Kozmińskiego [11]**

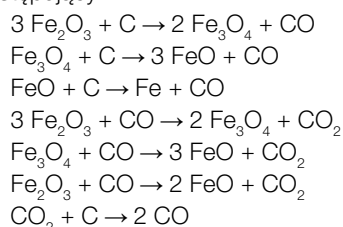
Pierwiastek	Żużle i popioły	Pył z odpalnia	Produkty oczyszczania spalin
Glin (Al)	80-180	60-120	17-48
Ołów (Pb)	1-17	6-12	1-7
Kadm (Cd)	0,01-0,03	0,2-0,6	0,09-0,30
Wapń (Ca)	25-100	30-90	230-390
Węgiel (jako C)	7-15	1-5	3-17
Chlorki (jako Cl)	3-6	40-78	100-200
Chrom (Cr)	1-10	0,5-1,7	0,03-0,20
Żelazo (Fe)	40-230	28-40	4-12
Potas (K)	5-20	12-74	12-32
Węglany (CO <sub>3</sub> )	15-40	14-36	9-27
Miedź (Cu)	1-4	0,7-2	0,2-0,8
Magnez (Mg)	6-18	48-40	6-11
Sód (Na)	10-60	20-80	4-20
Nikiel (Ni)	0,1-0,3	0,2-0,3	0,02-0,20
Fosforany (jako P)	7-14	1-12	0,5-3
Rtęć (Hg)	0,0001-0,0070	0,002-0,025	0,002-0,03
Krzemiany	10-215	105-150	30-50
Siarczany (jako S)	2-4	20-40	14-37
Cynk (Zn)	4-15	13-39	6-17

**Tab. 4. Średnie, typowe zawartości niektórych związków organicznych (w tym produktów niepełnego spalania) w odpadach żużlach i popiołach, popiołach lotnych, pyłach z urządzeń odpylających oraz w produktach oczyszczania spalin wg Chandlera i współpracowników [10]**

Wtórny odpad	PCDDs	PCDFs	Chlorobenzeny	Chlorofenole	PCBs	WWA
Popiół i żużel	0,001-0,05	0,05-0,5	2-160	6-40	2-50	5-19 000
Popiół lotny	0,1-200	0,03-120	200-1 600	20-500	0,1-50	10-300
Pyły z układu odpylania	100-1 000	40-200	100-4 000	50-10 000	10-250	50-2 000
Produkty oczyszczania spalin	0,7-30	1,4-70	0,03-0,4	50-200	20	30

ność metali ciężkich we wtórnych odpadach z procesu spalania odpadów, a forma w jakiej metale te występują. W przypadku gazów odlotowych, popiołów lotnych, czy pyłów - metale ciężkie (niektóre) występują przede wszystkim w postaci soli - chlorków, bromków, czy fluorków. Wyjątkiem jest rtęć, której większość zawsze występuje w postaci par, choć również podobnie mogą zachowywać się kadm, tal i arsen.

W żużlach i popiołach paleniskowych dominują metale ciężkie bądź w postaci tlenków, bądź też w postaci metalicznej. Pojawienie się formy metalicznej jest ściśle związane z przebiegającymi w temperaturze ok. 1 200°C reakcjami chemicznymi, zwanymi niekiedy reakcjami karbo-termicznymi. Z chemicznego punktu widzenia są to reakcje redukcji za pomocą węgla pierwiastkowego (zawartego w spalanych odpadach i powstałego w wyniku uwęglenia materii organicznej w procesie spalania) tlenków metali do tlenków na niższym stopniu utlenienia lub w skrajnym przypadku do formy metalicznej. Węgiel elementarny jest bardzo silnym reduktorem, szczególnie w wysokich temperaturach. Przebieg reakcji chemicznych (na przykładzie żelaza) jest następujący:



Przebieg podanych powyżej reakcji chemicznych powoduje dodatkową emisję zarówno tlenku, jak i dwutlenku

węgla, a także występowanie niektórych pierwiastków w formie metalicznej, a nie tlenkowej w żużlach i popiołach paleniskowych po procesie spalania odpadów. Oczywiście występowanie metali w żużlach i popiołach paleniskowych w formie soli - chlorków, czy siarczanów jest również obserwowane. Skutkiem tego jest wymywalność tych metali do środowiska z żużli i popiołów paleniskowych i tym samym ograniczenia w gospodarczym wykorzystaniu tego odpadu.

Stosowana w Polsce (zgodnie z rozporządzeniem Ministra Gospodarki w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów) procedura badań wymywania metali polega na wymyciu odpadu wodą destylowaną (w stosunku 10 dm<sup>3</sup> wody na 1 kg odpadu). Jest ona zgodna z normą PN-EN 12457. Trzeba jednak wyraźnie stwierdzić, że norma ta nie powinna być stosowana, gdyż nie daje ona obrazu rzeczywistej zdolności do uwalniania metali do środowiska. W szczególności dotyczy to przypadków, gdy wtórne odpady z procesu termicznego przekształcania odpadów mają być składowane na składowiskach bądź wykorzystanie gospodarczo, np. jako podsypka przy budowie dróg.

