

Witryfikacja popiołów

Zobacz także:

Artykuł po angielsku: "[Modification of fly ash by vitrification](#)"

Podstronę: [Wykorzystanie popiołów lotnych w gospodarce](#)

Zdjęcia z naszego [stanowiska badawczego](#)

INDEX:

[Metoda witryfikacji](#)

[Zastosowanie witryfikacji](#)

[Stanowisko doświadczalne](#)

[Popioły użyte do badań](#)

[Opis metodyki badawczej i przebieg eksperymentu](#)

[Szklą witryfikacyjne](#)

[Skład fazowy popiołów i szkieł witryfikacyjnych](#)

[Wymywalność z produktów witryfikacji](#)

[Energochłonność procesu](#)

[Podsumowanie](#)

Zwiększająca się masa nagromadzonych odpadów, zarówno przemysłowych, jak i komunalnych, a także ich nielegalne lub niewłaściwe składowanie stanowią poważne zagrożenie dla ludzi i środowiska. Problem racjonalnej gospodarki odpadami jest niezmiernie istotny, gdyż w ciągu ostatnich lat wielkość nagromadzonych odpadów uległa podwojeniu.

Ważnym, ale w Polsce jeszcze nie rozpowszechnionym, sposobem unieszkodliwiania odpadów komunalnych jest ich termiczne przekształcanie. W stosowanych w nich procesach (spalanie, piroliza i zgazowanie) materia zmienia postać i skład chemiczny - odpady są przekształcane w popiół, żużel i gazy. Na jedną tonę spalonych odpadów przypada ponad 320 kilogramów pozostałości stałych [1]. Gromadzą one wiele związków chemicznych, które zawierały odpady przed spalaniem oraz nowe, powstałe podczas spalania. Dzieje się tak dlatego gdyż w trakcie procesu spalania część związków chemicznych ulega rozkładowi, ale jednocześnie atomy rozpadających się cząsteczek wchodzi w reakcje z innymi, tworząc nowe substancje. Bywa, że są one bardziej niebezpieczne niż pierwotne, zawarte w odpadach związki.

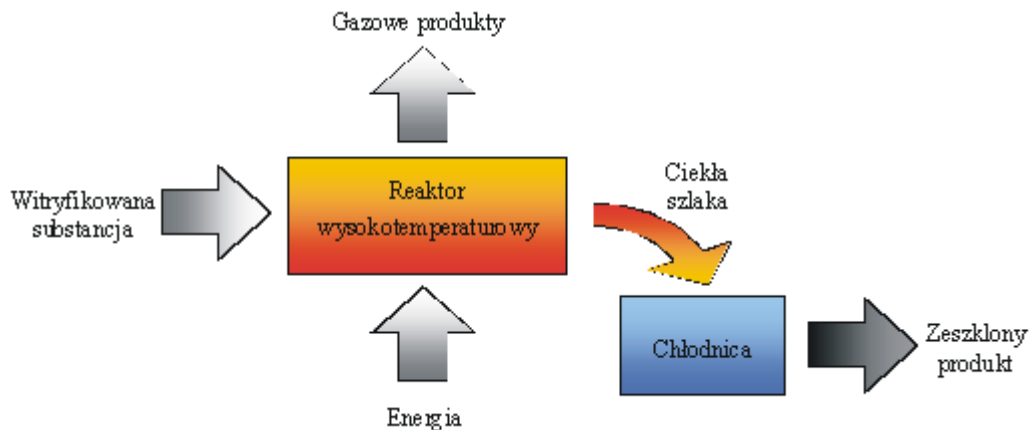
Cechujące się dużym udziałem metali ciężkich i trujących dioksyn popioły i żużle, stanowią na dzień dzisiejszy duże wyzwanie dla inżynierów zajmujących się technikami przekształcania odpadów. Ich deponowanie na przeznaczonych do tego celu składowiskach stwarza zagrożenia dla środowiska ze względu na szkodliwość odcieków. Koniecznym stało się więc znalezienie skutecznej metody unieszkodliwiania odpadów paleniskowych z procesów spalania. Jedną z takich metod jest witryfikacja.

Poniżej przedstawiono wyniki wstępnych badań laboratoryjnych witryfikacji popiołów lotnych, które pokazują skuteczność blokady wymywalności metali ciężkich ze zwitryfikowanych substancji.

