

Marian Mazur, Robert Oleniacz, Marek Bogacki

Badania emisji chlorowodoru i związków fluoru podczas spalania odpadów niebezpiecznych

Spalanie odpadów, a zwłaszcza odpadów niebezpiecznych (specjalnych), może być źródłem emisji wielu toksycznych zanieczyszczeń, takich jak np. chlorowódz, fluor i jego związki, cyjanowódz, tlenki siarki, metale ciężkie (Hg, Cd, Tl, Pb, Ni, Cr, Cu, As, Co itp.), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, a także polichlorowane dibenzo-*p*-dioksyiny i dibenzofurany. Wielkość emisji tych zanieczyszczeń zależy głównie od rodzaju spalanych odpadów, instalacji, w których są one spalane oraz od zastosowanych urządzeń do oczyszczania spalin.

Istotne znaczenie ma także właściwa obsługa urządzeń i sposób prowadzenia procesu termicznej utylizacji odpadów (temperatura spalania i dopalania spalin, czas przebywania spalin w wysokich temperaturach, tempo zasilania pieców wsadem), o ile nie jest on zoptymalizowany i automatycznie sterowany.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki pomiarów unoszących emisji chlorowodoru i związków fluoru, przeprowadzone dla spalin pochodzących z dwóch działających w skali przemysłowej pieców (półkowego i obrotowego) służących do spalania odpadów niebezpiecznych (przemysłowych i innych odpadów specjalnych).

Charakterystyka obiektu badań

Obiektem badań były dwie instalacje do spalania odpadów, tj. instalacja pieca półkowego i instalacja pieca obrotowego, pracujące w obrębie spalarni odpadów Lobbe w Dąbrowie Górniczej. Spalarnia służy do termicznej destrukcji osadów pochodzących z oczyszczalni ścieków Koksowni „Przyjaźń” (piec półkowy) oraz wybranych odpadów przemysłowych i innych odpadów niebezpiecznych o konsystencji stałej lub płynnej (piec obrotowy) [1,2].

Osady ściekowe, przeznaczone do spalania w piecu półkowym, są częściowo odwadniane w zagęszczaczach osadów oraz w stacji wirówek, aż do uzyskania uwodnienia 75÷85%. Następnie są one składowane w hali magazynu odpadów stałych, wentylowanej przez zespół 12 wywietrzników. W hali tej deponowane są również w wydzielonych boksach odpady o konsystencji stałej, przeznaczone do spalania w piecu obrotowym. Odpady o konsystencji ciekłej (oleje, emulsje, rozpuszczalniki) przechowywane są w stalowych zbiornikach.

Charakterystyka odpadów

Charakterystyka mulisto-smołowych osadów ściekowych pochodzących z oczyszczalni ścieków, po ich odwodnieniu na wirówkach, została przedstawiona w tabeli 1. Osady w ilości około 15 tys.t/a spalane są w piecu półkowym. Oprócz osadów ściekowych i szlamów w zczyszczenia zbiorników w piecu półkowym spalane są również sporadycznie rudy darniowe.

Tabela 1. Charakterystyka osadów ściekowych spalanych w piecu półkowym

Parametr	Jednostka	Zakres (średnia)
Uwodnienie	%	75+85 (80)
Ciepło spalania	MJ/kg	<12 (9)
Części mineralne	%	47+59 (54)
Części lotne	%	41+53 (46)
Chlorki	%	0+0,1 (0,02)
Siarka całkowita	%	0,3+2,2 (1,7)

Asortyment odpadów spalanych w piecu obrotowym jest bardzo szeroki i obejmuje różnego rodzaju odpady przemysłowe oraz szczególnie niebezpieczne, w tym odpady poszpitalne i farmaceutyczne. Wymienić tu można m.in. zużyte oleje i smary (bez olejów transformatorowych), odpady z przemysłu koksochemicznego, pozostałości z czyszczenia cystern po produktach naftowych, odpady lakiernicze, żywice odpadowe, zużyte chłodziwa (emulsje olejowo-wodne), przeterminowane i wycofane ze stosowania środki farmaceutyczne i leki, odpady sanitarne ze szpitali, ośrodków medycznych i klinik, zaolejone trociny, czyszcivo włókiennicze, rękawice, odpadowe rozpuszczalniki organiczne nie zawierające chlorowcopochodnych, zużyte adsorbenty, odpady tworzyw sztucznych, odpady gumowe i tkaninowo-gumowe. Ogólna charakterystyka wybranych odpadów spalanych w piecu obrotowym została przedstawiona w tabeli 2. Obecnie w piecu obrotowym spala się rocznie około 1,0+1,5 tys.t odpadów (wydajność projektowana – 2,6 tys.t/a).