Ani całkowita zawartość metali, która określa tylko stopień zanieczyszczenia, ani zawartość metali w eluacie wodnym nie mówią nam nic o ich biodostępności, a co za tym idzie nie wiemy nic o zagrożeniach dla ekosystemu. Tylko metody oparte na analizie sekwencyjnej pozwalają na szerszą ocenę oddziaływania metali ciężkich

na środowisko. Ogólna zasada ekstrakcji sekwencyjnej polega na działaniu na tę samą próbkę różnymi roztworami o rosnącej agresywności. Ekstrakty oddzielane są za pomocą wirowania lub filtrowania, a część stałą poddaje się następnemu etapowi ekstrakcji stosując coraz silniejsze ekstrahenty. W kolejnych frakcjach wykorzystuje się takie mechanizmy fizyko-chemiczne, jak rozpuszczalność w wodzie, wymianę jonową, utlenianie i redukcję oraz kompleksowanie. Znanych i opisanych w literaturze jest kilka procedur ekstrakcji sekwencyjnej - np. metoda Tessiera, van Hercka, czy metoda BCR [12]. Zazwyczaj w procesie ekstrakcji sekwencyjnej wyodrębnia się następujące frakcje:

- frakcja rozpuszczalna w wodzie,
- frakcja jonowymienna,
- frakcja wodorotlenkowa,
- frakcja związana z substancją organiczną,
- frakcja rezydualna (pozostałościowa).

Frakcja rozpuszczalna w wodzie jest frakcją, która jest najrzadziej wyodrębnianą ze względu na brak zdolności buforowych i dużą rozpuszczalność związków organicznych, co powoduje mały efekt ekstrakcji. Frakcja jonowymienna wykorzystuje proces adsorpcji i desorpcji, do ekstrakcji wykorzystuje się sole obojętne, np. octany. Frakcja wodorotlenkowa, opierając się na współstrącaniu metali w tlenkach Mn i Fe, wykorzystuje się właściwości redukcyjne związków. W frakcji związanej z substancją organiczną wykorzystuje się odczynniki działające utleniająco oraz substancje chelatujące, które powodują silne kompleksowanie metali. Frakcja siarczkowa opiera się na roztworzeniu minerałów węglanowych. Frakcja rezydualna oznaczana jest po całkowitej mineralizacji np. wodą królewską. Do najbardziej mobilnych frakcji metali wyodrębnionych w procesie ekstrakcji sekwencyjnej zalicza się te, które zostały wylugowane w dwóch pierwszych etapach. Największe jednak zagrożenie dla środowiska stanowią

metale frakcji jonowymiennej, gdyż wymycie ich następuje w wyniku kontaktu z wodą. Frakcja węglanowa jest także stosunkowo łatwo wymywalna, ale tylko w warunkach obniżonego pH, które może być wywołane opadami kwaśnych deszczy. Frakcja wodorotlenkowa jest umiarkowanie mobilna i możliwa wyłącznie w niekorzystnych warunkach środowiskowych wywołanych np. deficytem tlenowym. Praktycznie niemobilna frakcja organiczna może zostać uruchomiona w warunkach silnie tlenowych. Frakcja pozostałościowa nie stwarza zagrożenia dla ekosystemu, gdyż jest praktycznie niemobilna. Ocena zagrożeń dla środowiska stwarzanych przez żużle i popioły z termicznego przekształcania odpadów polega m. in. na określeniu stopnia uwalniania metali ciężkich do środowiska. Wyniki ekstrakcji sekwencyjnej ułatwiają dokonanie takiej oceny. W procedurze Tessiera, za praktycznie nieuwalnialne do środowiska uważa się metale oznaczone w IV i V frakcji, w procedurze van Hercka oznaczone we frakcji V i VI, zaś w procedurze BCR w ostatniej IV frakcji.

Analiza uzyskiwanych wyników badań żużli i popiołów paleniskowych prowadzi do stwierdzenia, że występują znaczne różnice w uwalnianiu pomiędzy poszczególnymi metalami. Najłatwiej uwalniane do środowiska (najmniejszy udział w frakcjach nieuwalnialnych) są zazwyczaj ołów i arsen. Oczywiście jest to z jednej strony zależne od samych właściwości danego pierwiastka, z drugiej zaś zależy od formy (sól, tlenek, itp.) w jakiej występuje. Przykładowo, wysoka uwalnialność do środowiska ołowiu wynika najprawdopodobniej z częstego występowania ołowiu w żużlach i popiołach z procesu termicznego przekształcania odpadów, w postaci chlorków lub bromków.

Prawidłowa analiza właściwości odpadów wtórnych jest kluczem do decyzji o sposobie postępowania. Generalnie przyjmuje się, że żużle i popioły paleniskowe nie są odpadem niebezpiecznym i nadają się do gospodarczego wykorzystania, natomiast popioły

lotne, pyły oraz produkty oczyszczania spalin są odpadami niebezpiecznymi.

Żużle i popioły paleniskowe najczęściej poddaje się wstępnej obróbce przed skierowaniem ich do wykorzystania gospodarczego. Wstępna obróbka tych odpadów może być prowadzona następującymi metodami (lub też kombinacją tych metod):

- sucha obróbka żużli i popiołów z lub bez sezonowania,
- mokra obróbka żużli i popiołów z lub bez sezonowania,
- obróbka termiczna.

