

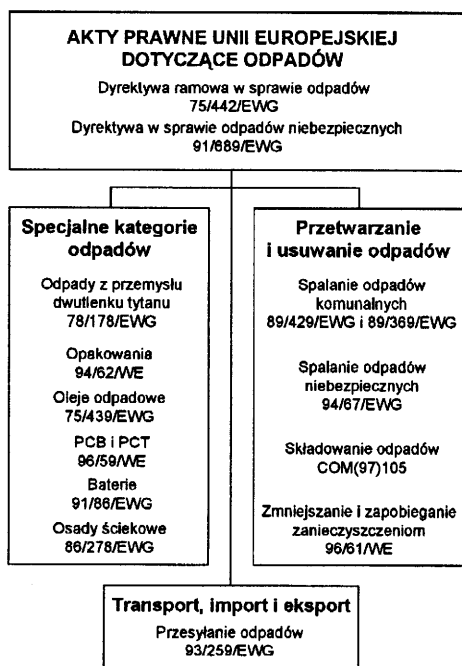
Janusz W. Wandrasz, Danuta Król

Kontrola przebiegu procesu termicznej przeróbki odpadów

Problemy związane z termicznym przetwarzaniem odpadów pojawiły się w Polsce w ostatnich latach i od tego czasu radykalnie wzrosła liczba specjalistów zajmujących się zarówno tym procesem, jak i próbujących wdrażać nowe – tworzone na miarę nowych potrzeb – terminologie, a także przystosować nazewnictwo światowe do tych potrzeb. Głęboko przemyślane przepisy prawne Agencji Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych, czy też dyrektywy Europejskiej Wspólnoty Gospodarczej, zamiast inspirować twórców prawa polskiego, owocują zapisami pozwalającymi na nieprecyzyjną ich interpretację, a często wręcz wypaczanie.

Uwarunkowania prawne

Unia Europejska w zakresie gospodarki odpadami dysponuje wieloma dyrektywami (rys.1), które w sposób jednoznaczny określają podstawowe pojęcia gospodarki odpadami, a także precyzują warunki stosowania danej dyrektywy.



Rys. 1. Schemat uwarunkowań prawnych Unii Europejskiej w zakresie gospodarki odpadami [1]

Ustawa o odpadach z 27 czerwca 1997 r., stanowiąca podstawowy akt prawny traktujący o zasadach usuwania i unieszkodliwiania odpadów (gospodarowania odpadami), miała jednoznacznie określić działania, których celem musi być

ochrona środowiska przyrodniczego człowieka, uniemożliwiająca jego dalszą dewastację [2]. Tymczasem ustawa ta definiuje pojęcie procesu termicznego następująco: „Ileokroć w ustawie mówi się o termicznym przekształcaniu odpadów – rozumie się przez to proces rozkładu organicznych składników odpadów przebiegający w temperaturze powyżej 600 °C”. Sformułowanie to jest tak dalece nieprecyzyjne, że dopuszcza jego indywidualną interpretację, a w konsekwencji możliwość poważnych zagrożeń dla środowiska. Trzeba jednoznacznie – w oparciu o tak sprecyzowaną definicję – stwierdzić, że proces spalania odpadów, jako proces utleniania, nie jest procesem rozkładu (utlenianie nie jest rozkładem) i w świetle tej definicji oraz sformułowań prawnych nie może być traktowany jako proces termicznego przekształcania odpadów.

W rozporządzeniu Ministra Gospodarki z 21 października 1998 r. w sprawie szczegółowych zasad usuwania, wykorzystania i unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych [3], w paragrafie 9, mówiącym o przekształcaniu termicznym w paleniskach kotłowych lub spalarniach odpadów, nakazuje się utrzymanie spalin w komorze spalania przez dwie sekundy w temperaturze nie niższej niż 1100 °C, przy zawartości chloru >1% w substancji organicznej, a gdy ilość ta nie przekracza 1% – w temperaturze nie niższej niż 850 °C. Wymagana jest również ilość tlenu w gazach spalinowych nie mniejsza niż 6% i obowiązkowy ciągły monitoring temperatury w komorze spalania, a także ciśnienia, zawartości tlenu i pary wodnej. Rozporządzenie to – poza innymi niejasnościami – nie precyzuje pojęcia komory spalania, paleniska kotłowego, czy też spalarni. Nie jest wiadome miejsce pomiaru temperatury i sposób określenia czasu przebywania gazu w komorze spalania, podczas gdy wymóg taki występuje w dyrektywie 94/67/EWG i dotyczy komory dopalania. Rozporządzenie to wprowadza ponadto dziwną i niczym nie uzasadnioną preferencję pieców cementowych i wapiennych, tak jakby hutnicze piece szybowe, komorowe z wysuwany trzosem, fluidalne, retortowe muflowe i inne nie mogły być skuteczne w procesach termicznego przekształcania odpadów.