Instalacja pieca półkowego

Piec półkowy o średniej wydajności 1,9 t/h ma kształt pionowego walca o średnicy 4,5 m i wysokości 15 m. Wyposażony jest w palniki gazowe w komorze gorącego dmuchu (2,5 MW) oraz w strefie dopalania pieca (0,7 MW). Paliwem inicjującym i wspomagającym proces spalania jest gaz koksowniczy o wartości opałowej 16,5 tys.kJ/m³. Piec jest podzielony na dziesięć oddzielnych sekcji umieszczonych jedna nad drugą. Zasyp odpadów (osadów ściekowych) odbywa się od góry przy pomocy transportera zgrzeblowego. Spalany

Tabela 2. Charakterystyka wybranych odpadów spalanych w piecu obrotowym

Poz. wg [3]	Nazwa	Konsystencja	Wartość opalowa MJ/kg	Popiół % wag.	Zawartość chlorków %	Zawartość siarki %
22	Odpady smarowo-olejowe	plynna, półplynna, papka	20+43	0,1+4,0	0+0,14	0,08+1,1
23	Odpady smolowe	półplynna, papka	21+32	0,2+3,0	0	0,5+0,8
27	Odpady ropopochodne	granulat, mazista, papka, półplynna, półtwarda, sypka lub twarda	2+36	1,5+57	0+1,7	0+2
32	Odpady lakiernicze	kłaczkowata, mazista, papka, plynna, półplynna, półtwarda, twarda, sypka lub zbrylona	1+39	5+50	0+3,3	0+3,4
34	Odpadowe żywice	granulat, plynna, półplynna lub twarda	4+34	0,1+45,7	0+0,6	0+0,4
37	Zużyte chłodziwa	plynna	niepalne*	0,1+0,34	0	0,08+0,3
48	Środki farmaceutyczne i leki	ścinki	13+32	0,1+41,5	0+16	0+3,5
72	Czyściwo, rekawice, trociny	plynna	4+35	1,0+4,0	0+0,1	0,1+0,7
105	Rozpuszczalniki organiczne	granulat, proszek, stała, sypka	30+40	0,05+1,0	0,04+0,09	0,15+3,6
114	Zużyte adsorbenty	granulat, proszek, stała, sypka	3,0+28	0,05+30	0+4,9	0+4,2
134	Odpady tworzyw sztucznych	ścinki, gąbczasta, półtwarda, pylista lub twarda	7+49	0,1+30	0+1,24	0+0,7
137	Odpady gumowe i tkaninowo-gumowe	półtwarda lub twarda	1,0+28	10,0+30,0	0+0,04	0,5+1,5

* – do spalania musi być dostarczona energia cieplna (6-8 MJ/kg)

materiał jest przesuwany zgrzeblami przymocowanymi do wału z górnej na coraz to niższe półki. Na pierwszych dwóch półkach odpady są osuszane w temperaturze ponad 100 °C, po czym trafiają do komory spalania z ośmioma półkami. Maksymalna temperatura spalania wynosi około 800+900 °C. Dolne półki służą do gromadzenia i usunięcia popiołu z pieca.

Spaliny z pieca półkowego (o temp. ok. 330+430 °C) odprowadzane są do płuczki pianowo-absorpcyjnej nr 1, ulegając wcześniej schłodzeniu do temperatury około 100 °C (dwie dysze schładzające). Płuczka, będąca wieżą o wysokości 15 m i średnicy 2,1 m, pełni rolę mokrego urządzenia odpylającego oraz absorbera zanieczyszczeń (głównie kwaśnych). Składa się ona z dwóch części: pianowej (dolnej, wlotowej) oraz absorpcyjnej (górnej, wypełnionej pierścieniami Białeckiego). Do zraszania spalin i absorpcji zanieczyszczeń stosuje się 10% roztwór NaOH, pozostający w częściowo zamkniętym obiegu wodnym i stale uzupełniany w zależności od wartości pH. Spaliny po oczyszczeniu, mające średnią temperaturę około 55 °C, odciągane są do kolektora zbiorczego, gdzie mieszają się ze spalinami z pieca obrotowego i gorącym powietrzem z chłodzenia wału pieca półkowego, a następnie całość gazów odlotowych odprowadzana jest do powietrza kominem stalowym o wysokości 45 m i średnicy 1,25 m.

