

Robert OLENIACZ

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska
Katedra Kształtowania i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Suchy system oczyszczania spalin ze spalania odpadów niebezpiecznych - ocena skuteczności usuwania substancji gazowych i możliwości spełniania standardów emisyjnych

Obiektem badań była instalacja spalania odpadów medycznych o wydajności maksymalnej 150 kg/h, wyposażona w suchy system oczyszczania spalin, oparty na procesie adsorpcji zanieczyszczeń na sorbencie wapniowo-węglowym i zatrzymywaniu sorbentu w wysokosprawnym urządzeniu odpylającym (filtrze ceramicznym o gwarantowanym stężeniu pyłu na wylocie poniżej 5 mg/m_n^3). W charakterze sorbentu wykorzystywane było wysokoreaktywne wapno hydratyzowane z 5÷10% dodatkiem węgla aktywnego. Sorbent ten podawany był do spalin w minimalnych zalecanych ilościach (4÷5 kg/h). Celem badań była m.in. ocena skuteczności usuwania ze spalin wybranych substancji gazowych (SO_2 , NO_x , HCl, HF, HCN i BTX) oraz możliwości spełniania standardów emisyjnych określonych dla instalacji spalania odpadów. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów i analiz stwierdzono, że wysoką skuteczność oczyszczania otrzymano jedynie dla takich substancji, jak SO_2 , HCN i etylobenzen. Tego typu całkowicie suchy system oczyszczania spalin niezbyt dobrze radzi sobie z zatrzymywaniem niektórych zanieczyszczeń występujących w fazie gazowej (np. HCl), co w sytuacji okresowego wzrostu ilości substancji unoszonych z procesu spalania może skutkować niedotrzymaniem standardów emisyjnych. Problem ten może dotyczyć także innych substancji (np. HF, NO, czy SO_2) w przypadku spalania odpadów niebezpiecznych zawierających dużo wyższe ilości fluoru, azotu czy siarki. W tych przypadkach niezbędne jest stosowanie bardziej skutecznych metod ograniczania emisji do powietrza i/lub zoptymalizowanie pracy suchego systemu oczyszczania spalin.

Słowa kluczowe: odpady niebezpieczne, spalanie, gazy odlotowe, suchy system oczyszczania

Wstęp

Spaliny z instalacji spalania odpadów, w tym też z procesu spalania odpadów niebezpiecznych, oczyszczane są za pomocą mniej lub bardziej rozbudowanych systemów, redukujących stężenia substancji zanieczyszczających w gazach emitowanych do powietrza do poziomów nieprzekraczających standardów emisyjnych obowiązujących dla tego typu instalacji [1, 2].

Na wybór metody oczyszczania spalin wpływa wiele czynników, takich jak np.: rodzaj spalanych odpadów, ich skład i zróżnicowanie w czasie, skład powstających spalin i jego zmienność, strumień objętości spalin i ich temperatura, graniczne wartości emisji, dostęp do wody i innych reagentów oraz ich koszt, możliwość zastosowania poszczególnych elementów systemu (urządzeń oczyszczających) m.in.

pod względem dodatkowych uciążliwości (w tym hałasu), a także występowania w kolejności zmniejszającej się temperatury spalin (od kotła do komina), by uniknąć konieczności zużycia dodatkowej energii na podgrzewanie spalin [3].

Jednym z najprostszych rozwiązań wykorzystywanych do oczyszczania spalin z substancji występujących zarówno w fazie gazowej, jak i stałej jest system suchy, polegający na podawaniu rozdrobnionego sorbentu bezpośrednio do kanału spalinowego lub do specjalnego reaktora strumieniowego zabudowanego na tym kanale, a następnie na zatrzymaniu fazy stałej (pyłu i sorbentu wraz z zaadsorbowanymi substancjami) w wysokosprawnym urządzeniu odpylającym (z ewentualną recyrkulacją sorbentu). Urządzeniem tym jest częściej filtr tkaninowy (lub inny odpylacz filtracyjny) niż filtr elektrostatyczny, gdyż sorbent odkładający się na powierzchni tkaniny w postaci „placka” filtracyjnego zwiększa skuteczność odpylania oraz efektywność wymiany masy pomiędzy fazą gazową i stałą. Filtry tkaninowe nie mogą być jednak stosowane do odpylania spalin o zbyt wysokiej temperaturze, co zależy od rodzaju zastosowanego materiału filtracyjnego. W przypadku temperatur przekraczających 200°C w charakterze tych materiałów stosuje się np. politetrafluoroetylen (PTFE), poliimidy lub włókno szklane. Alternatywnie suchy system oczyszczania może być oparty na adsorberze zawierającym stałe lub ruchome złożo adsorbentu, które jednak wymaga okresowej regeneracji lub wymiany. Rozwiązania tego typu są stosowane w systemach oczyszczania spalin wielu instalacji spalania odpadów (czasami jako jedyny element tego systemu), znane są także w energetyce jako tzw. sucha metoda odsiarczania spalin [3-9].