Monitorowanie warunków wsadowych procesów termicznych

W wielu publikacjach i opracowaniach dotyczących odpadów autorzy zwracają uwagę na trudności w postępowaniu z odpadami komunalnymi, przemysłowymi, a także specjalnymi. Trudności te związane są z brakiem ich selektywnego gromadzenia i występowaniem odpadów w postaci mieszaniny. Należało oczekiwać, że tak ważny akt prawny, jak ustawa o odpadach, problemowi temu nada priorytetowe znaczenie i poza wprowadzeniem obowiązku monitorowania każdego odpadu od miejsca jego powstania do punktu przetworzenia,

czy utylizacji lub degradacji, wprowadzi obowiązek rzetelnej oceny jego masy (np. ważenie odpadów, a nie ocena ilościowa na podstawie pojemności środka transportu). Autorzy opracowania przyjmują, że czytelnikowi znane są sposoby ważenia odpadów, a już prowadzenie ewidencji komputerowej czy analogowej nie stwarza większych kłopotów.

Odpady przemysłowe i specjalne, poza ewidencją masy, powinny mieć ścisłą ewidencję właściwości fizyczno-chemicznych, kontrolowanych na odpowiednich stopniach ich przetwarzania (metryka przypisana dostawcy i potwierdzenie u odbiorcy). Zgodność bilansu masy odpadów (zgodnie z prawem zachowania masy) powinna być określona odpowiednimi przepisami i wykraczanie poza granice dopuszczalnego błędu powinno być szczegółowo analizowane. Za niedopuszczalne należy uznać mieszanie z odpadami komunalnymi np. świetlówek i innych odpadów sprzętu oświetleniowego, a także odpadów pochodzenia przemysłowego, zużytych baterii, przestarzałych leków, zastarzałych farb i lakierów itp. Wszystkie te grupy odpadów powinny być gromadzone w sposób zorganizowany i wynikający z ustawy „O utrzymaniu czystości i porządku w gminie”. Należy jednak zdawać sobie sprawę z braku środków w wielu gminach nawet na takie podstawowe urządzenia jak kontenery, a bezwład organizacyjny wielu jednostek powołańców do utrzymania porządku prowadzi do ogólnego zniechęcenia całego społeczeństwa.

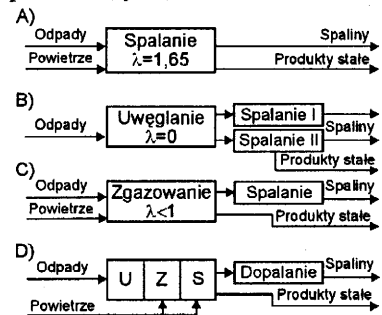
Brak rozporządzenia, a nawet ustawy o opakowaniach, powoduje dużą dowolność w systemach pakowania i znakowania odpadów. Szczególnie widoczne jest to w wypadku odpadów specjalnych, a bardzo wyraźnie w grupie odpadów medycznych. Własne doświadczenia autorów, związane z badaniami instalacji do spalania odpadów medycznych, potwierdzają tę tezę [4]. Gospodarka odpadami – każdego typu – musi być oparta na organizacji całego systemu ich zagospodarowania, a nie tylko wyrywkowych rozwiązaniach leżących w interesie określonej grupy.

Organizacja procesów termicznego przetwarzania odpadów

We współczesnej technice unieszkodliwiania odpadów stałych stosowane są procesy termiczne, których przebieg i produkty pokazano na rysunku 2. Sterowanie procesem spalania substancji stałych, który obecnie odgrywa szczególną rolę, stwarza określone trudności, zwłaszcza wówczas, jeżeli w różnych miejscach komory paleniskowej występują różne temperatury, a także jeśli rozptyły strumieni gazowych substratów i produktów nie gwarantuje właściwego stopnia wymieszania reagentów. W dużych jednostkach spalających odpady stosowany jest cały system rusztów przegarniających typu posuwistego, posuwisto-zwrotnego lub kombinowanych [5]. Działanie tych urządzeń ma zapewnić właściwe wymieszanie spalającej się bryły odpadów z powietrzem, a także powinno stworzyć odpowiednie warunki do wymiany ciepła i masy. W rusztowej technice spalania odpadów stosowany jest również rozdział powietrza na pierwotne, dostarczane z niedomiarem (system K+K, $\lambda=0,7$), i wtórne – gwarantujące uzyskanie $\lambda=1,65$ [4].

Znane i stosowane technologie ograniczenia toksycznych produktów spalania bazują również na recyrkulacji spalin, których obecność w komorze spalania nie poprawia wskaźników energetycznych procesu (oszczędność paliwa), jednakże wpływa na zmianę składu reagentów, przesuwając kinetykę procesu w kierunku powstawania substancji mniej obciążających środowisko, np. N_2 w miejsce NO_x .

Znacznie łatwiejszy i prostszy jest sposób organizacji procesu spalania substancji gazowych (łatwość wymieszania reagentów), a także dopalanie (spalanie) substancji węglonej (karbonizatu) lub koksu. Wiedza w tym zakresie znana jest od dziesiątków lat i dotyczy takich gałęzi przemysłu, jak hutnictwo, gazownictwo i koksownictwo. Z tego względu za celowe w wielu technologiach uznaje się rozdzielanie procesu spalania na oddzielne procesy, prowadzone w różnych aparatach (rys.2).