Instalacja pieca obrotowego

Piec obrotowy, służący do spalania odpadów stałych i ciekłych, stanowi lekko odchylony od poziomu walec o długości 8 m i średnicy wewnętrznej 2 m, obracający się ze średnią prędkością około 0,75+1,0 obr/min. Wyposażony jest on w palnik gazowy (0,7 MW) umieszczony na płycie czołowej i zasilany gazem koksoowniczym. Załadunek odpadów o konsystencji stałej odbywa się przy pomocy hermetycznego zasypu z hydraulicznym podajnikiem tłokowym o regulowanej częstotliwości dozowania. Odpady ciekłe są wtryskiwane przy pomocy zespołu dysz. Instalacja pieca obrotowego składa się ponadto z komory dopalania spalin o wymiarach 3,0×3,3×6,0 m wyposażonej w palnik gazowy (0,7 MW), odżulacz mokrego, przenośnika zgrzeblowego żużla i wenty-

latorów powietrza technologicznego. Temperatura we wnętrzu pieca obrotowego utrzymywana jest na poziomie 700+1050 °C, w zależności od rodzaju i ilości spalanych odpadów. W komorze dopalania panują temperatury około 750+1100 °C. Spaliny z pieca obrotowego przed oczyszczeniem kierowane są do kotłowni odzysknicowej, wyposażonej w kocioł parowy wytwarzający 0,8+1,4 t/h pary technologicznej. Spaliny schłodzone najpierw do temperatury około 200+300 °C (kocioł), a następnie do temperatury około 100 °C (dwie dysze) wędrują do płuczki pianowo-absorpcyjnej nr 2. Płuczka ta ma podobne wymiary i zbliżoną budowę wewnętrzną do płuczki współpracującej z piecem półkowym. Oczyszczone gazy o średniej temperaturze około 40 °C odprowadzane są do kolektora zbiorczego, a następnie do atmosfery.

Metodyka badań

Badania polegały m.in. na pomiarze stężeń wybranych zanieczyszczeń w spalinach unoszonych z pieców półkowego i obrotowego oraz odprowadzanych do kolektora zbiorczego po oczyszczeniu w płuczках. Kontrolowany był również skład spalin odlotowych i ich parametry termiczne oraz warunki temperaturowe panujące w piecach. Pomiarzy prowadzone były przy zmiennym obciążeniu pieców dla kilku wyodrębnionych receptur wsadowych:

- ♦ piec półkowy – osady ściekowe,
- ♦ piec obrotowy – cztery reprezentatywne grupy odpadów (receptury):
 - grupa 1 – smoły pochodzenia koksochemicznego,
 - grupa 2 – czyściwo, trociny, zużyte rękawice (min. 80+90%), a także przeterminowane środki farmaceutyczne i leki oraz odpady szpitalne (maks. 10+20%),
 - grupa 3 – odpady lakiernicze i smarowe (w stosunku 5:1),
 - grupa 4 – odpadowe żywice i odpady gumowe (w stosunku 4:1).

Pomiarami objęto kilkanaście rodzajów zanieczyszczeń, w tym chlorowodór i związki fluoru.

Chlorowodór

Analizę zawartości chlorowodoru w spalinach prowadzono metodą kolorymetryczną. Próbkę gazu pochłaniano w dwóch płuczkach napełnionych 0,01 N roztworem NaOH z prędkością 1+2 dm³/min. W analizie tej wykorzystuje się reakcję barwną zachodzącą pomiędzy jonami chlorkowymi a rodankiem srebra i siarczanem żelaza (III). Do oznaczeń kolorymetrycznych wykorzystano spektrofotometr sprzężony z komputerem firmy Philips.