METODA WITRYFIKACJI

Witryfikacja, inaczej zeszklenie, polega na kontrolowanym dostarczeniu energii do witryfikowanej substancji, która w wysokiej temperaturze ulega termicznemu rozkładowi z wydzieleniem produktów gazowych i ulega spopieleniu. Popiół zostaje stopiony i szybko schłodzony, dzięki czemu zyskuje strukturę szkła (rys. 1). Najważniejszymi zaletami procesu witryfikacji są:

- rozkład substancji organicznej,
- "wbudowanie" w strukturę szkła nieorganicznych składników,
- redukcja objętości witryfikowanego materiału do 95 %,
- odporność uzyskanego produktu na działanie związków chemicznych.

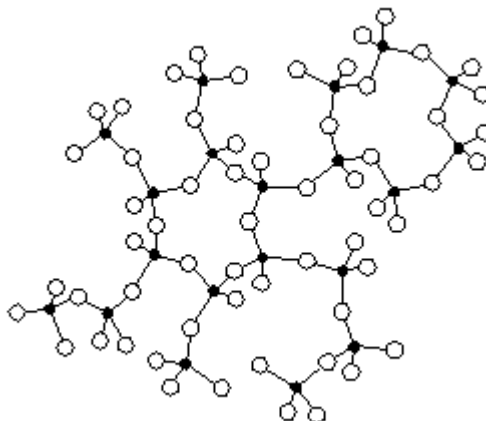


Rys. 1. Ideowe przedstawienie procesu witrafikacji

Do najważniejszych procesów zachodzących podczas witrafikacji popiołów należy: topnienie oraz przemiany fazowe ciec-z szkło [2]. Topnienie ciał stałych jest ważnym procesem dla przebiegu witrafikacji, ponieważ od temperatury topnienia zależy w zasadniczy sposób wydatek energetyczny na witrafikację.

Stałym produktem otrzymanym w procesie witrafikacji jest szkło, które ma amorficzną strukturę [3]. Bez względu na skład chemiczny, szkła mają specyficzną, podobną budowę. W tak zwanej pierwszej strefie koordynacyjnej atomu, dalsze atomy umieszczone są podobnie, niemal identycznie, jak w strukturze krystalicznej tej samej substancji, ale w dalszym otoczeniu umiejscowienie atomów nie wykazuje symetrii właściwej kryształom [2] (rys. 2)

Do niewątpliwych zalet szkła można zaliczyć jego wytrzymałość mechaniczną, niewielką chemiczną reaktywność i brak toksyczności. Ponadto stosunkowo łatwo modyfikować ich własności wprowadzając do ich struktury różne pierwiastki.



Rys. 2. Schemat połączeń w szkle: o – O, • – Si

Dzięki zastosowaniu technik przetopu w procesie witrafikacji uzyskuje się materiał o bardzo dobrych właściwościach chemicznych i mechanicznych, nadający się z powodzeniem do wykorzystania w budownictwie. Witrafikacja popiołów zapobiega ich pyleniu.

Zastosowanie witrafikacji

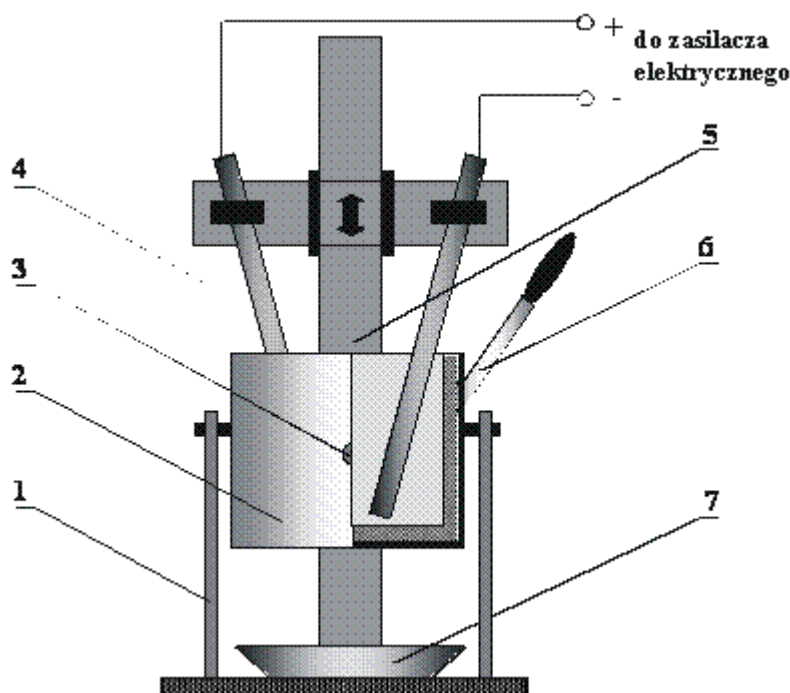
Odpady poddawane procesowi witrafikacji mogą być bardzo różne pod względem składu i własności, zarówno fizycznych jak i chemicznych. Zazwyczaj stanowią produkty uboczne procesu przemysłowego, czasem są bardzo uciążliwe i trudne w unieszkodliwianiu, jak np. odpady radioaktywne [4]. Zakres zastosowań procesu witrafikacji jest bardzo szeroki [1, 5]: popioły lotne, żużle, skażona ziemia, odpady radioaktywne, odpady szpitalne, toksyczne szlamy, odpady azbestowe, odpady ze statków morskich, skażone osady.