W dokumencie referencyjnym dotyczącym najlepszych dostępnych technik z zakresu spalania odpadów zdefiniowano 168 możliwych kombinacji całkowicie suchego systemu oczyszczania spalin opartego na wykorzystaniu w charakterze odpylacza filtra tkaninowego oraz różnych opcjonalnych rozwiązań i elementów systemu (w tym ewentualnych instalacji typu SCR czy SCR i katalitycznych filtrów workowych lub adsorberów suchych) [3]. Z uwagi na to, że procesy adsorpcji („suchej” lub „mokrej”) mogą występować także w wielu innych systemach oczyszczania spalin (mokrych i półsuchych) liczba możliwych konfiguracji systemów wykorzystujących tego typu procesy jest jeszcze większa.

W charakterze sorbentów stosuje się materiały o bardzo dobrze rozwiniętej powierzchni wewnętrznej i/lub cechujące się selektywną reaktywnością w stosunku do usuwanych substancji (chemisorpcja) ewentualnie mogące katalizować przemiany ułatwiające proces ich wiązania [5-9]. W tym celu są wykorzystywane najczęściej sorbenty wapniowe, wapniowo-węglowe lub sodowe oraz węgiel lub koks aktywny. Suchy system oparty na wtrysku sorbentu wapniowego i filtrze tkaninowym pozwala zwykle na osiągnięcie stężeń HCl, HF i SO₂ na wylocie z urządzenia odpylającego poniżej odpowiednio: 60, 4 i 200 mg/m_n³ (średnie 30-minutowe stężenia w gazie suchym przy 11% zawartości tlenu). Nieco rzadziej stosowane są sorbenty tlenkowe, węglowe sita molekularne oraz specjalne sorbenty węglowe pokryte odpowiednimi substancjami impregnującymi (np. jodem, srebrem, kwasem siarkowym lub siarką elementarną) czy syntetyczne polimery porowate (żywice) zawierające zdyspergowany węgiel. Cena sorbentów specjalnych jest znacznie

większa, pozwalają one jednak na skuteczniejsze zatrzymywanie np. par metali ciężkich (w tym rtęci) lub polichlorowanych dibenzo-*p*-dioksyn i dibenzofuranów (PCDD/Fs). W przypadku niektórych z nich (np. polimeru typu Adiox impregnowanego węglem aktywnym) jest wykorzystywana kombinacja procesów absorpcji i adsorpcji, umożliwiającą jego zastosowanie zarówno w suchych, jak i mokrych systemach oczyszczania spalin, w postaci wypełnienia kolumn absorpcyjnych, łapaczy kropeł i wypełnienia nieruchomego złoża [10, 11]. Przez dodatek pylistego węgla aktywnego do elementów wypełnienia kolumn adsorpcyjnych wykonanych z polimerów (np. polipropylenu) uzyskuje się skuteczne dodatkowe związanie PCDD/Fs zaadsorbowanych w tworzywie siłami adsorpcji, uniemożliwiając ich wtórną desorpcję [12]. W ten sposób uzyskuje się ograniczenie tzw. adsorpcyjnego „efektu pamięci”, mogącego znacznie pogorszyć sprawność systemu oczyszczania spalin opartego na złożach stałych lub recyrkulowanych.

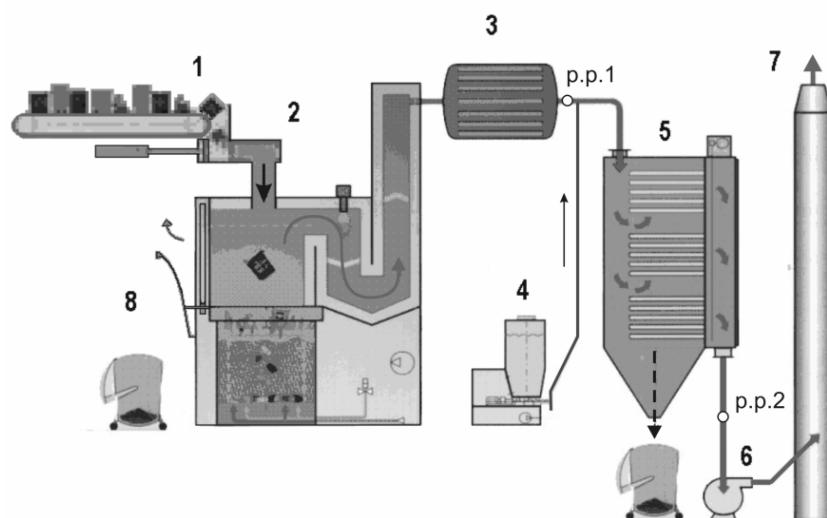
Przykładem zastosowania całkowicie suchego systemu oczyszczania spalin są instalacje oparte na technologii dwustrefowego złoża fluidalnego typu Seghers Fluid Clean, służące do termicznego przekształcania odpadów niebezpiecznych, w tym też odpadów medycznych (Medical Waste Degradation System) [13-15]. Z uwagi na fakt, że system ten oparty jest tylko na wtrysku sorbentów wapniowo-węglowych do spalin przed urządzeniem odpylającym, istnieje obawa, że może okazać się on niewystarczający do dotrzymania wszystkich standardów emisyjnych obowiązujących dla tego typu instalacji, co jest przedmiotem rozważań w niniejszej pracy. Na podstawie badań przeprowadzonych dla tego typu instalacji podczas spalania odpadów medycznych oceniona została skuteczność oczyszczania spalin z wybranych substancji gazowych (SO_2 , NO_x , HCl , HF , HCN i BTX) oraz zmienność stężeń tych substancji w gazach emitowanych do powietrza.