Najbardziej rozpowszechnioną metodą obróbki żużli i popiołów w instalacjach termicznego przekształcania odpadów w Europie jest metoda sucha. Polega ona na separacji frakcji metalicznej (żelazo oraz metale nieżelazne), wykorzystując właściwości ferromagnetyczne żelaza oraz różnicę gęstości. W drugim etapie następuje separacja na frakcje o różnej granulacji. Przyjmuje się, że powstający w tej metodzie granulaty powinien spełniać wymagania stawiane materiałom do zastosowań w budownictwie, choć zależy to w znacznym stopniu od samego

przebiegu procesu spalania w instalacji termicznego przekształcania odpadów.

Metoda mokra polega na przemyciu żużli i popiołów paleniskowych rozcieńczonym wodnym roztworem kwasu (siarkowego lub solnego) - ekstrakcja kwaśna lub rozcieńczonym wodnym roztworem o odczynie alkalicznym (np. roztworem NaOH lub wody amoniakalnej). Celem takiej obróbki jest wymycie niektórych metali ciężkich oraz przeprowadzenie innych metali w formy nierozpuszczalne lub trudno rozpuszczalne w wodzie. Niestety żadna z tych metod nie jest w pełni skuteczna. Obróbka kwaśna powoduje rzeczywiście zmniejszenie wymywalności do środowiska niektórych metali ciężkich, ale jednocześnie zwiększa wymywalność innych metali. Analogicznie obróbka alkaliczna także w odniesieniu do niektórych metali zmniejsza wymywalność, zwiększając jednocześnie wymywalność innych. Jedynym skutecznym sposobem na znaczące zmniejszenie wymywalności metali z żużli i popiołów paleniskowych jest obróbka kompleksująca (chelatacja) za pomocą np. wodnych roztworów kwasu wersenowego

**Tab. 5. Zmiany składu chemicznego popiołu po spalaniu odpadów w wyniku sezonowania [%] wg Thome-Kozmieskiego [11]**

Składnik	Popiół świeży	Popiół po sezonowaniu (3 miesiące)
SiO <sub>2</sub>	42,9-64,8	39-60,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,7-13,7	8,4-17,8
CaO	10,4-21,8	10,4-23,3
K <sub>2</sub> O	0,8-1,4	0,8-1,4
TiO <sub>2</sub>	0,6-1,3	0,6-1,1
MnO	0,06-0,2	0,1-0,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,6-10,8	7,4-10,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,5-1,5	0,5-2,6
MgO	1,8-3,4	1,8-3,5
Na <sub>2</sub> O	1,8-5,8	2,0-7,5
CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	2,56-11,0	3,6-7,6
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	2,5-28,3	5,8-22,5
Cl	1,3-7,0	1,5-4,6
Cr *	174-1 035	295-1 617
Ni *	55-316	90-260
Cu *	935-6 240	1 245-5 823
Zn *	1 200-4 000	1 795-5 255
Pb *	497-3 245	1 108-3 900

\* w ppm

lub jego soli. Potwierdzają to zarówno testy wymywalności prowadzone wg normy PN-EN 12457, jak i wyniki analiz z wykorzystaniem ekstrakcji sekwencyjnej wg procedury Tessiera.

Zarówno w metodzie suchej, jak i mokrej rozdzielone na frakcje żuźle i popioły poddaje się naturalnej lub przyspieszonej karbonizacji w procesie sezonowania. Polega ono najczęściej na składowaniu z narażeniem na czynniki atmosferyczne żuźli i popiołów przez ok. 3 miesiące na otwartym (czasami zadaszonym) placu składowym. W wyniku przebiegających tam naturalnych procesów chemicznych pH zmniejsza się z ok. 12 do ok. 10 i zmieniają się zawartości niektórych pierwiastków. Pokazano to w tabeli 5.

Zazwyczaj charakterystyka wyciągu wodnego z żuźla wskazuje, że większość zanieczyszczeń zawarta w eluacie występuje w stężeniach niższych niż dopuszczają to polskie przepisy - dla III klasy czystości wód oraz dla ścieków wprowadzanych bezpośrednio do wód powierzchniowych oraz ziemi. Tym samym odpad ten nie stanowi zagrożenia dla środowiska.

Analizując dane eksploatacyjne instalacji pracujących w oparciu zarówno o metodę suchą, jak i mokrą wynika, że możliwe jest do odzyskania i skierowania do recyklingu metali żelaznych w ilości ok. 8,5% masy przetwarzanych żuźli i popiołów, metali nieżelaznych w ilości ok. 1,0%, granulaty frakcji 6-50 mm stanowiącego 27% i granulaty frakcji 2-6 mm w ilości 14% masy przetwarzanych żuźli i popiołów. Granulaty frakcji 6-50 mm i 2-6 mm, stanowiące w sumie ponad 40% przetwarzanych żuźli i popiołów, po ok. 3 miesiącach sezonowania, stosowane mogą być jako wypełniacze w budownictwie. Problematiczną frakcją jest natomiast piasek 0,1-2 mm stanowiący ok. 30%, który najczęściej trafia na składowiska, podobnie jak i inne pozostałości stanowiące blisko 20% przetwarzanych żuźli i popiołów. Jak więc widać ok. 50% przetwarzanych żuźli i popiołów może być bezpiecznie za-