Istotnym, dość często spotykanym problemem są zanieczyszczenia gleby. Z uwagi na dużą zawartość krzemu, glinu i innych pierwiastków wchodzących w skład szkła, ziemia jest bardzo dobrym materiałem do witrafikacji [6]. Rozwijającą się dziedziną zastosowań witrafikacji jest termiczne przekształcanie lotnych popiołów w celu uzdatnienia ich dla budownictwa [7].

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Stanowisko doświadczalne

Zasadniczym elementem instalacji badawczej był cylindryczny tygiel, o średnicy zewnętrznej 190 mm i wysokości 120 mm. Wnętrze tygla wyłożono ceramiczną warstwą izolacyjną. Do mocowania elektrod użyto ruchomy statyw. Pod reaktorem umieszczono wannę spustową, która wypełniona wodą służyła do schładzania produktów wtryskiwania (rys. 3). Źródłem prądu w procesie wtryskiwania była spawarka elektryczna o mocy 20 kW.



Rys. 3. Schemat stanowiska badawczego do przetapiania popiołu: 1 – stojak, 2 – tygiel z wymurówką, 3 – otwór do odprowadzania ciekłej szlaku, 4 – elektrody, 5 – ruchomy statyw, 6 – uchwyt, 7 – wanna spustowa

Popioły użyte do badań

Do badań użyto popioły lotne ze spalania pyłu węgla brunatnego i kamiennego. Popioły lotne ze spalania węgla brunatnego pochodzącego z KWB Turossów pobrano z elektrofiltra kotła pyłowego OP-650b nr 7 w Elektrowni Turów S.A. Popioły lotne ze spalania węgla kamiennego pochodzącego z KWK Sośnica pobrano z filtra tkaninowego kotła pyłowego OP-120 w Elektrociepłowni Czechnica Kogeneracja S.A. we Wrocławiu.

W przypadku spalania węgla, których popioły wtryskiwano, nie było stosowane odsiarczanie spalin metodą suchą, przez podawanie sorbentów do kotła. Z tego powodu stosunkowo niewielki udział wapnia w popiołach. Charakterystyczny skład użytych do badań popiołów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Ważniejsze składniki chemiczne w badanych popiołach

Składnik	Udział w lotnym popiele ze spalania węgla, % wag.	
	Brunatny	Kamienny
SiO ₂	50,8	66,6
Al ₂ O ₃	34,5	12,8
Fe ₂ O ₃	5,4	6,8
CaO	1,8	1,2
MgO	1,0	3,1
SO ₃	0,5	0,7
Inne	6,0	8,8

Opis metodyki badawczej i przebieg eksperymentu

Zasadniczą częścią badań była próba przetopienia lotnych popiołów metodą grzania oporowego (metoda Joule'a). Metoda ta polega na przepuszczeniu przez materiał prądu o określonym natężeniu. Przepływający prąd I na skutek występującego oporu elektrycznego R topionego ośrodka przekazuje część mocy P do materiału w postaci ciepła:

$$P = I^2 R \quad (1)$$

W wyniku dostarczonej do popiołów energii ulegają one przemianom chemicznym z wydzielaniem gazów (dehydratacja i dekarbonizacja), a następnie stopieniu. Powstała w tyglu szlaka

odprowadzana była do wanny z wodą. Dzięki szybkiemu schłodzeniu otrzymano substancję o strukturze szkła.

Całość procesu witrifikacji metodą Joule'a w przybliżeniu można podzielić na trzy etapy: doprowadzenie przetapianego materiału do tygla, topnienie z wydzieleniem gazów odlotowych oraz schładzanie ciekłej szlaki.