1. Obiekt i materiał badań

Obiektem badań była instalacja do termicznego przekształcania odpadów medycznych oparta na reaktorze fluidalnym firmy Seghers typu B-14.10.08/DSDR o zdolności przerobowej ok. 150 kg/h, współpracującym z komorą dopalania, kotłem parowym oraz suchym systemem oczyszczania spalin (rys. 1) [15]. Tego typu reaktor fluidalny wyposażony jest w kosz o wymiarach 1300×950×740 mm (stanowiący ruszt dla odpadów), palnik gazowy do podtrzymywania temperatury, system kontrolowanego nadmuchu powietrza, zraszacz wodny oraz mechaniczne systemy załadunku odpadów i opróżniania kosza z popiołu, szkła, ceramiki i metali. Instalacja ta pracuje w pełnej automatyce, a odpady mogą być podawane do reaktora (kosza) z zadaną częstotliwością w pudełkach tekturowych lub innych pojemnikach palnych o maksymalnych wymiarach 0,5×0,5×0,5 m w porcjach o masie nieprzekraczającej 15 kg.

Termiczne przekształcanie odpadów w tej instalacji zachodzi wielostopniowo: w stacjonarnej warstwie fluidalnej, ponad złożem oraz w komorze dopalania spalin. W obrębie złoża fluidalnego, które stanowi kalibrowany piasek kwarcowy o uziarnieniu 125÷500 μm (99% masy), następuje suszenie i zgazowanie odpadów,

a więc ich termiczny rozkład przy niedoborze tlenu, w temperaturze ok. 550°C. Stosunkowo niska i utrzymywana w wąskim zakresie temperatura złoża nie powoduje powstawania żużla oraz deformacji zawartych w odpadach metali i szkła, co umożliwia ich recykling. Wstępne utlenienie lotnych produktów zgazowania odpadów następuje już ponad złożem fluidalnym (druga strefa reaktora) w temperaturze przekraczającej 700°C. Spaliny opuszczające tę strefę przechodzą przez płomień palnika do właściwej komory dopalania, wyposażonej w dodatkowe palniki gazowe. Temperatura w komorze dopalania utrzymywana jest na poziomie ok. 850÷1100°C. Tuż za komorą dopalania znajduje się parowy kocioł płomieniówkowy do odzysku ciepła ze spalin. W tym kotle produkowana jest para wodna o nadciśnieniu 0,85 (maksymalnie 1,1) MPa. Temperatura spalin za kotłem obniża się do ok. 300°C.



Rys. 1. Schemat badanej instalacji spalania odpadów medycznych: 1 - system załadunkowy, 2 - reaktor ze złożem fluidalnym i komorą dopalania, 3 - wymiennik ciepła, 4 - system wtrysku sorbentu, 5 - filtr ceramiczny, 6 - wentylator wyciągowy spalin, 7 - komin, 8 - system opróżniania kosza, p.p. - punkty pomiarowe

Zastosowany w omawianej instalacji suchy system oczyszczania spalin oparty jest na procesie adsorpcji zanieczyszczeń na sorbencie wapniowo-węglowym oraz odpylaniu spalin w wysokosprawnym filtrze ceramicznym o całkowitej powierzchni filtrującej wynoszącej 120 m². Czynnikiem sorpcyjnym wykorzystywanym w procesie oczyszczania spalin jest mieszanka wysokoreaktywnego wapna hydratyzowanego o rozbudowanej powierzchni względnej i węgla aktywnego, stanowiącego ok. 5÷10% masy całej mieszanki. Skład chemiczny i ziarnowy tego sorbentu scharakteryzowano w tabeli 1.

Sorbent jest podawany podajnikiem pneumatycznym (mieszacz Venturiego z dmuchawą powietrza) do kanału spalinowego tuż przed urządzeniem odpylającym, a następnie zatrzymywany na świecach z włókien ceramicznych, tworząc dodatkową warstwę filtracyjno-adsorpcyjną. Zastosowany filtr ceramiczny pulsacyjny charakteryzuje się znaczną odpornością chemiczną i termiczną oraz bardzo

wysoką skutecznością filtracji (rzędu 99,9%) dla cząstek o średnicy powyżej 0,1 μm . Opadające w dół cząstki stałe zbierane są w dyszach pyłowych, a następnie gromadzone w workach typu „big-bag”. Na skutek tego, że sorbent jest transportowany i rozpylany w spalinach za pomocą dodatkowego strumienia powietrza, następuje rozcieńczenie spalin powietrzem i obniżenie ich temperatury do poziomu poniżej 200÷230°C. Po odpyleniu w filtrze ceramicznym spaliny o temperaturze rzędu 140÷200°C odprowadzane są do atmosfery za pomocą wentylatora poprzez komin o wysokości 34 m.

