

Ryszard Szpadt

## CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH ODPADÓW PRZEMYSŁU ORGANICZNEGO

Przemysł chemii organicznej w Polsce obejmuje m. in. koksochemię, petrochemię, ciężką syntezę, przetwórstwo tworzyw sztucznych, produkcję włókien chemicznych, środków ochrony roślin, leków, barwników, wyrobów gumowych, farb i lakierów oraz środków pomocniczych dla innych gałęzi przemysłowych. Specyfiką tego przemysłu jest stosunkowo niewielka tonażowo, ale bardzo zróżnicowana i zmieniająca się pod względem asortymentowym, produkcja kilkunastu tysięcy wyrobów finalnych i półproduktów. Podobnie zróżnicowane pod względem ilościowym i jakościowym są odpady w tym przemyśle. Polski przemysł organiczny stosuje jeszcze bardzo często przestarzałe, materiałowo i energochłonne technologie, których ubocznym produktem są uciążliwe odpady, nie występujące w znanych już obecnie w świecie technologiach mało- i bezodpadowych.

### Klasyfikacja odpadów

Charakterystyka ogólna odpadów przemysłowych obejmuje co najmniej trzy podstawowe grupy cech i właściwości, tj. [1, 3]:

- skład surowcowy i przydatność do wtórnego wykorzystania,
- skład i właściwości fizyczno-chemiczne i technologiczne,
- szkodliwość dla środowiska.

Z uwagi na skład surowcowy i przydatność do wtórnego wykorzystania, odpady powstające w przemyśle organicznym można podzielić na trzy charakterystyczne grupy [2, 4]:

- A — surowce wtórne nadające się do wykorzystania lub wykorzystywane aktualnie w zakładach, w których one powstają,
- B — surowce wtórne nadają się do zagospodarowania lub zagospodarowywane aktualnie poza zakładami, w których powstają,
- C — odpady nie nadające się do wykorzystania, lub dla których brak jest aktualnie takich rozwiązań.

Identyczną klasyfikację można przeprowadzić także pod kątem możliwości unieszkodliwiania odpadów. Typowymi odpadami należącymi do poszczególnych grup są m. in.:

- A — zużyte rozpuszczalniki poddawane destylacji i ponownemu użyciu,
- odpady gumowe,
- smoły kumenowe z produkcji fenolu (dodawane do oleju opałowego),

— odpady przedży poliamidowej, polistyrenu, poliformaldehydu, PCV, polietyleny i polipropylenu (zawracane ponownie do produkcji),

— palne odpady organiczne, występujące w odpowiednio dużych ilościach uzasadniających budowę zakładowej spalarni odpadów,

B — zużyte węgle aktywne i katalizatory,

— odpady pofermentacyjne, grzybnie, odpady poekstrakcyjne z produkcji leków przerabiane na pasze lub kompost,

— siarczany sodowy z produkcji fenolu metodą sulfonacyjną, wykorzystywany w przemyśle celulozowo-papierniczym,

— rozcieńczony kwas siarkowy z operacji nitrowania i suszenia, przerabiany metodą komorową lub wykorzystywany w przemyśle nawozów fosforowych,

— odpady poredukcyjne z produkcji amin aromatycznych oraz odpadowy siarczan żelazawy z produkcji bieli tytanowej, nadające się do produkcji pigmentów żelazowych,

— smoły i pozostałości podestylacyjne,

C — odpady mineralne zanieczyszczone związkami organicznymi, o'rzymywane w procesach neutralizacji, zakwaszania, alkaliczacji lub wysalania; zawierają na ogół sole sodowe, wapniowe, potasowe i glinowe kwasu solnego, siarkowego i węglowego,

— osady z oczyszczalni ścieków przemysłowych lub ogólnozakładowych (przemysłowych, deszczowych i bytowo-gospodarczych).

Określenie składu i właściwości fizyczno-chemicznych odpadu stanowi podstawę do wstępnej oceny jego właściwości technologicznych, możliwości przeróbki i unieszkodliwiania oraz szkodliwości dla środowiska. Zagadnienia te omówiono szeroko w opracowaniu [3], w którym dokonano m. in. próby powiązania ze sobą wymienionych kryteriów oceny odpadów w aspekcie wyboru optymalnych rozwiązań ich przeróbki lub unieszkodliwiania. Opracowanie to zawiera ponadto zasady i wytyczne zagospodarowania odpadami niebezpiecznymi niezależnie od ich powstawania, określenia składu i właściwości oraz klasy szkodliwości, poprzez wszystkie wynikające z tego kolejne etapy gromadzenia, transportu, magazynowania, wykorzystania, obróbki wstępnej, przeróbki i unieszkodliwiania w urządzeniach lokalnych, regionalnych i makroregionalnych. Załącznikiem do wytycznych jest katalog wybranych odpadów przemysłowych, w którym podano szczegółowe charakterystyki kilkuset ważniejszych odpadów powstających w gospodarce narodowej.