**Tab. 6. Sposób postępowania z żuźlami i popiołami z termicznego przekształcania odpadów w niektórych krajach UE [13]**

Państwo	Ilość żuźli i popiołów	Stopień wykorzystania	Uwagi
	Mg/r.	%	
Austria	300 000	0	składowane na składowiskach
Belgia	250 000	100	materiały budowlane
Czechy	114 000	0	składowane na składowiskach
Dania	564 300	98	budowa dróg
Finlandia	20 000	0	składowane na składowiskach
Francja	2 700 000	30	materiały budowlane
Niemcy	4 100 000	86	budowa dróg
Węgry	69 600	0	składowane na składowiskach
Holandia	1 100 000	75	budowa dróg
Portugalia	200 000	0	składowane na składowiskach
Hiszpania	293 700	0	składowane na składowiskach
Szwecja	485 000	85	budowa dróg
Wielka Brytania	625 000	40	składowane na składowiskach, budowa dróg
Włochy	827 300	20	składowane na składowiskach, budowa dróg

**Tab. 7. Sposób postępowania z pyłami i produktami oczyszczania spalin z termicznego przekształcania odpadów w niektórych krajach UE [13]**

Państwo	Ilość odpadu	Uwagi
	Mg/r.	
Austria	40 000	składowisko odpadów niebezpiecznych lub kopalnia soli
Belgia	50 000	zestalenie i składowisko odpadów niebezpiecznych
Czechy	6 000	składowisko odpadów niebezpiecznych lub kopalnia soli
Dania	86 800	kopalnia soli
Francja	400 000	zestalenie i składowisko odpadów niebezpiecznych
Niemcy	650 000	kopalnia soli
Węgry	13 600	składowisko odpadów niebezpiecznych
Holandia	82 200	kopalnia soli lub wypełniacz do asfaltu
Portugalia	40 000	zestalenie i składowisko odpadów niebezpiecznych
Hiszpania	94 400	składowisko odpadów niebezpiecznych
Szwecja	138 000	składowisko odpadów niebezpiecznych
Wielka Brytania	78 100	składowisko odpadów niebezpiecznych
Włochy	71 800	składowisko odpadów niebezpiecznych

wrócone do recyklingu materiałowego i mogą być one wykorzystywane w budownictwie drogowym i do produkcji elementów budowlanych. Pomimo jednak całkiem realnej możliwości gospodarczego wykorzystania, żuźle i popioły paleniskowe po termicznym przekształcaniu odpadów w niektórych krajach UE kierowanej są na składowisko. Przedstawiono to w tabeli 6.

Znacznie większy problem stwarzają pozostałości poreakcyjne z oczyszczania gazów spalinowych, popioły lotne oraz pyły z odpylania gazów odtowowych. Odpady te zawierają znaczne

ilości metali ciężkich, a także produktów niepełnego spalania, w tym PCDD/Fs, PCBs oraz WWA, usuniętych w procesie oczyszczania gazów spalinowych. Odpady te stanowią ok. 6,5% masy odpadów komunalnych poddanych spalaniu i z całą pewnością zaliczane są do grupy odpadów niebezpiecznych. W większości krajów UE składowane są na składowiskach odpadów niebezpiecznych (dane w tab. 7). Alternatywą jest składowanie podziemne lub wypełnianie wyeksploatowanych wyrobisk podziemnych. Często przed składowaniem poddawane są procesom so-

lidyfikacji - zestalania z wykorzystaniem różnego rodzaju dodatków mających z założenia wyeliminować lub znacząco ograniczyć wymywanie do środowiska przez np. opady atmosferyczne.

Solidyfikacja - to zestalanie i stabilizacja odpadów niebezpiecznych, często nazywane jest immobilizacją i jest jednym z częściej stosowanych sposobów fizykochemicznego unieszkodliwiania odpadów. Podstawowym celem procesu immobilizacji jest przede wszystkim takie chemiczne przekształcenie odpadu, by nie wymywały się z niego substancje szkodliwe występujące w postaci związków rozpuszczalnych. Celem immobilizacji może być również taka zmiana niektórych parametrów fizycznych odpadu (oczywiście w miarę możliwości), aby uzyskać poprawę jego wytrzymałości mechanicznej, zmniejszenie nasiąkliwości, zwiększenie mrozoodporności, itp. Jeżeli jednak nie ma możliwości poprawy parametrów fizycznych odpadu, aby spełniał on po immobilizacji wymagania norm dla różnych rodzajów kruszyw, w wyniku immobilizacji powinniśmy otrzymać odpad, który może zostać zakwalifikowany jako inny niebezpieczny. Z technologicznego punktu widzenia, procesy immobilizacji polegają na mieszanii ze sobą (w odpowiednich proporcjach) następujących komponentów:

- odpady,
- spoiwo hydrauliczne w postaci cementu, wapna lub innego materiału reagującego pucolanowo (np. niektórych popiołów lotnych),
- zestaw chemikaliów zapewniających chemiczne przekształcenie związków rozpuszczalnych w związki nierozpuszczalne,
- wypełniacze poprawiające strukturę fizyczną produktu, takie jak: żwir, piasek, żużel oraz woda, a następnie uformowaniu tak ustabilizowanych odpadów np. w białki i składowaniu ich na odpowiednim składowisku.