Tabela 1

Charakterystyka sorbentu stosowanego do oczyszczania spalin

Wapno hydratyzowane		Węgiel aktywny	
Udział wagowy:			
90÷95%		5÷10%	
Skład chemiczny:			
Ca(OH) ₂	95÷97%	Fe	0,1÷0,3%
SiO ₂	1,2%	Ca	0,3÷0,6%
MgO	0,8%	SO ₄	maks. 0,2%
inne	1,0%	Cu	ok. 5 ppm
		Pb	maks. 1 ppm
Zawartość poszczególnych frakcji:			
0÷32 μm	81,6%	0÷10 μm	40%
32÷45 μm	3,3%	10÷44 μm	38%
45÷63 μm	1,9%	44÷74 μm	12%
63÷90 μm	6,0%	74÷150 μm	7%
90÷150 μm	3,6%	> 150 μm	3%
> 150 μm	3,6%		

Podczas prowadzonych badań spalane były typowe odpady medyczne o przypadkowej zawartości (w tym odpady pooperacyjne), rutynowo unieszkodliwiane w badanej instalacji. Z uwagi na konieczność stosowania okresowego ich załadunku w pojemnikach o ograniczonych gabarytach odpady te podawane były w jednorazowych porcjach o masie od 2,5 do 10 kg z regulowaną częstotliwością zmieniającą się od 16 do 24 załadunków na godzinę. Najczęściej załadunki te odbywały się co 3 minuty. Tym samym chwilowy strumień spalonych odpadów wahał się w szerokim zakresie od 50 do 150 kg/h i wynosił przeważnie 90÷110 kg/h. Sorbet podawany był z kolei w ilościach rzędu 4÷5 kg/h, co stanowi wartość minimalną zalecaną przez dostawcę tej instalacji.

2. Metodyka badań

Skuteczność usuwania ze spalin wybranych substancji zanieczyszczających określono poprzez wykonanie pomiarów ich stężeń i strumieni masy w gazach od-

lotowych przed i za systemem oczyszczania spalin, przy chwilowym strumieniu spalanych odpadów wahającym się od ok. 50 do 150 kg/h (przeważnie 90÷110 kg/h) i zużyciu sorbentu ok. 4÷5 kg/h (co stanowi wartość minimalną zalecaną przez dostawcę tej instalacji). Wyniki pomiarów stężeń niektórych substancji w gazach emitowanych do powietrza odniesiono ponadto do standardów emisyjnych określonych dla tego typu instalacji. Badaniami objęto m.in. dwutlenek siarki (SO₂), tlenki azotu (NO_x) w przeliczeniu na dwutlenek azotu (NO₂), chlorowodór (HCl), fluorowodór (HF), cyjanowodór (HCN), a także BTX (benzen, toluen, etylobenzen i ksylen).

Pomiary strumienia objętości spalin przepływających przez poszczególne przekroje pomiarowe, niezbędne do obliczenia strumienia masy badanych substancji w gazów odlotowych, wykonano metodą całkowania bryły prędkości z wykorzystaniem rurki spiętrzającej i cyfrowego miernika różnicy ciśnień.

Pomiary składu spalin (w tym zawartości tlenu i dwutlenku węgla) oraz stężeń głównych zanieczyszczeń gazowych (w tym m.in. SO₂, NO i NO₂) przeprowadzono za pomocą przenośnego analizatora spalin typu LANCOM Series II (Land Combustion) w seriach 10-minutowych. Uzyskane w wyniku bezpośrednich pomiarów stężenia w gazie wilgotnym były przeliczane na stężenia w gazie suchym w oparciu o równoległy pomiar zawartości wilgoci w spalinach oczyszczonych, realizowany w sposób ciągły w ramach stacjonarnego systemu monitoringu wybranych parametrów spalin, stosowanego w tej instalacji.

Pomiary stężeń HCl, HF, HCN i BTX w spalinach przeprowadzono metodami manualnymi z aspiracyjnym poborem próbek. W tym celu wykorzystane były zestawy do poboru próbek gazowych wyposażone w sondę, filtr cząstek stałych z włókna szklanego, odpowiedni kolektor (płuczki umieszczone w kąpeli lodowo-wodnej lub rurki sorpcyjne) i automatyczny aspirator typu ASP-2 (ZUP ZAM Kęty), umożliwiający kontrolę parametrów przepływu i całkowitej objętości gazu suchego przepuszczonego przez kolektor. Pobory poszczególnych próbek gazowych odbywały się z prędkością ok. 1 dm³/min i trwały od ok. 0,5 do 1,5 godziny (w zależności od rodzaju substancji i położenia punktu pomiarowego). W charakterze kolektora wykorzystywane były:

- w przypadku HCl - dwie połączone szeregowo płuczki zawierające 0,01n roztwór NaOH,
- w przypadku HF i HCN - dwie połączone szeregowo płuczki zawierające 0,1n roztwór NaOH,
- w przypadku BTX - rurki sorpcyjne z węglem aktywnym o wypełnieniu 100/50 mg.