## Charakterystyka wybranych odpadów

W przemyśle chemii organicznej powstają setki różnorodnych odpadów poprodukcyjnych. Niektóre z nich, takie jak: zużyte katalizatory, smoły i pozostałości podestylacyjne, zanieczyszczone rozcieńczone kwasy, zużyte węgle aktywne, odpady wapienne oraz osady ściekowe są typowe dla wielu technologii, dominują ilościowo oraz stwarzają największe zagrożenie dla środowiska. Poniżej przedstawiono skład i właściwości wybranych odpadów oraz możliwości ich wykorzystania i unieszkodliwiania.

### Zużyte węgle aktywne

Odpady te powstają w wyniku oczyszczania surowców i produktów w licznych procesach technologicznych, w których na ogół stosuje się węgle pyliste. Wyczerpane węgle usuwane z reaktorów i odwodnione mechanicznie lub gravitacyjnie, mają konsystencję od papkowatej do mokrej ziemi, barwę czarną i wilgotność 22,44—56,93%. Substancje organiczne stanowią 70,87—93,55% sm tych odpadów. Wysokie jest ciepło spalania oraz wartość opałowa węgla (tab. 1).

tlowniach, odsprzedaje do celów opałowych cegielniam, a najczęściej usuwa na wysypiska, stwarzając w ten sposób poważne zagrożenie dla środowiska. Zużyte węgle aktywne zalicza się do odpadów I klasy szkodliwości [8].

### Smoly, żywice i pozostałości podestylacyjne

Są to typowe odpady dla wielu technologii organicznych. W temperaturze 293 K mają one na ogół konsystencję stałą lub gęstej cieczy, barwę czarną lub ciemnobrązową. Są mieszaniną na ogół niezidentyfikowanych substancji chemicznych w postaci spolimeryzowanej. Charakteryzują się bardzo dużą zawartością związków organicznych o wysokim cieple spalania i wartości opałowej (tab. 1). Rozpuszczalność smół w wodzie jest bardzo zróżnicowana i wynosi od 0,04% sm do 78,53% sm. Ekstrakty wodne różnych smół mają odczyn od kwaśnego (pH=3,4) do zasadowego (pH=11). Niektóre z pozostałości podestylacyjnych nadają się do przerobu w celu odzyskania cennych składników, rozpuszczalników, itp. Dla większości odpadów brak jest jednak technologii utylizacji. Efektywną i radykalną metodą ich unieszkodli-

CHARAKTERYSTYKA ODPADÓW PRZEMYSŁU ORGANICZNEGO [3, 7]

Tabela 1

Rodzaj odpadu Proces technologiczny	Ubytek masy w temp. 373 K	Ciała lotne w temp. 373—873 K	Ciepło spalania	Wartość opałowa	Rozpuszczal- ność w wodzie	pH ekstraktu wodnego
	% masy	% sm	MJ/kg sm	MJ/kg	% sm	
<b>I. POZOSTAŁOŚCI PODESTYLACYJNE I SMOLY</b>						
Regeneracja solwentnafty	29,71—46,73	99,95	—	24,9—30,8	—	6,1—6,8
Kondensacja tiokarbaminianów	97,94—98,73	90,64—95,79	—	23,6—27,7	—	6,4—7,1
Rektyfikacja nitrotoluenu	30,56—63,52	99,60—99,96	—	23,6—25,0	—	3,9—4,3
Destylacja ortotoluidyny	30,28	99,56	—	37,3—38,6	—	6,3
Destylacja fenolu	4,57—4,74	36,13—41,82	25,4	—	78,53	10,6—11,6
Destylacja β-naftolu	0,31—3,64	56,20—72,89	29,4—30,4	—	12,84—30,16	9,7—11,0
Destylacja N-fenilo β-naftyloaminy	2,33—3,29	92,39—94,95	36,4	—	0,32—0,47	3,8—6,9
Smola pogazowa	8,63—19,73	90,82—99,43	—	28,2—32,1	0,04	7,7
Produkcja elektrod węglowych	7,63	99,75	—	32,8	0,27	3,4
Destylacja czterochloroetylenu z pralni chemicznych	3,40—51,20	54,17—94,12	16,0—37,3	—	6,49	5,3
Destylacja trójchloroetylenu z pralni chemicznych	1,93—22,75	64,49—82,42	21,8—29,2	—	2,56	7,0
Destylacja benzyny z pralni chemicznych	5,67—62,71	41,27—97,98	9,8—37,4	—	0,80	6,7
<b>II. ZUŻYTE WĘGLE AKTYWNE</b>	22,4—56,93	70,87—93,55	26,0—31,4	11,0—23,5	5,84—8,08	6,5—10,4
<b>III. ZUŻYTE ZIEMIE ODBARWIAJĄCE Z RAFINERII ROPY NAFTOWEJ</b>	0,27—5,08	46,63—50,58	20,0—21,4	20,0—20,2	0,13—0,26	6,9—7,5