Oczywiście proces technologiczny immobilizacji odpadów niebezpiecz-

nych może być również realizowany w wersji uproszczonej - bez dodatków zapewniających chemiczne przekształcenie związków rozpuszczalnych w związki nierozpuszczalne, ale w tym przypadku stopień związania substancji niebezpiecznych będzie mniejszy i w długim okresie czasu z bloków immobilizowanych odpadów mogą zacząć uwalniać się substancje niebezpieczne.

Jedną z dostępnych technologii immobilizacji odpadów niebezpiecznych, jednakże opartą na specjalnie przygotowanych produktach oraz spoiwie hydraulicznym jest technologia „LAB GEODUR®”. Technologia ta znana jest już w Polsce, została wdrożona w dwóch spalarniach odpadów:

- spalarnia odpadów komunalnych ZUSOK w Warszawie - instalacja unieszkodliwiania żużli, pyłów i popiołów ze spalarni odpadów komunalnych (rok uruchomienia 2000),
- spalarnia osadów ściekowych „Czajka” w Warszawie - instalacja stabilizacji i zestalania popiołów i pyłów ze spalarni osadów ściekowych (rok uruchomienia 2012).

Technologia „LAB GEODUR®” chroniona jest patentem europejskim EP 1 200 158 B1 oraz patentem polskim PL 192 267. Jest ona kombinacją procesów chemicznych prowadzonych ściśle wg określonej stechiometrii i przetwarzania fizycznego odpadów, co zapewnia wysoki poziom immobilizacji. Opiera się ona na specjalnych produktach GEODUR (koncentrat stearynianów, etanoloamin, środków dyspergujących, związków wapniowo-aminowych, wodorotlenku amonu, środka roztrawiającego i innych dodatków), szczegółowych informacjach na temat składu chemicznego i właściwości fizycznych odpadów oraz komputerowym opracowaniu i obliczaniu receptur mieszanek. W procesie immobilizacji substancje monomeryczne i polimeryczne zawarte w dostarczanych produktach GEODUR aktywizują własności wiążące dodawanych spoiw, takich jak cement, wapno lub popioły lotne, poprzez zmianę ich

napięcia powierzchniowego. Składniki produktów GEODUR tworzą z substancjami szkodliwymi związki kompleksowe lub bezpośrednio molekularne, a specjalny dodatek GEODUR pełni jednocześnie funkcję rozpuszczalnika dla różnych komponentów mieszanki. Technologia immobilizacji odpadów „LAB GEODUR®” prowadzona jest w zamkniętej aparaturze, w temperaturze otoczenia, a wszystkie materiały sypkie są transportowane i magazynowane w hermetycznych urządzeniach. Instalacja taka nie emituje zanieczyszczeń gazowych do atmosfery, a emisja pyłów jest niewielka i ogranicza się do emisji powstałej w procesach przetłokowania i załadunku materiałów oraz na skutek ruchu pojazdów. Znane wyniki zastosowania technologii „LAB GEODUR®” wskazują na praktycznie całkowitą immobilizację metali ciężkich i ograniczenie ich wymywalności do środowiska do poziomu znacznie poniżej wartości dopuszczalnych, nawet przy stosunkowo wysokich zawartościach metali w surowym, immobilizowanym materiale. Jest to technologia szczególnie polecana do solidyfikacji popiołów lotnych, pyłów i produktów oczyszczania spalin, a więc odpadów niebezpiecznych, pochodzących ze spalarni odpadów.

Ta sama grupa odpadów wtórnych z procesu termicznego przekształcania odpadów może być również unieszkodliwiana na drodze termicznej - np. wityfikacji. Wityfikacja (zeszklenie) polega na kontrolowanym dostarczeniu energii do wityfikowanej substancji, która w wysokiej temperaturze ulega termicznemu rozkładowi z wydzieleniem produktów gazowych. Frakcja organiczna zostaje w 100% spalona w wysokiej temperaturze, zaś frakcja nieorganiczna zostaje stopiona i szybko schłodzona, dzięki czemu uzyskuje strukturę szkła. Najważniejszymi zaleceniami procesu wityfikacji są:

- całkowity rozkład substancji organicznej,
- całkowite wbudowanie w strukturę szklanego wityfikatu składników nieorganicznych,



- redukcja objętości wityfikowanego materiału nawet o ok. 30-50% (w przypadku dużej zawartości organiki nawet do 95%),
- odporność uzyskanego produktu na działanie wielu związków chemicznych,
- stałym produktem otrzymanym w procesie wityfikacji jest substancja zbliżona do szkła lub bazaltu, która ma amorficzną strukturę.

Do niewątpliwych zalet tak otrzymanego szklatego wityfikatu można zaliczyć jego wytrzymałość mechaniczną, niewielką chemiczną reaktywność, brak toksyczności oraz zbliżoną do zera wymywalność substancji szkodliwych (np. metali). Ponadto stosunkowo łatwo można modyfikować ich własności wprowadzając do ich struktury różne pierwiastki. Wityfikację często prowadzi się w atmosferze wzbogaconej w ten lub nawet w atmosferze czystego tlenu dla uzyskania wysokiej - sięgającej 1 500-2 000°C temperatury wityfikacji.