Badania zawartości HCl w pobranych próbkach przeprowadzono metodą kolorymetryczną, wykorzystującą reakcję barwną zachodzącą pomiędzy jonami chlorokowymi a rodankiem srebra i ałunem żelazowym [16]. Analiza zawartości jonów fluorkowych w roztworze pochłaniającym wykonywana była zgodnie z PN-79/C-04588.02, a cyjanków metodą pirydynowo-pirazolonową (metoda 8027 HACH).

Analizy BTX wykonano metodą chromatografii gazowej z wzbogacaniem próbki zgodnie z PN-89/Z-04016.03 po ekstrakcji węgla aktywnego dwusiarcz-

kiem węgla wolnego od węglowodorów (Fluka). Analizy chromatograficzne ekstraktów wykonywano na chromatografie gazowym Pye Unicam z detektorem jonizacyjno-płomieniowym (FID) skojarzonym z komputerowym systemem zbierania i przetwarzania danych chromatograficznych.

Do rozdzielania węglowodorów stosowano szklane kolumny chromatograficzne:

- kolumnę o długości 2,8 m i średnicy wewnętrznej 4 mm, zawierającą 15% fosforanu tri-*p*-krezylu na Chromosorbie W-AW DMCS,
- kolumnę o długości 2,5 m i średnicy wewnętrznej 4 mm, zawierającą 15% SE-30 na Chromosorbie W-AW DMCS.

Warunki pracy chromatografu były następujące: temperatura kolumny 120°C, temperatura dozownika 160°C, temperatura detektora 220°C. Jako gaz nośny stosowano argon (30 cm³/min).

Kalibrację układu chromatograficznego wykonano za pomocą roztworów wzorcowych zawierających znane stężenia poszczególnych węglowodorów w dwusiarczku węgla, obejmujących zakres stężeń od 0,5 do 100 µg/ml. Powierzchnie pików branych do obliczenia zawartości węglowodorów w ekstraktach korygowano, uwzględniając powierzchnię tła.

3. Wyniki badań

Otrzymane w wyniku przeprowadzonych pomiarów zbiorcze zestawienie średnich strumieni masy analizowanych substancji w spalinach przepływających przez przekroje pomiarowe położone przed i za systemem oczyszczania spalin przedstawiono w tabelach 2 (unos) i 3 (emisja). Na rysunku 2 zamieszczono z kolei obliczone na tej podstawie średnie skuteczności usuwania ze spalin poszczególnych rodzajów substancji.

Tabela 2

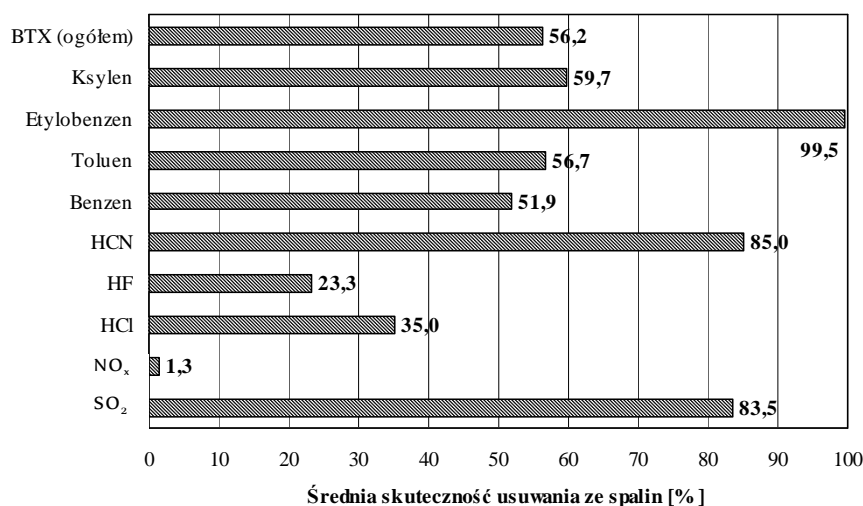
Zbiorcze zestawienie ilości substancji wprowadzanych do systemu oczyszczania spalin

Rodzaj substancji	Jednostka	Wartość średnia	Zakres	Odchylenie standardowe	Liczba pomiarów
SO ₂	kg/h	0,43	0,01÷2,29	0,72	10
NO _x (jako NO ₂)	kg/h	0,163	0,09÷0,25	0,051	10
HCl	g/h	29,0	24÷34	3,6	5
HF	g/h	0,118	0,08÷0,16	0,037	2
HCN	g/h	0,113	0,02÷0,20	0,091	2
Benzen	g/h	1,58	0,77÷2,56	0,549	6
Toluen	g/h	0,16	0,06÷0,30	0,077	6
Etylobenzen	g/h	0,14	0,05÷0,28	0,071	6
Ksylen	g/h	0,22	0,11÷0,39	0,088	6
BTX (ogółem)	g/h	2,10	1,04÷3,42	0,733	6