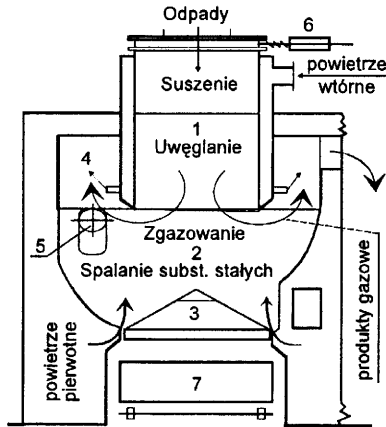


Fys. 2. Schematy realizacji procesów termicznego przekształcania odpadów (A – proces tradycyjnego spalania w komorze bez systemu dopalania produktów wtórnych, B – proces uwęglania substancji organicznych; dla pełnej degradacji produktów procesu wymaga co najmniej dopalania produktów gazowych (spalanie I) oraz spalania produktów stałych (spalanie II), C – proces spoieliarania odpadów metodą zgazowania; wymaga spalania produktów gazowych, D – proces powiązanych przemian realizowanych oddzielnie w jednej komorze z wzajemnym przekazywaniem energii pomiędzy strefami I i dodatkowym systemem dopalania końcowego)

Komory te przechodziły później odpowiednią metamorfozę, a ich ostateczne rozwiązania powinny zapewnić właściwy efekt końcowy. Wyniki badań autorów pozwalają na wyciągnięcie wniosków co do skuteczności procesu spalania, a uzyskanie efektu emisji dioksyn, przy spalaniu substancji zawierających związki chlorowane do 50% Cl (wag.) w cząsteczce na poziomie Termoselektu (10^{-4}ng/m^3) bez temperatury 2000°C i czystego tlenu (badania emisji wykonane w Telpod Kraków, a także na instalacjach spalania odpadów medycznych), dają podstawy do stwierdzenia o podstawowym wpływie organizacji procesu termicznego, lub jego kombinacji w powiązaniu z innymi procesami, na skuteczność przebiegu procesu rozkładu związków organicznych. Z tego względu w stosowanych w praktyce rozwiązaniach różnić można układy wzajemnych powiązań poszczególnych procesów jednostkowych. Komora spalania pieca obrotowego powiązana jest w każdym wypadku z komorą dopalającą. Jej wielkość, jak również charakterystyka dynamiczna, muszą odpowiadać warunkom realizacji procesu dopalania. Wzajemne powiązanie komory uwęglania i komór spalania powinno występować w technologiach uwęglania odpadów (np. technologia polska typ WPS). Stwierdzenie propagowane przez autorów tej koncepcji, że gazy można dopalać w palniku, bez podania jego charakterystyki i skuteczności realizacji procesu spalania, jest informacją mylącą, a skuteczność takiego procesu – z ekologicznego punktu widzenia – pozostawia wiele do życzenia.

Pod żadnym pozorem nie wolno dopuścić do zestalania odpadów stałych po procesie uwęglania, zawierających smoły i inne substancje ciekłe, w betonach i deponowania ich na składowiskach, o ile nie zostanie przedstawiona wiarygodna charakterystyka czasowa wpływu tych substancji na właściwości betonu (chodzi o czas 2+10 lat i więcej). Z tego względu należy uznać proces zgazowania odpadów, w powiązaniu z ich dopaleniem, za korzystniejszy od odgazowania (np. technologie HOVAL, PUOTERM, VAMPOLA i in.).

Znacznie bardziej efektywną technologię opracowano w Politechnice Śląskiej (rys.3), gdzie w jednej komorze zintegrowano kilka równocześnie przebiegających procesów.



Rys. 3. Kombinowany układ komory spalania odpadów medycznych w instalacji spalania odpadów (1 – strefa suszenia i uwęglania substancji organicznych, 2 – strefa spopielenia (zgasowania) i spalania węglonego produktu na ruszcie obrotowym, 3 – ruszt obrotowy, 4 – strefa spalania produktów gazowych, 5 – palnik rozpalający i podtrzymujący proces, 6 – zasuwka odcinająca dopływ powietrza, 7 – odbiór popiołu i żuźla)

Układ taki zapewnia swobodną międzystrefową wymianę masy powstających produktów, a także energii, i to nie tylko na drodze przewodzenia i konwekcji, ale również poprzez promieniowanie. Do zalet tego układu należy również minimalizacja strat ciepła do otoczenia, gdyż straty te dotyczą tylko pojedynczego aparatu, a nie są sumą strat ciepła każdego z nich. W reaktorze tym występują wszystkie omówione dotychczas procesy termicznego rozkładu odpadów, tj. suszenie, odgazowanie (uwęglanie), zgazowanie (spopielenie przy ograniczonej ilości tlenu), spalanie substancji stałej węglonej oraz spalanie i dopalanie produktów gazowych. Do uproszczonej analizy przyjmuje się, że w strefie suszenia temperatura nie powinna przekroczyć 180+200 °C, w strefie odgazowania – 400+500 °C, w strefie zgazowania – 700+800 °C, w strefie spalania substancji stałych około 1000 °C, a w strefie spalania substancji gazowych – 900+1000 °C. Omawiane rozwiązanie nie obejmuje komory dopalającej, która – zgodnie z dyrektywami EWG – musi stanowić niezależny element każdej technologii spalania odpadów niebezpiecznych [4].