Rozpuszczalność w wodzie jest dość wysoka; około 5,84—8,08% sm rozpuszcza się w standardowym teście ekstrakcji, w którym 100 g surowca próbki wytrząsa się z 1 dm<sup>3</sup> wody destylowanej przez okres 4 h. Następuje tu desorpcja substancji organicznych zaadsorbowanych uprzednio na węglu. Odczyn ekstraktów wodnych jest na ogół alkaliczny (pH=6,5—10,4). Racjonalną metodą utylizacji zużytych węgla aktywnych jest ich regeneracja i ponowne użycie. Regenerację węgla można prowadzić metodą termiczną, silnymi utleniaczami bądź rozpuszczalnikami [5]. Efektywną metodą unieszkodliwiania zużytych węgla jest spalanie połączone z odzyskiem ciepła. W polskim przemyśle organicznym zużyte węgle spala się w ko-

wiania jest spalanie połączone z odzyskiem ciepła lub piroliza. W polskim przemyśle organicznym, z uwagi na brak spalarni w większości zakładów, odpady te spala się w kotłowniach, odsprzedaje do hut, a w większości przypadków usuwa na wysypiska, co stanowi najgorsze z możliwych rozwiązań. Odpady te zaliczane są do odpadów I klasy szkodliwości [8].

### Osady i odpady zawierające związki wapnia

Odpady mineralne powstają w dużych ilościach podczas przygotowania surowców, uzdatniania wody do celów przemysłowych, a także w wyniku niektórych procesów technologicznych. Są to m. in.:

- wapno pokarbidowe, zawierające głównie  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , a ponadto  $\text{SiO}_2$  i inne zanieczyszczenia mineralne,
- osady węglanu wapnia z procesów dekarbonizacji wody do celów kotłowych,
- pyły wapienne, kamień wapienny, wapno palone, osady wapienne,
- osady z oczyszczania solanki, zawierające siarczan wapniowy, węglan wapnia i magnezu, żelazo, chlorek sodowy,
- gips odpadowy.

Odpady trzech pierwszych grup stanowią najbardziej masowe produkty odpadowe polskiego przemysłu organicznego. Pomimo znacznego na nie zapotrzebowania w budownictwie, rolnictwie i hutnictwie, są one jeszcze zbyt często usuwane na wysypiska. Przyczyną tego faktu

są z reguły trudności transportowe, wynikające z niedostatecznego odwodnienia, szczególnie w przypadku osadów podekarbonizacyjnych. Odpady te należą do III klasy szkodliwości [8].

### Osady z oczyszczalni ścieków

Osady z oczyszczalni ścieków należą do najbardziej masowych odpadów przemysłu organicznego. Z reguły są to osady wstępne lub poneutralizacyjne, wydzielane w osadnikach po neutralizacji ścieków ogólnozakładowych mlekiem wapiennym. Wodorotlenek oraz siarczan wapniowy są w większości przypadków głównymi składnikami osadów, jednak zawierają one w swym składzie także substancje organiczne, o różnym stopniu toksyczności oraz metale ciężkie (tab. 2).

CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH OSADÓW ŚCIEKOWYCH [3, 7]