Popioły lotne, których głównymi składnikami są glinokrzemiany i krzemionka, charakteryzują się dużą opornością elektryczną. Przy napięciu około 75 V zasilającym układ, prąd płynący przez popiół byłby zbyt mały by zainicjować proces witrifikacji. W związku z tym, na początku, gdy przewodność popiołu była mała, konieczne okazało się zastosowanie przewodzącego grafitu (umieszczonego na dnie pomiędzy parą elektrod) niezbędnego do pokonania oporu topionego ośrodka ($10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$). Następnie do wyłożonego wymurówką tygla, wsypano określoną ilość przygotowanego do badań popiołu.

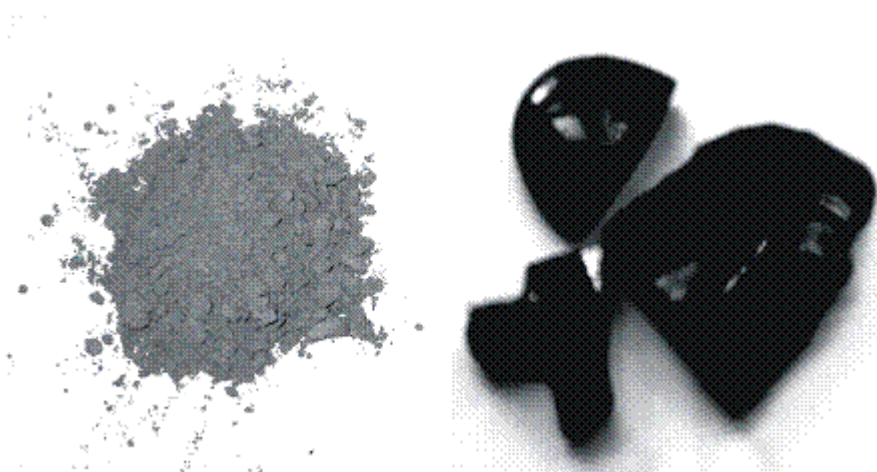
Przetopiony popiół, w postaci ciekłej szlaki, odprowadzano przy pomocy otworu umieszczonego w przedniej części tygla a następnie schładzano w wypełnionej wodą wannie spustowej. Szybkie schładzanie pozwalało uzyskać substancję o strukturze amorficznej (zeszklony popiół).

Do badań użyto elektrod grafitowych. Energię elektryczną niezbędną do przeprowadzenia procesu witrifikacji dostarczano z zasilacza stałoprądowego o mocy 20 kW.

WYNIKI BADAŃ

Szklą witrifikacyjne

Na rysunku 4 porównano popiół z Elektrowni Turów z jego zeszkłą formą wytworzoną w procesie witrifikacji. Otrzymany produkt witrifikacji odznaczał się zwartą budową i dużą wytrzymałością mechaniczną. Ponadto charakteryzował się typowym dla szkieł poprocesowych połyskiem.