Inną z metod wityfikacji jest stosowana na świecie od 1997 r. technologia plazmowa (wityfikacja w łuku plazmowym). W chwili obecnej zgodnie z tą technologią pracuje 8 instalacji (6 instalacji w Japonii i 1 we Francji oraz 1 w Szwecji). Największa instalacja zlokalizowana jest w Landskronie w Szwecji i ma wydajność ok. 60 000 Mg/r. Pozostałe z nich mają wydajność 5 000-15 000 Mg/r. żużli i popiołów. Podstawową wadą procesu wityfikacji czy to metodą z wykorzystaniem tlenu czy plazmowej jest jej wysoka energochłonność, a w związku z tym wysokie koszty przetwarzania wtórnych odpadów ze spalarni. Wydaje się, że ze względu na specyficzne warunki lokalne (bardzo wysoki koszt ziemi) ma ona szanse realizacji na szerszą skalę jedynie w Japonii.

Wśród nowych, często znajdujących się jeszcze na etapie badawczym metod przetwarzania wtórnych odpadów z procesu termicznego przekształcania odpadów (głównie odpadów niebezpiecznych - popiołów lotnych, pyłów z odpylania oraz produktów oczyszczania

gazów odlotowych) jest wytwarzanie geopolimerów oraz zeolitów.

Geopolimery - to badane od lat 50 XX w., amorficzne, syntetyczne, nieorganiczne polimery - glinokrzemiany o specyficznym składzie i właściwościach. Badania nad geopolimerami prowadzone są głównie w celu zastąpienia nimi cementu portlandzkiego, a w konsekwencji użycia ich na szeroką skalę w budownictwie. Geopolimery są twardymi, odpornymi mechanicznie ciałami stałymi przypominającymi naturalny kamień lub beton. Większość metod syntezy geopolimerów sprowadza się do jednego procesu: rozdrobniony, wysuszony materiał pucolanowy odpowiedniego krzemianu (np. krzemianu sodu lub potasu) z dodatkiem silnej zasady. Powstająca pasta zachowuje się podobnie jak cement - zastyga do twardej masy w przeciągu kilku godzin. Proces zastygania może być regulowany a w związku z tym i czas zastygania może się zmieniać od kilkunastu sekund do kilku lub kilkadziesiąt godzin. Podobieństwo chemiczne i mineralogiczne geopolimerów do naturalnych zeolitów zapewnia im bardzo dobrą odporność na działanie wysokiej temperatury oraz środowisk agresywnych chemicznie.

Popiół lotny może być również surowcem do syntezy zeolitów jonowymiennych. Realizowane jest to między

innymi w warunkach hydrotermalnych, metodą fuzji lub metodą stapianych soli. Wyniki badań nad procesem usuwania przez zeolity metali z roztworów wodnych wskazują, że ma on charakter sorpcyjno-jonowymienny, przy czym dominującym zjawiskiem jest wymiana jonowa. Hydrotermalna aktywacja lub aktywacja metodą fuzji popiołów lotnych ze spalarni odpadów komunalnych umożliwia w środowisku zasadowym wytworzenie struktur zeolitowych. Struktury te w bardzo skuteczny sposób wiążą metale ciężkie.

W wielu krajach stosuje się składowanie odpadów niebezpiecznych w wyrobiskach podziemnych. Przykładem tutaj są Niemcy, gdzie w starych, wyeksploatowanych kopalniach soli w rejonie Heilbronn składowane są wiele bardzo niebezpiecznych odpadów, z wypalonym paliwem jądrowym włącznie. Kopalnie te różnią się zasadniczo od naszych kopalni soli (Wieliczka, Bochnia, Kłodawa), gdyż górotwór w rejonie Heilbronn jest całkowicie pozabawiony wody i tym samym nie zachodzi niebezpieczeństwo wymycia toksycznych substancji ze zgromadzonych pod ziemią odpadów przez wody podziemne. Składowanie podziemne jest więc pewną alternatywą dla opisanych powyżej metod, choć ze względów geologicznych nie zawsze możliwą do zastosowania - szczególnie w Polsce.

**Tab. 8. Orientacyjne koszty obróbki wtórnych odpadów z procesu termicznego przekształcania odpadów wg ISWA [14, 15]**

Proces	Zmiana masy %	Przybliżony koszt €/Mg
Składowanie podziemne	nie	100-150
Wypełnienie wyeksploatowanych wyrobisk podziemnych	nie	100-125
Składowanie na powierzchni ziemi jako odpad niebezpieczny	nie	100-125
Składowanie na powierzchni ziemi jako odpad inny niż niebezpieczny	nie	50-100
Stabilizacja za pomocą FeSO <sub>4</sub>	-10	65
Stabilizacja za pomocą CO <sub>2</sub>	-10	80
Stabilizacja za pomocą fosforanów	-10	25
Ekstrakcja kwaśna + obróbka termiczna	-20	100-200
Cementowanie	+20 ÷ +50	25-50
Wyrzewanie (obróbka termiczna np. w Bębnie Hagenmaiera)	nie	100-500
Wityfikacja (zeszklawianie)	-30 ÷ -50	100-500