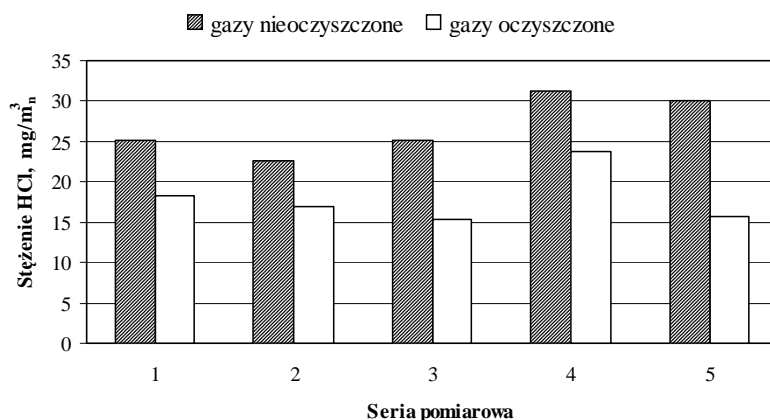
Tabela 3

Zbiornicze zestawienie ilości substancji odprowadzanych z systemu oczyszczania spalin

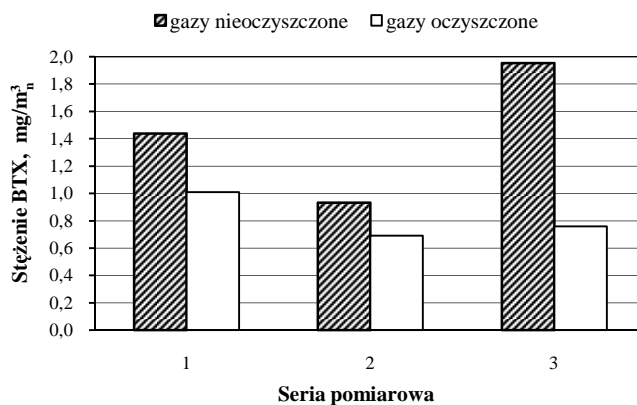
Rodzaj substancji	Jednostka	Wartość średnia	Zakres	Odchylenie standardowe	Liczba pomiarów
SO ₂	kg/h	0,071	0,007±0,18	0,055	17
NO _x (jako NO ₂)	kg/h	0,161	0,09±0,21	0,036	17
HCl	g/h	29,0	24±34	3,6	5
HF	g/h	0,118	0,08±0,16	0,037	3
HCN	g/h	0,113	0,02±0,20	0,091	3
Benzen	g/h	0,760	0,66±0,89	0,097	3
Toluen	g/h	0,070	0,03±0,12	0,035	3
Etylobenzen	g/h	0,00066	0,00055±0,00073	0,00008	3
Ksylen	g/h	0,090	0,06±0,12	0,027	3
BTX (ogółem)	g/h	0,920	0,78±1,13	0,153	3

**Rys. 2. Skuteczność zatrzymywania poszczególnych substancji w badanym suchym systemie oczyszczania spalin**

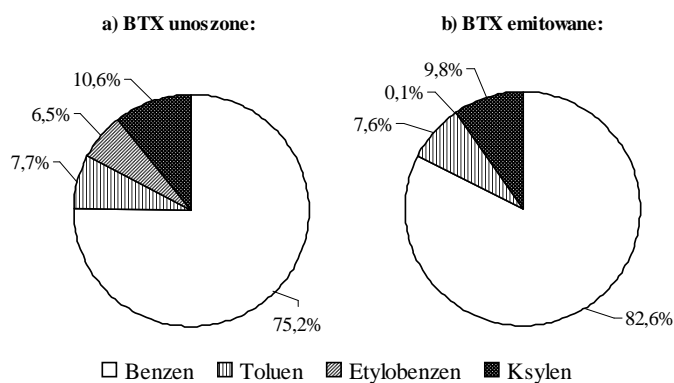
W celu zobrazowania zmienności redukcji stężeń wybranych substancji (HCl oraz BTX ogółem) na rysunkach 3 i 4 porównano ze sobą wyniki pomiarów zawartości tych substancji w spalinach nieoczyszczonych i oczyszczonych uzyskanych dla równoległych serii pomiarowych. Natomiast na rysunku 5 przedstawiono profile unoszonych i emitowanych do powietrza BTX określone na podstawie średnich strumieni masy benzenu, toluenu, etylobenzenu i ksylenu przed i za systemem oczyszczania spalin. W przypadku zanieczyszczeń, dla których są określone standardy emisyjne, uzyskane wartości stężeń w gazach emitowanych do powietrza zostały porównane z tymi standardami w tabeli 4.



Rys. 3. Porównanie stężeń HCl w spalinach nieoczyszczonych i oczyszczonych otrzymanych dla poszczególnych serii pomiarowych (gaz suchy, 11% O₂, p_n = 101,3 kPa, T_n = 273 K)



Rys. 4. Porównanie stężeń BTX w spalinach nieoczyszczonych i oczyszczonych otrzymanych dla poszczególnych serii pomiarowych (gaz suchy, 11% O₂, p_n = 101,3 kPa, T_n = 273 K)



Rys. 5. Porównanie średnich profili BTX unoszonych z procesu spalania odpadów medycznych (a) i emitowanych do powietrza po przejściu przez suchy system oczyszczania (b)