Związki fluoru

Fluor oraz jego gazowe związki rozpuszczalne w wodzie (w postaci jonów fluorkowych) w celu zwiększenia wiarygodności analiz oznaczane były równoległe dwoma metodami, tj. spektrofotometryczną oraz potencjometryczną. Uzyskane wyniki zostały uśrednione. Poboru prób dokonywano metodą aspiracyjną, przepuszczając analizowany gaz przez dwie szeregowo połączone płuczki napełnione 0,1 N roztworem NaOH z dodatkiem H₂O₂ z prędkością około 1+2 dm³/min. Płuczki były chłodzone mieszaniną oziębiającą w celu zwiększenia absorpcji w roztworze pochłaniającym. W metodzie spektrofotometrycznej wykorzystano aparat firmy Technikon (USA), natomiast w przypadku metody potencjometrycznej posługiwano się kombinowaną elektrodą jonoselektywną na jon F⁻ typu FK 1852F firmy Radiometer.

Wyniki badań

Uzyskane w wyniku pomiarów stężenia chlorowodoru i związków fluoru w spalinach surowych (przed płuczką) i oczyszczonych (za płuczką), pochodzących ze spalania rozpatrywanych rodzajów odpadów w piecach półkowym (PP) i obrotowym (PO) przedstawiono w tabelach 3 i 4 (stężenia podano w przeliczeniu na warunki termiczne (T=0 °C, p=101,3 kPa).

Jak wynika z przeprowadzonych pomiarów, najwyższe stężenia HCl występowały w spalinach ze spalania osadów ściekowych w piecu półkowym (zwłaszcza w gazach surowych). Spośród odpadów spalanych w piecu obrotowym najwyższym stężeniem HCl w spalinach cechowała się grupa odpadów nr 2 (m.in. odpady poszpitalne i farmaceutyczne), niewiele ustępując pod tym względem oczyszczonym spalinom z pieca półkowego (w przypadku spalin brudnych dysproporcja była dużo większa), ze względu na niższą sprawność działania płuczki pianowo-absorbpcyjnej współdziałającej z piecem obrotowym. Dużo niższe poziomy stężenie HCl występowały przy spalaniu odpadów z grup nr 3 i 4.

Najwyższe stężenia fluoru zaobserwowano w spalinach ze spalania osadów ściekowych w piecu półkowym oraz grupy odpadów nr 3 (odpady lakiernicze i smarowe) w piecu obrotowym. Stężenia F⁻ w spalinach ze spalania pozostałych rodzajów odpadów były 2+6-krotnie niższe. Otrzymane średnie wartości stężeń chlorowodoru i związków fluoru w gazach oczyszczonych, w przeliczeniu na 11-procentową zawartość O₂ w spalinach, kształtowały się na poziomie około 1,0+7,5 mgHCl/m³ i 0,03+0,17 mgHF/m³. Porównując te wartości z normami emisji obowiązującymi w niektórych krajach Europy Zachodniej (dla stężeń 24-godzinnych wynoszą one najczęściej 10 mgHCl/m³ i 1,0 mgHF/m³ [4]), można stwierdzić, że emisja rozważanych zanieczyszczeń przy spalaniu odpadów w analizowanych instalacjach mieści się w granicach tych stosunkowo ostrych norm, a w przypadku HF jest nawet kilku- kilkunastokrotnie niższa.

Należy jednak zaznaczyć, że przedstawione wyniki pomiarów stężeń zanieczyszczeń w spalinach z pieca obrotowego dotyczą określonych receptur wsadowych, które były spalane przy zachowaniu założonych proporcji pomiędzy poszczególnymi rodzajami odpadów, wchodzącymi w skład danej grupy. W przypadku nieprzestrzegania tych proporcji, uzyskiwane poziomy stężenie zmieniały się w szerszym zakresie. Dotyczy to zwłaszcza grupy odpadów nr 2 (czyściwo, trociny, zużyte

Tabela 3. Stężenia HCl w spalinach z pieców półkowego (PP) i obrotowego (PO) (mg/m³)