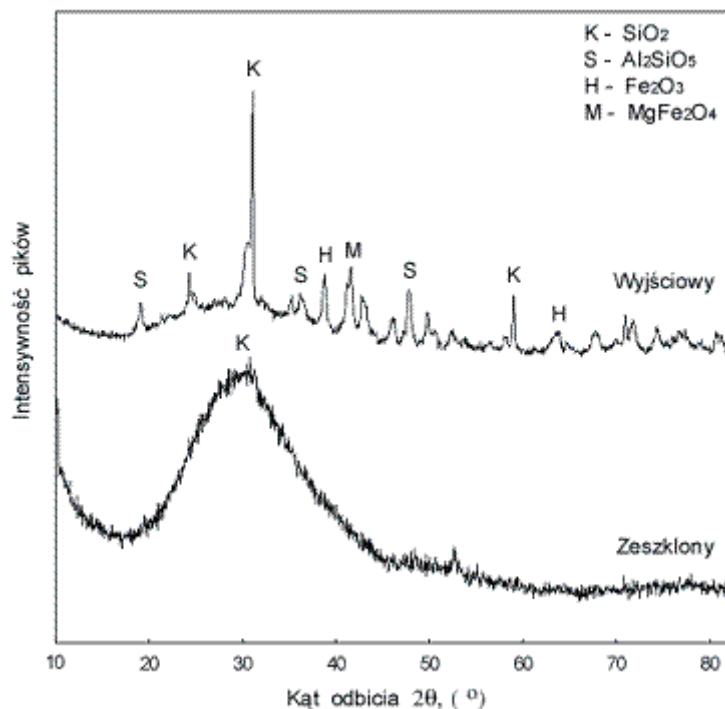


Rys. 4. Porównanie popiołu wyjściowego z jego zeszkłą formą

Skład fazowy popiołów i szkieł witrifikacyjnych

Badania składu fazowego popiołów i szkieł witrifikacyjnych wykonano w laboratorium rentgenografii Instytutu Elektrotechniki we Wrocławiu. Zeszkłą próbkę zmielono na proszek do dyfraktometru. Analizę wykonano na dyfraktometrze proszkowym DRON+2 metodą rejestracji krokowej promieniowaniem Co filtrowanym Fe. Identyfikację faz krystalicznych przeprowadzono w oparciu o dane kartoteki PDF (Powder Diffraction Files), która polega na porównaniu odległości międzypłaszczyznowych i intensywności refleksów. Dane te odnoszą się do preparatów wzorcowych i mogą się różnić od tych występujących w próbkach, które zwykle mają inny skład chemiczny oraz inne warunki syntezy.

Analizę wyników przeprowadzono porównując dyfraktogramy otrzymane dla popiołów wyjściowych i zeszkłonych (rys.5)



Rys. 5. Skład fazowy popiołu wyjściowego i zeszlonego ze spalania węgla brunatnego

Uzyskane wyniki wyraźnie wskazują na amorficzną (bezpостaciową) strukturę otrzymanych w procesie wityfikacji zeszlonych popiołów. Świadczy o tym wypukłość dyfraktogramu w zakresie kąta $2\theta = 20 - 40^\circ$. Próbkę popiołu wyjściowego zawierała niewielkie ilości faz krystalicznych, głównie kwarc (SiO_2), silimanit (Al_2SiO_5), tlenki żelaza (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) i magnezoferyt (MgFe_2O_4).

Wymywalność z produktów wityfikacji

Wymywalność (z ang. *leaching*), oznacza skłonność do wytwarzania w kontakcie z wodą szkodliwych odcieków i jest ważną cechą składowanych odpadów, a także materiałów budowlanych.

Badania odcieków z popiołów i szkielek wityfikacyjnych wykonano w laboratorium Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej. Do określenia wymywalności wybranych metali z popiołów wyjściowych i zeszlonych użyto wody destylowanej. Przed wykonaniem wyciągu wodnego zeszlone popioły rozdrobniono, a następnie odsiano na sicie celem uzyskania wielkości frakcji poniżej 2 mm. Procedurę sporządzania wyciągów wodnych z odpadów zawarto w Dz. U. 162 poz. 1116 z 1997 r. w Rozporządzeniu Rady Ministrów z 30. 12. 1997 r. w sprawie opłat za składowanie odpadów. Uzyskane wyniki analizy przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Porównanie pH, przewodności elektrolitycznej właściwej i odcieków wybranych metali z popiołów wyjściowych i zeszlonych

Pierwiastek	Zawartość w wyciągu wodnym (mg/dm ³)			
	Węgiel brunatny		Węgiel kamienny	
	Popiół wyjściowy	Popiół zeszlony	Popiół wyjściowy	Popiół zeszlony
Kadm	0,0019	0,0006	0,004	0,0006
Cynk	0,035	0,010	0,020	0,022
Chrom	0,025	0,006	0,15	0,0037
Ołów	0,008	0,005	0,003	0,006
pH	9,51	6,74	11,96	6,82
Przewodnictwo elektrolityczne właściwe, mS/cm	1,300	0,021	5,320	0,021

Otrzymane wyniki wydają się potwierdzać wcześniejsze przypuszczenia, że wityfikacja znacznie zmniejsza wymywalność metali ciężkich. Największe różnice w odciekach pomiędzy popiołami wyjściowymi i przetopionymi, zaobserwowano dla kadmu i chromu, zaś znacznie mniejsze dla cynku i ołowiu. Warto jednak zauważyć, że wymywalność użytych do badań popiołów była nieznaczna już przed procesem wityfikacji. Istotnym zmianom uległo pH, z zasadowego (popiół

wyjściowy) w zbliżony do obojętnego (popiół zeszkłony). Znacznie zmalała także przewodność elektrolityczna właściwa, co można tłumaczyć amorficzną strukturą produktów witrifikacji. Bardziej przekonujące argumenty za immobilizacją metali ciężkich w witrifikacji udało się uzyskać porównując odcieki z spreparowanych popiołów wyjściowych i otrzymanych z nich szkieł poprocesowych. Dzięki wprowadzeniu do popiołu metali ciężkich w postaci ich soli, zwiększono ich udział przez co wzrosła ich wymywalność. Pomimo tego, odcieki z przetopionej próbki zmodyfikowanego popiołu wyjściowego były nadal na tym samym, niskim poziomie jak poprzednio. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Porównanie odcieków wybranych metali z spreparowanych popiołów wyjściowych i otrzymanych z nich szkieł witrifikacyjnych