**Tab. 9. Zagrożenia i sposoby postępowania z wtórnymi odpadami z procesu termicznego przekształcania odpadów**

Rodzaj odpadu	Zagrożenie	Sposób postępowania
Żużel i popioły paleniskowe	Zależne od wymywalności metali ciężkich oraz wyników badań określonych w rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie warunków uznawania odpadów za inne niż niebezpieczne	W przypadku niskiej wymywalności metali możliwe budowlane wykorzystanie lub składowanie na składowiskach odpadów innych niż niebezpieczne lub obojętne, w pozostałych przypadkach składowisko odpadów niebezpiecznych, możliwość odzysku metali
Koks pirolityczny (pozostałość stała po procesach pirolizy lub zgazowania)	Wysokie zagrożenie ze względu na zawartość toksycznych substancji organicznych oraz dioksyn	Spalenie w spalarni odpadów niebezpiecznych
Popioły lotne i pył z układów odpylania	Wysokie zagrożenie ze względu na zawartość metali ciężkich i dioksyn	Składowisko odpadów niebezpiecznych, wskazane zestalanie poprzez betonowanie odpadów w bloczki
Stale produkty reakcji z układów oczyszczania gazów metodą suchą lub półsuchą	Wysokie zagrożenie ze względu na zawartość metali ciężkich i dioksyn	Składowisko odpadów niebezpiecznych, wskazane zestalanie poprzez betonowanie odpadów w bloczki
Osady z oczyszczania ścieków po metodzie mokrej oczyszczania spalin	Wysokie zagrożenie ze względu na zawartość metali ciężkich	Składowisko odpadów niebezpiecznych, wskazane zestalanie poprzez betonowanie odpadów w bloczki
Zużyte katalizatory z instalacji katalitycznej redukcji NOx - SCR	Wysokie zagrożenie ze względu na zawartość metali ciężkich	Składowisko odpadów niebezpiecznych lub zakład przetwórczy
Zużyty węgiel aktywny	Wysokie zagrożenie ze względu na zawartość metali ciężkich, toksycznych substancji organicznych oraz dioksyn	Najczęściej spalenie w spalarni odpadów niebezpiecznych (może być we własnej jako dodatek do innych spalanych odpadów) lub deponowanie na składowiskach odpadów niebezpiecznych

Każda z opisanych metod postępowania z wtórnymi odpadami z procesu termicznego przekształcania odpadów ma swoje wady i zalety, ma również swój koszt. Informacje o kosztach poszczególnych metod na podstawie raportów ISWA [14,15] pokazano w tabeli 8.

Podsumowując przedstawione powyżej rozważania dotyczące wtórnych odpadów z procesu termicznego przekształcania odpadów należy wyraźnie rozgraniczyć dwie omówione wcześniej podstawowe grupy odpadów:

- żużle i popioły paleniskowe,
- popioły lotne, pył i produkty oczyszczania spalin,

jako zasadniczo różniące się składem i właściwościami, a przede wszystkim tym, że druga grupa, to w odróżnieniu od pierwszej zawsze odpady niebezpieczne, stwarzające poważne zagrożenie dla środowiska. Podane powyżej dwie najważniejsze grupy wtórnych odpadów z procesu termicznego przekształcania odpadów należy jeszcze uzupełnić o ewidentnie różniące się od wymienionych powyżej: ewentualne odpady z procesu pirolizy i zużyty węgiel aktywny, które także powinny być traktowane jako odpad niebezpieczny oraz złom metali.

Należy przyjąć, że prawidłowe rozwiązanie problemu zagospodarowania wtórnych odpadów z procesu spalania odpadów jest jednym z najważniejszych czynników decydujących o sukcesie inwestycji instalacji spalarni odpadów. Doświadczenia spotkań konsultacyjnych pokazują, że problem odpadów wtórnych jest drugim po problemie emisji dyskutowanym i kontestowanym przez przeciwników budowy spalarni zagadnieniem. Przykładowe wytyczne postępowania z wtórnymi odpadami z instalacji termicznego prze-

kształcania odpadów przedstawiono w tabeli 9.

Tak więc odpady należące do pierwszej z wymienionych grup (żużle i popioły paleniskowe) mają duży potencjał do wykorzystania i całkowitym nieporozumieniem jest ich solidyfikacja, np. z wykorzystaniem technologii „LAB GEO-DUR®”. Natomiast druga, omówiona powyżej grupa odpadów (popioły lotne, pył i produkty oczyszczania spalin), zdecydowanie powinna być immobilizowana i składowana w bezpieczny sposób. Mamy tutaj do wyboru wiele technologii:

**Tab. 10. Światowe zasoby niektórych metali lub ich rud, a także innych ważnych pierwiastków wg Stenzel i inni [16]**

Lp.	Pierwiastek	Wystarczalność zasobów [lat]
1	Bar (Baryt)	35
2	Chrom	16
3	Cynk	21
4	Cyrkon	33
5	Fluor (Fluoryt)	43
6	Fosfor (Apatyty, Fosforyty)	50-150
7	Glin (Aluminium, Boksyt)	133
8	Kadm	30
9	Miedź	39
10	Nikiel	49
11	Ołów	20
12	Potas	288
13	Wapń (Kaolin)	210
14	Wolfram	48

- solidyfikacja (zestalenie) i składowanie,
- płukanie wodą, obróbka kwaśna (rozcieńczone roztwory HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), obróbka alkaliczna (rozcieńczone roztwory NaOH lub NH<sub>4</sub>OH), stabilizacja chemiczna (obróbka za pomocą FeSO<sub>4</sub> lub fosforanami), chelatyzacja (kompleksowanie) i wykorzystanie gospodarcze (produkcja betonu, budowa dróg, składowisk itp.) lub składowanie,
- obróbka termiczna (detoksyfikacja termiczna, wityfikacja) i wykorzystanie gospodarcze lub składowanie, przy czym za godną polecenia należy uważać praktycznie tylko pierwszą technologię, ewentualnie w połączeniu z immobilizacją metali ciężkich poprzez chelatyzację.