Tabela 2

Rodzaj przemysłu, Rodzaj osadu	Uwodnienie %	Ciała organiczne % sm	Ciepło spalania MJ/kg sm	Wybrane metale % sm	Rozpuszczal- ność w wodzie % sm	pH ekstraktu wodnego
<b>Ciężka synteza, tworzywa sztuczne, pestycydy</b>						
Osad wstępny (odwodniony)	50,9—57,2	17,6—42,8	3,8—13,5	Fe— 1,75 Ca—11,17	6,03	8,2
<b>Pestycydy, środki pomocnicze</b>						
Osad poneutralizacyjny (odwodniony)	71,0—73,6	28,3—35,7	5,6—10,9	Fe— 5,96 Zn— 7,52 Cr— 0,48	1,0—1,8	8—8,8
<b>Kokschemia, ciężka synteza</b>						
Osad wstępny (odwodniony)	86,3	73,5	24,7	Fe— 2,08 Pb— 0,67 Zn— 0,21	5,37	8,0
<b>Pestycydy</b>						
Osad poneutralizacyjny (odwodniony)	59,5	9,9	0,5	Ca—31,32 Fe— 0,45	6,65	11,0
<b>Spółdzielnia farmaceutyczna</b>						
Osad wstępny (odwodniony)	14,3—28,8	7,1—9,1	2,5	Fe—52,0	0,63	5,7
<b>Elektrody węglowe</b>						
Osad pokoagulacyjny (odwodniony)	38,5	65,1	18,9	Fe— 3,35 Zn— 0,18	2,17	7,47
<b>Karbochemia</b>						
Osad wstępny (odwodniony)	71,3	26,9—28,1	3,7—6,8	Fe— 6,51 Ca—20,15	2,60	8,4
<b>Chemia gospodarcza</b>						
Osad wstępny (odwodniony)	67,2	27,0	9,9	Fe— 1,15 Ca—17,2	5,2	9,2
<b>Gliceryniownia</b>						
Osad wstępny (odwodniony)	35,4—70,8	61,1—93,2	20,0	Zn— 0,56 Fe— 0,34	1,64—3,19	4,5—5,1
<b>Produkcja mydła</b>						
Osad wstępny (odwodniony)	55,4	65,4	18,6	Fe— 1,36 Na— 6,09	32,07	4,5
<b>Warzelnia mydła</b>						
Osad wstępny (odwodniony)	57,3—69,3	66,5—82,3	29,9—30,4	Na— 9,47	6,7—36,7	9,3
<b>Odczynniki chemiczne</b>						
Osad poneutralizacyjny	97,0—98,2	16,6—32,5		Fe— 1,78 Cr— 1,26 Zn— 1,65	—	—
<b>Farby i lakiery</b>						
Osad wstępny	94,9—96,9	32,1—42,1	12,2—19,4	Zn— 9,36 Fe— 2,0 Pb— 1,69	—	—
<b>Farby i lakiery</b>						
Osad poneutralizacyjny	96,2—98,0	20,2—35,1	5,2—8,1	Zn—13,95 Pb— 1,52 Fe— 1,04	—	—
<b>Farby i lakiery</b>						
Osad wstępny półgówniczny	58,4—72,0	10,6—14,6	3,1—3,8	Zn—12,12 Fe— 5,7 Pb— 1,0	—	—
<b>Włókna chemiczne</b>						
Osad poneutralizacyjny	82,2—95,0	15,9—26,4	2,9—3,8	Fe— 2,97 Zn— 1,23 Pb— 0,39	—	—

Te przeważnie mineralne osady nie mają z reguły żadnej wartości jako surowce wtórne, gdyż są wieloskładnikową mieszaniną różnych substancji nie nadających się praktycznie do odzysku. Z reguły, jedynym rozwiązaniem ich usuwania jest mokre składowanie w specjalnie zabezpieczonych stawach osadowych lub składowanie osadów odwodnionych na wysypiskach specjalnych, łącznie z innymi odpadami. Tylko nieliczne z tych osadów, szczególnie pochodzące z przemysłu chemii gospodarczej, farb i lakierów, a także przemysłu petrochemicznego i koksowniczego, mogą nadawać się do spalania po uprzednim odwodnieniu. Osady te zalicza się do odpadów I klasy szkodliwości [8].

## Racjonalizacja gospodarki odpadami w przemyśle organicznym

Analiza technologii stosowanych w polskim przemyśle organicznym, stanu technicznego przemysłu i gospodarki odpadami, a przede wszystkim rozwiązań organicznych wykazuje, że dla osiągnięcia znacznego postępu i racjonalizacji gospodarki odpadami konieczne jest podjęcie następujących działań [1, 2, 4]:

— usprawnienie organizacji wtórnego wykorzystania odpadów; celowa jest np. regeneracja zużytych katalizatorów lub węgla aktywnych przez producentów tych materiałów,

— modernizacja przemysłu; zastępowanie przestarzałych technologii nowoczesnymi mało- i bezodpadowymi technologiami, które jednocześnie są materiało- i energooszczędne,