Pozostaje problemem otwartym, którą temperaturę należy uznać jako temperaturę rozkładu odpadów. Przyjmując, że uzyskany w wyniku procesu odgazowania produkt gazowy nie jest odpadem, a nie jest nim na pewno substancja węglona, jako granicę rozkładu odpadów przyjąć należy umownie średnią temperaturę panującą pomiędzy strefami odgazowania i zgazowania, a więc temperaturę z zakresu 20+500 °C, co daje średnio 260 °C i kwalifikuje ten proces jako nietermiczny. Procesy bieżące poza umowną granicą temperatury 600 °C nie dotyczą odpadów i nie mogą być kwalifikowane jako wyznacznik procesu. Nawet przyjmując do rozważań końcową temperaturę 1000 °C uzyskuje się średnią temperaturę na poziomie 510 °C, która jest niższa od wartości granicznej 600 °C, określonej w ustawie o odpadach.

Temperatura procesu

Substancje wchodzące w skład odpadów mają różne temperatury rozkładu, przy czym prawie wszystkie temperatury są znacznie niższe od 600 °C. Ponieważ ustawa o odpadach

nie definiuje wprowadzonego pojęcia, dlatego też trudno jest udowodnić, czy proces, w którym jedna z temperatur rozkładu danej substancji wynosi 50 °C, a innej 800 °C, jest procesem termicznym czy nie. Średnia arytmetyczna temperatura rozkładu wynosi 425 °C, czyli poniżej wartości granicznej, a przyjmowanie do analizy zarówno wartości minimalnej jak i maksymalnej jest jednakowo uprawnione.

W różnych miejscach komory reaktora (komory spalania, uwęglania) występują różne wartości temperatur. Inna jest temperatura w płomieniu, inna na ściankach górnych i dolnych, inna w warstwie materiału, inna też temperaturę mają spaliny opuszczające reaktor, a rozkład ten zależy od wielu istotnych czynników związanych z organizacją procesu.

W pracy [6] wprowadzono pojęcie temperatury spalania. Temperaturę tę proponuje się wyznaczać z bilansu energii, odniesionego do jednostki paliwa:

$$i_f + W_d + n_a'(Mi_f)_a = q_w + n''[(MW_d)'' + (Mi_f)'] + m_s''[(W_d)_s'' + i_{f,s}''] + l_t \quad (1)$$

gdzie:

i_f , $(Mi_f)_a$, $(Mi_f)'$, $i_{f,s}''$ – entalpie fizyczne właściwe paliwa, powietrza do spalania, spalin i stałych lub ciekłych produktów spalania, odniesione do kg lub kilomola substancji

n_a' , n'' , m_s'' – kilomole powietrza, spalin i kilogramy stałych lub ciekłych produktów spalania, przypadające na jednostkę paliwa

W_d , $(MW_d)''$, $(W_d)_s''$ – wartości opałowe paliwa, spalin oraz stałych lub ciekłych produktów spalania

q_w – jednostkowa ilość ciepła wyprowadzonego z przestrzeni bilansowej

l_t – wykonana jednostkowa praca techniczna

Jeśli osłoną bilansową objąć strefę spalania, to ze wzoru (1) wyznaczyć można temperaturę spalania równą temperaturze spalin opuszczających tę strefę. W rozważaniach zastosowano wzór na obliczenie entalpii spalin w postaci [4]:

$$(Mi_f)'' = n''(Mc_p)'' \int_{T_{ot}}^{T''} (T'' - T_{ot}) \quad (2)$$

stąd temperatura spalania wynosi:

$$T'' = T_{ot} + \frac{i_f + n'_a(Mi_f)_a - q_w - n''(MW_d)'' - m'_s(W'_d + i'_{f,s}) - l_t}{n''(Mc_p)''} \quad (3)$$

Z równania tego wynika bardzo istotna informacja, że temperatura ta określona jest wymianą ciepła w komorze i zależy od:

- temperatury podgrzania powietrza lub paliwa,
- wzbogacenia powietrza tlenem (zmniejszenie n''),
- stosunku nadmiaru powietrza (λ – zmniejszenie n''),
- stopnia zaizolowania komory reaktora (wzrost lub zmniejszenie q_w),

– właściwości spalanego paliwa i odpadów, przy czym wzrost wartości opałowej prowadzi do wzrostu temperatury spalania, co – przy określonych parametrach pracy reaktora – wymaga obniżenia ilości przetwarzanych odpadów (częste przypadki w instalacjach spalania odpadów medycznych, gdzie zamiast składu o średniej kaloryczności wprowadza się pojemniki z tworzywami sztucznymi); zależność ta powinna stanowić podstawową wiedzę każdego prowadzącego proces termiczny.

Teoretyczną granicą temperatury spalania jest tzw. kalorymetryczna temperatura spalania, której wartość wyznacza

się przy założeniu, że proces spalania przebiega całkowicie i zupełnie (w produktach nie występują części palne), a sama komora jest doskonale zaizolowana (brak strat ciepła, $q_w=0$):

$$T_{kal} = T_{ot} + \frac{i_f + W_d + n'_a(Mi_f)_a - m_s''(i_f'')_s}{n''(Mc_p)_{T_{kal}}} \quad (4)$$

Jeśli rozpatruje się jedynie proces adiabatyczny ze spalaniem niecałkowitym i niezupełnym, to wartość osiąganą temperatury nosi nazwę adiabatycznej (T_{ad}) i można ją wyznaczyć z równania (4) (do bilansu masy wprowadza się produkty procesu niecałkowitego i niezupełnego spalania). W procesach przemysłowych temperaturę spalania określa tzw. sprawność pirometryczna, określana zależnością:

$$\eta_{pir} = \frac{T'' - T_{ot}}{T_{ad} - T_{ot}} \quad (5)$$

Wartości sprawności pirometrycznych określone są w literaturze technicznej i nie ma konieczności ich ponownego odkrywania na potrzeby procesów spalania odpadów.