Rodzaj spalanych osadów	Spaliny surowe ^a			Spaliny oczyszczone ^b			Spaliny surowe ^c			Spaliny oczyszczone ^c		
	min.	maks.	śr.	min.	maks.	śr.	min.	maks.	śr.	min.	maks.	śr.
Osady ściekowe (PP)	11	180	59	0,8	6,0	3,0	24	400	131	2,0	15,0	7,5
Grupa 1 (PO)	1,8	5,9	3,8	0,7	2,0	1,3	3,3	10,9	7,0	1,4	4,0	2,6
Grupa 2 (PO)	2,1	9,7	5,8	0,7	5,8	2,6	3,9	18,0	10,7	1,4	11,6	5,2
Grupa 3 (PO)	0,5	5,9	2,1	0,09	1,05	0,57	0,9	10,9	3,9	0,18	2,10	1,14
Grupa 4 (PO)	0,8	1,3	1,1	0,26	0,97	0,54	1,5	2,4	2,0	0,52	1,94	1,08

a – przy rzeczywistej średniej zawartości tlenu: spaliny z PP – ok. 16,5% z PO – ok. 15,6%

b – przy rzeczywistej średniej zawartości tlenu: spaliny z PP – ok. 17,0% z PO – ok. 16,0%

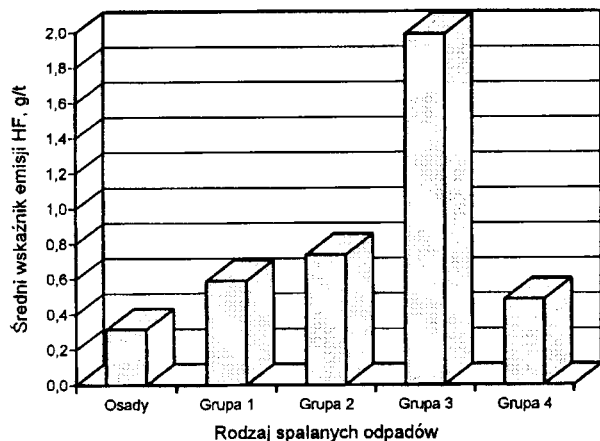
c – przy zawartości tlenu 11%

Tabela 4. Stężenia związków fluoru w spalinach z pieców półkowego (PP) i obrotowego (PO) (μgF⁻/m³)

Rodzaj spalanych osadów	Spaliny surowe ^a			Spaliny oczyszczone ^b			Spaliny surowe ^c			Spaliny oczyszczone ^c			Spaliny surowe ^d			Spaliny oczyszczone ^d		
	min.	maks.	śr.	min.	maks.	śr.	min.	maks.	śr.	min.	maks.	śr.	min.	maks.	śr.	min.	maks.	śr.
Osady ściekowe (PP)	105	245	172	17	104	65	233	544	382	43	260	163	246	573	402	45	274	171
Grupa 1 (PO)	28	198	88	11	25	19	52	367	163	22	51	37	55	386	172	23	53	39
Grupa 2 (PO)	34	107	56	13	48	23	63	198	104	26	96	46	66	209	109	27	101	48
Grupa 3 (PO)	80	1130	328	23	161	62	148	2093	607	46	322	124	156	2203	639	48	339	131
Grupa 4 (PO)	37	63	48	12	17	15	69	117	89	24	34	30	72	123	94	25	36	32

a – przy rzeczywistej średniej zawartości tlenu: spaliny z PP – ok. 16,5% z PO – ok. 15,6%; b – przy rzeczywistej średniej zawartości tlenu: spaliny z PP – ok. 17,0% z PO – ok. 16,0%;

c – przy zawartości tlenu 11%; d – przy zawartości tlenu 11% (w przeliczeniu na HF)



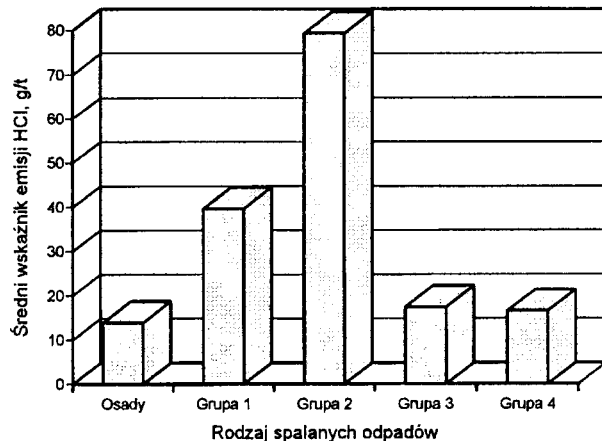
Rys. 2. Porównanie wskaźników emisji HF ze spalania różnych rodzajów odpadów (opis w tekście)

rukawice, odpady farmaceutyczne i poszpitalne). Podczas spalania pewnych rodzajów odpadów farmaceutycznych i poszpitalnych stężenia fluoru w spalinach nieoczyszczonych sporadycznie mogły osiągać poziom $4+50 \text{ mgHF/m}^3$, a w spalinach czystych – $1,5+3,6 \text{ mgHF/m}^3$, w przypadku gdy odpady te dominowały we wsadzie ($>50\%$ wag.).