— opracowanie i szerokie wdrażanie rozwiązań wtórnego wykorzystania powstających odpadów, zarówno surowych, jak i po odpowiedniej obróbce, zastępowanie surowców pierwotnych odzyskanymi surowcami wtórnymi,

— wdrożenie na szeroką skalę rozwiązań spalania odpadów organicznych z odzyskiem ciepła,

— opracowanie i wdrażanie rozwiązań detoksykacji, zestalania i selektywnego składowania odpadów nie nadających się do wykorzystania przy aktualnym stanie techniki,

— podejmowanie regionalnej i makroregionalnej koordynacji rozwiązań gospodarki odpadami niebezpiecznymi; budowa wspólnych dla kilku zakładów obiektów przerobu odpadów, odzysku składników użytecznych i unieszkodliwiania odpadów nieużytecznych [3],

— tworzenie odpowiednich mechanizmów ekonomicznych, stymulujących wykorzystanie odpadów (preferencje kredytowe, ulgi w podatku dochodowym i obrotowym) [6].

## Wnioski

1. W przemyśle organicznym powstają odpady, bardzo zróżnicowane pod względem jakościowym i ilościowym; wśród nich dominują i są typowe dla wielu technologii: zużyte katalizatory, smoły i pozostałości podestylacyjne, zanieczyszczone rozcieńczone kwasy, zużyte węgle aktywne, osady i odpady zawierające związki wapnia oraz osady ściekowe.

2. Znaczna część odpadów przemysłu organicznego należy do odpadów I klasy szkodliwości dla środowiska; postępowanie z nimi wymaga pełnej kontroli począwszy od ich powstawania, przez gromadzenie, transport, przeróbkę, unieszkodliwianie i usuwanie pozostałości po unieszkodliwianiu do środowiska.

3. Do głównych i niezbędnych kierunków racjonalizacji gospodarki odpadami w przemyśle organicznym zalicza się: modernizację przemysłu i przechodzenie na technologie mało- i bezodpadowe, szersze niż dotychczas wykorzystanie odpadów surowych lub po wstępnej obróbce oraz wdrażanie spalarni odpadów z odzyskiem ciepła.

## LITERATURA

1. K. BARTOSZEWSKI, R. SZPADT: Hazardous Waste Management in the Polish Chemical Industry. Proc. of the 3rd Intern. Symp. „Materials and Energy from Refuse”, Antwerp, 1986.
2. K. BARTOSZEWSKI, R. SZPADT: Abfallstoffe der organischen Chemie — ihre Eigenschaften und Möglichkeiten der Entsorgung. Proc. of the 5th Intern. Recycling Congress. Berlin, 1986.
3. E. KEMPA, R. SZPADT: Opracowanie kryteriów oceny wpływu odpadów produkcyjnych na środowisko i możliwych sposobów ich wykorzystania. Raporty Inst. Inż. Środ. P.Wr. seria SPR nr 49/85, Wrocław, 1985.
4. M. KWIATKOWSKI: et al.: Wykorzystanie odpadów oraz możliwości przekształcenia wybranych technologii przemysłu organicznego w technologie mało- lub bezodpadowe. Sprawozdanie nr EMC 3010313, Inst. Przem. Organ., Warszawa, 1984.
5. R. J. MARTIN, W. J. Ng: Chemical Regeneration of Exhausted Activated Carbon. Water Research, Nr 1, 1984.
6. E. MIECZKOWSKA: Założenia systemu kompleksowej gospodarki odpadami przemysłowymi w województwie katowickim. Mat. Konf. „Planowa gospodarka odpadami komunalnymi i przemysłowymi” cz. I, Katowice, 1985.
7. R. SZPADT et al.: Koncepcja technologiczna pilotowej stacji unieszkodliwiania i wykorzystania odpadów niebezpiecznych. Raporty Inst. Inż. Ochr. Środow. P. Wr., seria SPR 26/85, Wrocław, 1985.
8. Rozporządzenie R.M. z dn. 13 stycznia 1986 w sprawie opłat za gospodarcze korzystanie ze środowiska i wprowadzanie w nim zmian, Dz. Ust. nr 7, 1986, poz. 40.

## R. Szpadt

### CHARACTERIZATION OF SOME SOLID WASTES PRODUCED BY THE MANUFACTURE OF ORGANICS

The quantification and qualification of solid wastes produced by organic industries are presented. Parti-

cular consideration is given to the solid wastes that are dominant — spent catalysts, tars, distillation residues, acids containing impurities, and spent activated carbon. Since these are classified as highly hazardous wastes, some modernization concepts involving low-waste or no-waste technologies and adequate solid-waste management methods are proposed.