Monitorowanie skuteczności procesów termicznych

W niniejszych rozważaniach nie dzieli się instalacji pod względem procesu technologicznego. Jedynym celem, jaki musi być stawiany procesowi termicznemu, jest pełna termiczna degradacja substancji wsadowych. Stąd wskaźnikiem poprawności pracy instalacji powinna być wartość wskaźnika sprawności dewaluacji (DE – *Devaluation Efficiency*):

$$ED = \frac{\sum_s D_s - \sum_p D_p}{\sum_s D_s} \quad (6)$$

gdzie D_s i D_p – entalpie dewaluacji substratów (s) i produktów (p)

Ponieważ wartość tego wskaźnika, z uwagi na nieprzygotowanie termodynamiczne szeregu laboratoriów, a także brak wiedzy znacznego grona specjalistów od odpadów, dogodnie jest uprościć do wskaźnika sprawności spalania, wyrażonego wartością opałową:

$$EC = \frac{\sum_s W_s(W_d)_s}{\sum_s W_s(W_s)_s} \quad (7)$$

$$= \frac{\sum_{ps} G_{ps}(W_d)_c + \sum_c G_c(W_d)_c + \sum_g G_g(W_d)_g}{\sum_s W_s(W_s)_s}$$

gdzie:

$\sum W_s(W_d)_s$ – energia chemiczna wszystkich składników wprowadzanych do procesu

$\sum G_{ps}(W_d)_{ps}$ – energia chemiczna stałych produktów procesu wyrażona iloczynem wartości opałowej składnika i ilości danego składnika

$\sum G_c(W_d)_c$ – energia chemiczna ciekłych produktów procesu (np. energia wykroplonych substancji ciekłych pirolizy itp.)

$\sum G_g(W_d)_g$ – energia chemiczna gazowych produktów procesu

Dla prawidłowo działającej instalacji wartość współczynnika EC dąży do jedności (100%) i powinna być wyznaczona na podstawie bilansu energii przez jednostki specjalistyczne i potwierdzona opinią niezależnego eksperta co najmniej raz na dwa lata. Sporządzenie pełnego bilansu energii układu pozwala na dokonanie oceny zużycia fizycznego instalacji.

Monitoring emisji gazowych

Poprawność pracy instalacji kontrolują rejestrowane ciągle pomiary temperatury w głównych węzłach procesu, stężenia tlenu, ciśnienia oraz zawartości pary wodnej w spalinach wylotowych. Dla instalacji o wydajności powyżej 100 kg/h obowiązywać powinien wymóg ciągłego pomiaru stężeń HCl i CO w komorze pieca lub na wlocie do układu absorpcji. Problem prawidłowego monitorowania emisji, zarówno ciał stałych, cieczy, jak i gazów, jest jednym z podstawowych warunków oceny prawidłowego działania instalacji. Dyrektywa EWG [8], precyzująca listę najważniejszych substancji zanieczyszczających, uwzględnia dwutlenek siarki i inne związki siarki, tlenki azotu i inne związki azotu, tlenek węgla, związki organiczne, a w szczególności węglowodory (poza metanem), metale ciężkie i ich związki, pył, azbest (cząstki zawieszane, włókna), włókna szklane i mineralne, chlor i jego związki oraz fluor i jego związki.

Spełnienie warunków zapewniających realizację procesu zgodnie z wymogami właściwego udziału tlenu, wartości temperatury, czasu kontaktu oraz burzliwości przepływu gazów [9,10], przy warunkach wsadowych wynikających z granicznych wartości składu odpadów, gwarantują możliwość wyeliminowania konieczności ciągłego pomiaru niektórych wielkości. Przykładowo, dla układu z systemem absorpcji spełniającym wymóg usuwania takich związków, jak SO_x , HCl i HF do wartości znacznie niższych od granicznych, przy stosowaniu wsadu o zawartości pierwiastków niższych od stosunków granicznych S/C, Cl/C, F/C, przy właściwej realizacji monitoringu wsadu i parametrów pracy instalacji, pomiar tych wielkości można sprawdzić do okresowej kontroli, której częstotliwość ustali organ wydający zezwolenie na eksploatację. Dotyczy to również takich wielkości, jak metale ciężkie, pył i związki organiczne. Dla porównania różnych typów jednostek przetwarzających te same materiały wsadowe (np. odpady poszpitalne), a także uwiarygodnienia prawidłowości pracy instalacji proponuje się wprowadzić łączny zastępczy wskaźnik toksyczności TET (*Total Equivalent Toxicity*) lub zastępczą ilość emitowanego składnika o znanej toksyczności (np. SO_2):

$$TET = \sum_k \sum_i t_{ji} u_i g_k \quad (8)$$

gdzie:

t_{ji} – toksyczność równoważna i-tej substancji względem j-tej substancji odniesienia, wyrażona liczbą dodatnią (np. SO_2)

u_i – udział i-tego składnika w danej substancji k-tej

g_k – udział k-tej substancji zawierającej i-ty składnik w produktach procesu (ścieki, popiół, spaliny)

Wartości współczynników t_{ji} można określić na podstawie dyrektyw EWG i wynikają one z proporcji emisji granicznych składnika bazowego (przyjęto emisję SO_2) do emisji danego składnika. Wartość liczbową TET wyraża równoważną liczbę miligramów dwutlenku siarki w tzw. normalnym metrze sześciennym spalin ($0^\circ C$, 101,3 kPa, 11% O_2 , gaz suchy). Można dyskutować, czy wartości te dogodniej jest odnosić do tego czy innego składnika, jednakże umowność zarówno wartości granicznych, jak i chęć stworzenia wielkości porównawczej, daje podstawy do przyjęcia powyższych propozycji.