4. Dyskusja

Jak wynika z przeprowadzonych pomiarów (tabele 2 i 3, rys. 2), spośród substancji występujących w fazie gazowej najwyższe średnie skuteczności usuwania ze spalin w zastosowanym suchym systemie oczyszczania uzyskano w przypadku etylobenzenu (ok. 99,5%), HCN (ok. 85%) i SO₂ (ok. 83,5%). Przeciętna skuteczność oczyszczania spalin z benzenu, toluenu i ksyleny wynosiła ok. 52÷60% (średnio 56%). Po przejściu przez system oczyszczania spalin wśród emitowanych BTX zdecydowanie zmniejsza się udział etylobenzenu, a zwiększa udział benzenu, dla którego uzyskano relatywnie najmniejszą spośród BTX sprawność zatrzymywania (rys. 2, 4 i 5). Jeszcze niższa skuteczność usuwania ze spalin wystąpiła w przypadku HCl i HF (średnio odpowiednio 35 i 23%). Dla żadnego z pomiarów przeprowadzonych równolegle przed i za systemem oczyszczania spalin nie przekroczyła ona 50%, a więc była ona dużo niższa od wartości możliwych do uzyskania w innych suchych systemach oczyszczania spalin wykorzystujących sorbenty wapniowe lub węglowo-wapniowe [3-6]. Niestety wiąże się to z podwyższonymi stężeniami HCl w gazach opuszczających system oczyszczania spalin, które otrzymano na poziomie wyższym od średniodobowego standardu emisyjnego (rys. 3, tab. 4). Z uwagi na małe stężenia HF w gazach odlotowych nie było jednak problemu z dotrzymaniem standardów emisyjnych określonych dla tej substancji pomimo stosunkowo niskiej skuteczności jej usuwania ze spalin. Z kolei w przypadku NO_x nie wystąpiły istotne różnice w strumieniach masy przed i za systemem oczyszczania spalin. Substancja ta nie wymaga jednak dodatkowej redukcji, gdyż wartości stężeń w odprowadzanych gazach utrzymują się poniżej standardu emisyjnego.

Tabela 4

Porównanie stężeń wybranych substancji w gazach emitowanych do powietrza ze standardami emisyjnymi (gaz suchy, 11% O₂, p_n = 101,3 kPa, T_n = 273 K)

Rodzaj substancji	Stężenia w gazach emitowanych, mg/m ³ _n			Standard emisyjny, mg/m ³ _n [1, 2]	
	wartość średnia	zakres	odchylenie standardowe	średni dobowy	średni 30-minutowy
SO ₂	62	6÷156	44	50	200
NO _x (jako NO ₂)	149	104÷193	25	200	400
HCl	18,0	15,2÷23,8	3,1	10	60
HF	0,080	0,047÷0,119	0,028	1	4

Stosowanie tego typu suchej metody oczyszczania spalin, bazującej na sorbencie wapniowo-węglowym, wiąże się więc z koniecznością ograniczenia ilości chloru (oraz ewentualnie innych substancji łatwo przechodzących do fazy gazowej) wprowadzanych do procesu spalania wraz z odpadami i/lub optymalizacją bądź zmodyfikowaniem sposobu oczyszczania spalin z substancji gazowych. Zwiększenie skuteczności procesu adsorpcji na rozdrobionych sorbentach stałych możliwe jest m.in. poprzez [3, 4, 8]:

- zwiększenie wilgotności gazów i obniżenie ich temperatury przed wprowadzeniem sorbentu,
- wzrost ilości podawanego sorbentu, a tym samym zwiększenie grubości warstwy sorpcyjnej odkładającej się na powierzchni odpylacza filtracyjnego,
- zmianę rodzaju stosowanego sorbentu (np. wykorzystanie sorbentów o większej powierzchni właściwej, w tym bardziej rozdrobnionych, lub sorbentów specjalnych, impregnowanych).

Gdy ww. działania okazują się niewystarczające, konieczna staje się rozbudowa istniejącego systemu oczyszczania o kolejne elementy. Elementem tym może być absorber, w którym następuje przemywanie spalin cieczą absorpcyjną (np. roztworem NaOH). System oczyszczania z całkowicie suchego staje się wówczas systemem z węzłem mokrym, wymagającym oczyszczania powstałych ścieków i prowadzenia gospodarki szlamami lub osadami ściekowymi. Ponowne wykorzystanie tych ścieków w procesie oczyszczania spalin możliwe jest praktycznie tylko w przypadku zastosowania dodatkowo suszarki rozpyłowej (przed urządzeniem odpylającym), występującej czasem jako jeden z elementów systemu oczyszczania spalin proponowany w instalacjach spalania odpadów. Jak wynika z doświadczeń eksploatacyjnych instalacji spalania odpadów medycznych funkcjonujących w Polsce, gwarancję spełniania standardów emisyjnych dają najczęściej mokre systemy oczyszczania uzupełnione o wysokosprawne urządzenia odpylające, pod warunkiem prawidłowego prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów [17-20].