W ostatnich latach pojawiła się nowa koncepcja postępowania z odpadami z pierwszej grupy, tj. żużłem i popiołami paleniskowymi. Wiąże się to z dosyć przykrą, aczkolwiek w końcu oczekiwaną informacją o wyczerpywaniu się złóż niektórych surowców, w tym wielu metali, co okazano w tabeli 10.

Jeżeli dane z tabeli 10 zestawimy z informacją, że w samych Niemczech [11] w żużlach i popiołach paleniskowych rocznie znajduje się od 270 000 do 570 000 Mg aluminium, 120 000-740 000 Mg żelaza, 3 000-30 000 Mg chromu, 3 000-54 000 Mg ołowiu, 12 000-48 000 Mg cynku, którego zawartość jest często bliska 1%, czyli tyle ile cynku znajduje się w typowych rudach cynku oraz wiele innych metali to okaże się, że celowym jest rozważenie podjęcia badań nad opracowaniem skutecznych technologii odzysku tych metali. Już dziś zresztą, wobec perspektywy wyczerpania się w perspektywie 50-150 lat złóż fosforu (jeden z najważniejszych składników nawozów sztucznych), prowadzone są intensywne prace nad odzyskiem fosforu z popiołów po spalaniu osadów ściekowych.

Reasumując, wydaje się, że nasza wiedza dotycząca wtórnych odpadów z procesu spalania odpadów jest dziś na tyle szeroka, by rozumieć ewentualne zagrożenia, skutecznie przeciwdziałać im i prowadzić gospodarkę tymi odpadami w sposób bezpieczny dla ludzi i środowiska. □

## ■ Literatura

1. Wielgosiński G. - *Technologie oczyszczania spalin w spalarniach odpadów - i nie tylko*. „Nowa Energia”, 2013, 1 (31), 29-41.
2. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady Nr 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 roku w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola) - Dz. Urz. UE L 334 z dnia 17.12.2010 r., s. 17-119.
3. *Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration*. - European Commission, Seville, 2006.
4. Belevi H., Moench H. - *Factors determining the element behavior in municipal solid waste incinerators. Field studies*. - *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34, 2501-2506.
5. Belevi H., Langmeier M. - *Factors determining the element behavior in municipal solid waste incinerators. Laboratory experiments*. - *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34, 2507-2512.
6. Sukrut S., Thipse E., Dreizin L. - *Metal partitioning in products of incineration of municipal solid waste*. - *Chemosphere*, 2002, 46, 837-849.
7. Sørum L., Frandsen F.J., Hustad J.E. - *On the fate of heavy metals in municipal solid waste combustion, Part I: Devolatilisation of heavy metals on the grate*. - *Fuel*, 2003, 82, 2273-2283.
8. Sørum L., Frandsen F.J., Hustad J.E. - *On the fate of heavy metals in municipal solid waste combustion, Part II: From furnace to filter*. - *Fuel*, 2004, 83, 1703-1710.
9. Wielgosiński G. - *Pollutant Formation in Combustion Processes*. - in: *Advances in Chemical Engineering*, Zeeshan Nawaz & Shahid Naveed (Ed.), InTech, 2012, 295-324.
10. Chandler J.A., Eighmy T.T., Hartlen J., Hjelm O., Kosson D.S., Sawell S.E., van der Sloot H.A., Vehlow J. - *Municipal solid waste incinerator residues*. - Elsevier, 1997.
11. Thome-Kozmiensky K.J. - *Aschen, Schlacken und Stäube aus Abfallverbrennung und Metallurgie*. - TK Verlag Neuruppin, 2013.
12. Wielgosiński G., Wasiak D. Zawadzka A. - *The use of sequential extraction for assessing environmental risks of waste incineration bottom ash*. - *Ecological Chemistry and Engineering S.* 2014, 21 (3), 413-423.
13. Vehlow J., Bergfeldt B., Wilen C., Ranta J., Schwaiger H., Visser H.J.M., Gu S., Gyftopoulou E., Brammer J. - *Management of Solid Residues in Waste-to-Energy and Biomass Systems*. - Forschungszentrum Karlsruhe (FZKA 7347), Karlsruhe 2007.
14. ISWA - *Management of APC Residues from WtE Plants* - Copenhagen 2003.
15. ISWA - *Management of Bottom Ash from WtE Plants*. - Copenhagen 2006.
16. Stenzel F., Mocker M., Löh I., Faulstich M. - *Resource efficiency of bottom ash*. - Conference "From ashes to metals - Bottom ash from waste to energy plants as a material resource", Copenhagen, 6th September 2011.