Za istotne w ocenie wiarygodności pracy instalacji do termicznej przeróbki odpadów uznać należy prezentowanie wyników badań w sposób wiarygodny i jednoznaczny. Ponieważ strumień spalin można rozcieńczać powietrzem, parą wodną oraz spalinami z innego procesu, dlatego też w dyrektywach

UE wprowadzono umowne wartości udziałów podstawowych składników spalin. Należy do nich udział tlenu lub dwutlenku węgla, mierzony w spalinach suchych i odniesiony do warunków normalnych. Wiele renomowanych laboratoriów, wykonujących badania podstawowe, podaje wyniki końcowe nie podając rzeczywistego składu spalin w określonych warunkach, co z kolei daje podstawy do dowolnej interpretacji wyniku końcowego i uniemożliwia kontrolę poprawności przeliczeń. Stosowne rozporządzenia krajowe, precyzujące emisję powstającą w wyniku spalania różnego rodzaju paliw, określają zasadę odnoszenia wyników pomiarów do umownych zawartości udziału tlenu $[O_2]_u = 3, 6$ i 11% (§ 46 [11]). Przy spalaniu wielopaliwowym, do określenia dopuszczalnej emisji, proponuje się wprowadzenie średniej ważonej emisji, przy czym wagami ma być moc cieplna każdego z rodzajów paliw [11]. Zgodnie ze światowymi standardami przeliczenie emisji względnej na warunki umowne realizuje się w oparciu o następujące zależności:

– dla umownej wartości O_2 w spalinach:

$$e_u = e_{pom} \frac{21 - [O_2]_u}{21 - [O_2]_{pom}} \quad (9)$$

gdzie:

$[O_2]_u$ – umowny udział tlenu w spalinach (11%)

$[O_2]_{pom}$ – średni udział tlenu w czasie pomiarów

e_u, e_{pom} – emisja względna umowna oraz emisja rzeczywista

– dla umownej wartości CO_2 :

$$e_u = e_{pom} \frac{k_{max} - [CO_2]_u}{k_{max} - [CO_2]_{pom}} \quad (10)$$

gdzie:

$[CO_2]_u$ – umowna (przeliczeniowa) zawartość dwutlenku węgla

$[CO_2]_{pom}$ – zmierzona zawartość dwutlenku węgla

k_{max} – maksymalna zawartość dwutlenku węgla w spalinach suchych, określona dla spalania całkowitego i zupełnego znanego paliwa (np. odpadów)

Aby uzmysłowić sobie nieprecyzyjność rozporządzenia [11] można przyjąć, że spalaniu podlegają odpady (wilgotne drewno) w piecu z palnikami dwupaliwowymi, olejowo-gazowymi. Zmierzona emisja pyłu wynosiła 30 mg/m^3 , przy udziale tlenu w spalinach równym $20,97\%$, przy czym podział obciążeń dla drewna, gazu i oleju wynosił odpowiednio 1, 3 i 1 MW_t . Obliczona (zgodnie z § 6.1) średnia ważona emisja graniczna pyłu wynosi 43 mg/m^3 i byłaby zgodna z normą, gdyby nie konieczność przeliczenia na umowny udział tlenu (nie jest znany podział emisji obciążający każde z paliw); dla drewna wartość przeliczeniowa wynosi $10\,000 \text{ mg/m}^3$, a dla gazu i oleju $18\,000 \text{ mg/m}^3$. Brak jednoznaczności w obliczeniach będzie zatem przyczyną wielu nieporozumień, ale również i dowolnej interpretacji. Zapewne dla wybrnięcia z sytuacji nie będzie się podawało rzeczywistej ilości tlenu w spalinach.

W wypadku występowania emisji któregoś ze składników w produktach ciekłych, stałych i gazowych (np. usuwanie metali ciężkich, PCDDs/PCDFs lub węglowodorów na węglu aktywnym), do oceny skuteczności pracy instalacji powinno się obliczać łączną emisję, uwzględniając średnią ważoną, zgodnie z równaniem:

$$e_j = \frac{V_{sp,s} e_{j,sp}}{V_{sp,s}(11\%)} + \frac{\sum_k G_{c,k} e_{jk} + \sum_l G_{st,i} e_{j,i}}{V_{sp,s}(11\%)} \quad (11)$$

gdzie pierwszy człon uwzględnia emisję danego składnika w spalinach, człon drugi jest sumą jego emisji w ciekłych

produktach procesu, a człon ostatni sumą emisji tego składnika w produktach stałych. Analiza ta obejmuje wszystkie składniki odprowadzane z instalacji i każdą ich postać. Tak więc wydzielenie jakiegoś składnika i próba jego składowania w formie stałej czy ciekłej nie zwalnia instalacji od wykazania emisji tego składnika. Forma takich rozliczeń jest zapewne bardzo niewygodna dla wielu jednostek pragnących ukryć rzeczywistą emisję ich instalacji.