Tabela 5. Średnie wskaźniki emisji chlorowodoru i związków fluoru

Rodzaj spalanych osadów	Wskaźnik emisji, g/t		
	HCl	F ⁻	HF
Osady ściekowe (PP)	13,9	0,30	0,32
Grupa 1 (PO)	39,7	0,56	0,59
Grupa 2 (PO)	79,3	0,70	0,74
Grupa 3 (PO)	17,4	1,89	1,99
Grupa 4 (PO)	16,5	0,46	0,48

W tabeli 5 oraz na rysunkach 1 i 2 przedstawiono, dla poszczególnych rodzajów spalanych odpadów, średnie wskaźniki emisji chlorowodoru i związków fluoru. Były to średnie wartości emisji (określone w punktach pomiarowych za płuczkami), odniesione do średniej ilości odpadów spalanych w poszczególnych piecach (piec półkowy – 1,5 t/h, piec obrotowy – 0,18 t/h). Ze względu na dużo mniejszą wydajność pieca obrotowego, w stosunku do pieca półkowego, wskaźniki emisji odniesione do obciążeń tych pieców były wyższe w przypadku pieca obrotowego, pomimo że ładunek emitowanych zanieczyszczeń przeważnie był wyższy dla pieca półkowego.



Rys. 1. Porównanie wskaźników emisji HCl ze spalania różnych rodzajów odpadów (opis w tekście)

Średnia skuteczność działania płuczki pianowo-absorpcyjnej nr 1 (instalacja pieca półkowego) wynosiła około 94% (HCl) i 57% (HF). Sprawność płuczki nr 2 (instalacja pieca obrotowego) zmieniała się w zakresie od 47% do 70% (HCl) i 54-79% (HF), w zależności od rodzaju spalanych odpadów.

Wnioski

◆ Proces spalania odpadów niebezpiecznych w piecach półkowym i obrotowym, jak wynika z badań przeprowadzonych w spalarni Lobbe w Dąbrowie Górniczej, może być źródłem emisji chlorowodoru i związków fluoru na poziomie nie przekraczającym wartości dopuszczalnych, określonych dla tego typu obiektów w krajach Europy Zachodniej.

◆ Najwyższe wartości stężeń i emisji rozważanych substancji wiązały się ze spalaniem osadów ściekowych w piecu półkowym. Jednak w odniesieniu do ilości spalanych odpadów najwyższym poziomem emisji cechował się piec obrotowy, zwłaszcza przy spalaniu grup odpadów nr 2 (maks. HCl) i nr 3 (maks. HF).

LITERATURA

1. Materiały statystyczno-informacyjne spalarni Lobbe, Dąbrowa Górnicza.
2. M. MAZUR i inni: Ocena rzeczywistego oddziaływania na środowisko spalarni odpadów w Dąbrowie Górniczej. Katowice 1995 (praca nie publikowana).
3. Rozporządzenie Rady Ministrów z 28-12-1994. Dz.U. nr 140/94.
4. 17.BImSchV (Niemcy), RV89 (Holandia) itp.

Hydrogen Chloride and Fluorine Compounds Emissions During Incineration of Hazardous Wastes

Determined were concentrations of hydrogen chloride and fluorine compounds in flue gases from the incineration of hazardous wastes, as well as in treated flue gases released into the atmosphere. Investigations were carried out with two full-scale incineration systems: a rotary kiln and a plate furnace. As shown by the investigations which had been performed in the Lobbe Incinerator of Dąbrowa Górnicza, the emissions of HCl and

fluorine compounds from hazardous waste combustion did not exceed the admissible values established in West Europe for this type of objects. The highest concentrations of HCl and fluorine compounds were measured during incineration of sewage sludges in the plate furnace. Nevertheless, in terms of the quantity of the incinerated wastes, the highest measured emissions were those from the rotary kiln.