Pierwiastek	Zawartość w wyciągu wodnym (mg/dm ³)	
	Węgiel brunatny	
	Zmodyfikowany popiół wyjściowy	Popiół zeszkłony
Kadm	11,2	0,0012
Cynk	3,8	0,0005
Chrom	0,008	0,0012
Ołów	0,224	0,022
pH	8,1	6,2
Przewodnictwo elektrolityczne właściwe, mS/cm	0,844	0,020

Energochłonność procesu

Zapotrzebowanie na energię do witrifikacji odpadów zależy od wielu czynników, wśród których do najważniejszych należą: typ instalacji oraz rodzaj witrifikowanej substancji. Układ pomiarowy składał się z woltomierza i amperomierza (kl.1) do pomiaru napięcia i prądu oraz ze stopera mierzącego czas przetapiania.

Wyniki badań uzyskane podczas jednorazowego przetopu 100 g popiołu (ze spalania węgla brunatnego) przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Wartości parametrów charakteryzujących energochłonność procesu witrifikacji

Napięcie U [V]	Natężenie I [A]	Czas trwania przetopu t [s]	Masa przetwarzanej próbki popiołu m [g]
50	150	60	100

Znając wartość napięcia U i natężenia prądu I oraz czas trwania procesu t wyliczono zapotrzebowanie energii na witrifikację 100 g popiołu:

$$E = U \cdot I \cdot t = 0,45 \text{ MJ (dla 100 g popiołu)} \quad (2)$$

W przeliczeniu na 1 kg popiołu wartość ta wynosi:

$$E = 4,5 \text{ MJ (dla 1kg popiołu)}$$

Uzyskana energochłonność procesu jest wartością przybliżoną, sumaryczną zawierającą energię niezbędną do stopienia próbki popiołu oraz energię potrzebną na pokrycie strat ciepłych w reaktorze. Stosunkowo duża energochłonność procesu wynika z małej laboratoryjnej skali badań. Zmniejszenie strat ciepłych może znacząco zmniejszyć nakład energetyczny procesu witrifikacji.

PODSUMOWANIE

Na podstawie wyników otrzymanych z przeprowadzonych badań można stwierdzić, że proces witrifikacji jest skuteczną metodą unieszkodliwiania popiołów. Uzyskany w wyniku przetopu popiołów materiał, charakteryzował się dużą wytrzymałością mechaniczną i nie ulegał pyleniu. Odcieki z przetopionych popiołów były bardzo małe, czyniąc produkty witrifikacji dobrym materiałem budowlanym. Wadą tej technologii jest jej duża energochłonność, dlatego nadaje się przede wszystkim do termicznego przekształcania odpadów niebezpiecznych i komunalnych.

Literatura:

- [1] Piecuch T.: Termiczna utylizacja odpadów. Politechnika Koszalińska, Koszalin 1998.
- [2] Pampuch R., Haberko K., Kordek M.: Nauka o procesach ceramicznych, Warszawa, PWN, 1992.

[3] McLellan G.W., Shand E.B.: Glass Engineering Handbook. McGraw – Hill Book Company, New York 1984.

[4] Inaba T., Nagano M., Endo M.: Ar torch plasma characteristics and its application to waste treatment. Electrical Engineering in Japan 1999, No. 3, s.73.

[5] Kordylewski W., Robak Ł.: Witryfikacja odpadów i popiołów, Gospodarka Paliwami i Energią, nr 7, s. 18, 2002.

[6] Vitrification Technologies for Treatment of Hazardous and Radioactive Waste, USEPA, Washington DC, Maj 1992 r., s. 4.1.

[7] Haugsten K.E., Gustavson B.: Environmental properties of vitrified fly ash from hazardous and municipal waste incineration. Waste Management 2000, Vol. 20, s. 167.

Autorzy: Włodzimierz KORDYLEWSKI, Wojciech ZACHARCZUK, Krzysztof KASPRZYK

Opracował: Przemysław Bukowski