Emisja chlorowanych związków wielkocząsteczkowych

W raportach dotyczących poprawności wyników analizy takich związków jak dioksyny czy furany, za podstawę wiarygodności pomiaru przyjmuje się dokładność oznaczenia chemicznego. Konieczne jest zwrócenie uwagi na przeprowadzenie wiarygodnej analizy błędu wykonanego pomiaru. Zgodnie z teorią błędów średni kwadratowy błąd względny powinien być określony zgodnie z prawem przenoszenia błędów. Do błęd pomiaru wliczone być muszą następujące składowe: błąd usytuowania sondy w kanale pomiarowym, błąd usytuowania sondy w przekroju pomiarowym, błąd czasu trwania pomiaru, błąd pomiaru strumienia gazu, błąd pomiaru parametrów termicznych czynnika transportującego, błąd uwzględniający skuteczność pochłaniania związku, błąd ekstrakcji i wszystkich czynności poprzedzających analizę oraz błąd analizy chemicznej. Suma kwadratów tych błędów określa kwadratowy błąd względny pomiaru. Poniższe rozważania nie pozwolą na oszacowanie błędu, jednak powinny pokazać podstawowe zależności pozwalające ten błąd określić, a zadaniem analityków jest wykazanie, że przeprowadzony pomiar nie jest obciążony błędem grubym (kilka rzędów wielkości).

Rozpatrując związek PCDD (izomer 2,3,7,8 TCDD), o zastępczym wzorze sumarycznym $C_{12}H_4O_2Cl_4$, należy stwierdzić, że jego masa cząsteczkowa wynosząca $249,83 \text{ kg/kmol}$, w porównaniu z masami cząsteczkowymi tlenu (32 kg/kmol) i azotu (28 kg/kmol), głównych składników spalin, jest 7+9-krotnie większa. Może to powodować nienormalny rozkład PCDD w strumieniu gazu. Założenie, że cząsteczki te są równomiernie rozłożone w strudze gazu może powodować błąd gruby i wyniki analiz stawia pod znakiem zapytania. Przyjmując, że przepływ gazu odbywa się w przekroju gwarantującym przepływ $1 \mu\text{gPCDD/m}^3$ w strumieniu gazu $1 \text{ m}^3/\text{s}$, w warunkach termicznych przepływu spalin, wówczas stosunek objętości par dioksyn do objętości strumienia gazu wyniesie około $0,2 \cdot 10^{-16}$, a uwzględniając stosunek liczby cząsteczek dioksyn do liczby wszystkich cząsteczek (w oparciu o liczbę Avogadro $6 \cdot 10^{26}$ cząsteczek/kmol), wartość tego stosunku wyniesie $4 \cdot 10^{-15}$. Są to tak małe ilości, że aż się nasuwa pytanie, czy sonda o danym stosunku średnicy do średnicy kanału może prawidłowo objąć rzeczywisty strumień transportowanych cząstek analizowanych substancji. Tak więc dwie pierwsze składowe błędy są całkowicie uzasadnione i nie powinny być pomijane. Ponadto należy jeszcze uwzględnić stosunek krytycznej liczby Reynoldsa do liczby Reynoldsa w kanale, przy którym cząstki substancji w strudze laminarnej opadną na dno kanału i ich pomiar będzie niemożliwy.

Na odrębną uwagę zasługuje czas sorpcji i jej skuteczność. Jeśli uznać, że po jakimś czasie trwania procesu sorowania ruch burzliwy w kanale da możliwość wiarygodnej oceny zawartości cząstek substancji w strumieniu i wartość stosunku tego czasu do czasu optymalnego wyniesie 1, wówczas pomiar będzie dokładny, a błąd znikomy. Pozostałe błędy są możliwe do oszacowania i ich ocena nie stanowi problemu. Trzeba więc stwierdzić, że do czasu realnej możliwości oceny

błędu pomiaru zawartości dioksyn i furanów w spalinach dotychczasowe analizy są jedynie zgrubnym przybliżeniem stanu rzeczywistego. Brak takiej oceny nie może dawać podstaw do przyjęcia ilości mierzonych związków PCDDs jako podstawy do oceny poprawności funkcjonowania instalacji do termicznej przeróbki odpadów.

Monitoring emisji wtórnych odpadów stałych

Procesy spalania, mimo iż powodują detoksykację, degradację, znaczące zmniejszenie masy i objętości odpadów, pozostawiają stałe substancje resztkowe w postaci popiołów i żużli, pyłów filtracyjnych, zużytych sorbentów i innych materiałów eksploatacyjnych. Pozostałości te, stanowiące odpady drugiej generacji, ze względu na duży ładunek substancji toksycznych, powinny być poddawane badaniom zapewniającym odpowiednią klasyfikację możliwości ich bezpiecznego zagospodarowania bądź składowania. Mogą być one również wykładnikiem jakości prowadzonego procesu spalania, uwzględniając skład spalanych substratów.

Badania wykazały, że toksyczne związki organiczne, w tym chlorowane dibenzodioksyny i dibenzofurany, powstające w procesach spalania odpadów, znajdują się głównie w popiołach lotnych i zużytych sorbentach. Pyły filtracyjne i popioły charakteryzują się dużą zawartością metali ciężkich, głównie w postaci soli rozpuszczalnych w wodzie. Z tych względów stałe pozostałości procesów spalania odpadów, jeśli nie będą odpowiednio przetworzone, mogą stanowić zagrożenie dla środowiska. Do oceny takiego zagrożenia należy sporządzić wyciąg wodny z produktów spalania, który następnie należy poddać badaniom na obecność zanieczyszczeń według procedur analitycznych przyjętych dla wód, a otrzymane wyniki porównać z dopuszczalnymi wartościami zanieczyszczeń ścieków wprowadzanych do wód i do ziemi. Traktując wodą o pH=7 popioły i pyły ze spalarni otrzymuje jednak się wyniki nie odzwierciedlające faktycznego zagrożenia tych odpadów, gdy znajdują się one w środowisku naturalnym. Wody opadowe, a także wody gruntowe wykazują często pH na poziomie około 4, co powoduje, że wymywanie związków metali ciężkich i rozpuszczalnych w wodzie związków organicznych zdecydowanie wzrasta. Biorąc to pod uwagę należałoby prowadzić testy wymywalności przy użyciu jako eluentów np. wody nasyconej dwutlenkiem węgla lub 0,1 M roztworu kwasu octowego. Aby jednak ocenić rzeczywisty wpływ toksyczności badanego popiołu trzeba przeprowadzić analizę specyficzną i określić stężenia metali występujących w formach mobilnych, biodostępnych, a więc najbardziej toksycznych dla środowiska.

Dostępność dla środowiska związków toksycznych pochodzących z pozostałości wtórnych po spalaniu odpadów, a także możliwość ich migracji do wód gruntowych i gleb wskutek ich

wymywania, wymusza stosowanie technologii ograniczających w znacznym stopniu lub wręcz hamujących ich mobilność. Prowadzi się więc petryfikację przy zastosowaniu spoiw mineralnych, co umożliwi ich gospodarcze wykorzystanie w budownictwie drogowym, jak również bezpieczne deponowanie na składowiskach odpadów komunalnych. Jest to najpowszechniej stosowana metoda zestalania popiołów. Odpady paleniskowe mogą być również przetwarzane w granulaty, wykorzystane do produkcji ceramiki budowlanej, betonów i kruszyw oraz jako wypełniacze asfaltu.

Procesy wityfikacji i detoksykacji w wysokich temperaturach pozwalają na otrzymanie produktów bezpiecznych dla środowiska. Takie postępowanie z odpadami wtórnymi z procesów spalania odpadów (formy stabilizujące zanieczyszczenia toksyczne) gwarantuje bezpieczne ich wykorzystanie gospodarcze, jak również bezpieczne składowanie na składowiskach ogólnie dostępnych, bez zagrożenia dla środowiska naturalnego.

LITERATURA

1. K. GÓRSKA: Przewodnik dostosowania prawa do prawa Unii Europejskiej w dziedzinie ochrony środowiska. Warszawa 1998, http://www.mos.gov.pl/mos/news/materiały_inform.
2. Ustawa z 27 czerwca 1997 r. Dziennik Ustaw nr 96, poz. 592.
3. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 21 października 1998 r. Dziennik Ustaw nr 145, poz. 942.
4. J. W. WANDRASZ: Gospodarka odpadami medycznymi. Wyd. PZITS, Poznań (w druku).
5. K. J. THOMÉ-KOZMIENSKY: Thermische Abfallbehandlung. EF-Verlag Umwelttechnik, 1994.
6. J. SZARGUT: Termodynamika. PWN, Warszawa 1985.
7. J. W. WANDRASZ: termiczna utylizacja odpadów nowoczesność czy zagrożenie środowiska? Mat. konf. „Termiczna utylizacja odpadów”, PZITS, Poznań 1998.
8. Dyrektywa 84/360/EWG z 28 czerwca 1984 r.
9. Dyrektywa 89/369/EWG z 8 czerwca 1989 r.
10. Dyrektywa 94/67/EC z 16 grudnia 1994 r.
11. Dziennik Ustaw nr 121, poz. 793, z 22 września 1998 r.
12. J. W. WANDRASZ: Warstwa fluidalna ograniczeniem emisji dioksyn. Mat. konf. „Dioksyny – Człowiek – Środowisko”, Kraków 1994.
13. J. W. WANDRASZ: Spalanie odpadów i problemy rozprzestrzeniania emisji. Zeszyty Naukowe P.Śl., Energetyka, Gliwice 1995.
14. J. W. WANDRASZ: Współczesne spalanie odpadów a ochrona środowiska. Ochrona Środowiska, 1999, nr 1(72), ss. 33–35.
15. D. KRÓL, J. W. WANDRASZ: Monitorowanie procesów termicznej przeróbki odpadów. Mat. symp. „Spalarnie odpadów – monitoring”, Komisja Analizy Odpadów Komitetu Chemii Analitycznej PAN, Wojewódzki Instytut Chemii i Radiometrii, Warszawa 1998.

Controlling the Efficiency of Thermal Processing of Solid Wastes

Discussed are EU Directives and Polish regulations pertaining to solid waste management. The authors of the paper present a wide spectrum of solid waste utilization methods. This includes

monitoring of the substrates, some major processes carried out in a variety of plants (e.g., incinerators), controlled emission of gaseous and liquid pollutants.