Przy rozwiązywaniu problemów nadmiernej emisji substancji zanieczyszczających z instalacji spalania odpadów, w tym też spalających różnego rodzaju odpady niebezpieczne, powinno się jednak zacząć od pierwotnych metod ograniczania emisji (minimalizacji powstawania zanieczyszczeń), gdyż najczęściej są one dużo tańsze od metod wtórnych (usuwania zanieczyszczeń z gazów odlotowych). Szczególnie istotna jest tutaj znajomość czynników mogących zapobiegać powstawaniu i uwalnianiu zanieczyszczeń z procesów termicznego przekształcania odpadów niebezpiecznych [21, 22]. Wyniki dodatkowych badań dotyczących zastosowania pierwotnych metod redukcji emisji, ograniczających powstawanie substancji zanieczyszczających powietrze w analizowanej instalacji, wskazują na pewne możliwości w tym zakresie, ale odnoszą się one głównie do produktów niezupełnego spalania (tlenku węgla i węglowodorów). Do metod tych zaliczyć można głównie ograniczenie częstotliwości i masy pojedynczych załadunków, zwiększenie ilości powietrza podawanego do górnej części reaktora fluidalnego oraz do komory dopalania (przynajmniej w okresie wzmożonego zapotrzebowania na tlen, występującego tuż po wprowadzeniu nowej porcji odpadów) oraz zwiększenie temperatury w komorze dopalania spalin, a przynajmniej utrzymywanie jej stale w górnym przewidywanym zakresie (na poziomie 1000÷1100°C) [23, 24]. Ważne jest to, że działania te nie powodują istotnego zwiększenia ilości powstających tlenków azotu pochodzenia termicznego i mogą być zastosowane w innych instalacjach podobnego typu.

Z kolei ograniczanie zawartości HCl, HF, SO₂ i NO_x w spalinach poprzez zmniejszanie ilości chloru, fluoru, siarki i azotu wprowadzanych do procesu spala-

nia wraz z odpadami w odniesieniu do większości odpadów medycznych może być trudne do realizacji w związku z obowiązującymi przepisami dotyczącymi postępowania z tymi odpadami i ich unieszkodliwiania [25, 26]. Niemożliwe jest choćby odpakowywanie i sortowanie odpadów zakaźnych oraz ich mieszanie z innymi kategoriami odpadów w celu np. wydzielenia lub rozcieńczenia niektórych składników. W przypadku instalacji spalania odpadów medycznych o małej i średniej wydajności, w danym momencie do pieca kierowane są zwykle partie odpadów pochodzące z jednego źródła, a więc o podobnym składzie. W systemach o okresowym załadunku odpadów może się także zdarzać niemożliwe do wyeliminowania wprowadzanie jednorazowych, wysokich dawek niektórych niebezpiecznych składników, co ma określone konsekwencje w przebiegu procesu termicznego przekształcania oraz w składzie powstających spalin.

Podsumowanie i wnioski

Do oczyszczania spalin ze spalania odpadów stosunkowo często stosuje się systemy suche oparte na wtrysku różnych rozdrobnionych sorbentów stałych do kanału spalinowego przed filtrem tkaninowym lub innym wysokosprawnym urządzeniem odpylającym. Rozwiązanie to jest tańsze w porównaniu z bardziej rozbudowanym mokrym systemem oczyszczania, wykorzystującym oprócz urządzenia odpylającego także płuczkę absorpcyjną zasilaną roztworem alkalicznym. Niemniej jednak zatrzymywanie substancji gazowych realizowane poprzez ich adsorpcję na powierzchni sorbentu, tworzącego dodatkową warstwę filtracyjną w urządzeniu odpylającym, nie zawsze jest na tyle skuteczne, żeby zagwarantować dotrzymanie standardów emisyjnych w przypadku wszystkich tych substancji.

Jak wynika z badań przeprowadzonych dla instalacji spalania odpadów medycznych o zdolności przerobowej ok. 150 kg/h, wyposażonej w suchy system oczyszczania spalin oparty na wtrysku sorbentu wapniowo-węglowego przed filtrem ceramicznym, sprawność badanego systemu jest stosunkowo wysoka (powyżej 80%) tylko w przypadku usuwania niektórych substancji występujących w fazie gazowej (w tym SO_2 , HCN i etylobenzenu). Dla pozostałych analizowanych substancji sprawność ta była już na dużo niższym poziomie (rzędu 20÷60%), a dla NO_x bliska zeru. Substancje występujące w fazie stałej z reguły nie stanowią już problemu, gdyż są one prawie w całości zatrzymywane w zastosowanym wysokosprawnym urządzeniu odpylającym.

O ile w odniesieniu do SO_2 i lotnych związków organicznych trudno oczekiwać od tego typu systemu znacznie wyższych skuteczności oczyszczania, to wyniki uzyskane dla takich substancji, jak np. HCl czy HF, wydają się być dużo niższe w porównaniu z doniesieniami literaturowymi [3-6]. W sytuacji okresowego wzrostu zawartości w spalanych odpadach chloru, fluoru, azotu czy siarki analizowany suchy system oczyszczania spalin może okazać się niewystarczający do dotrzymania średniodobowych standardów emisyjnych z instalacji spalania odpadów określonych dla HCl, HF, NO_x i/lub SO_2 . Wskazana jest wówczas odpowiednia selekcja odpadów kierowanych do instalacji spalania, możliwa w przypadku wielu

rodzajów odpadów niebezpiecznych. W przypadku spalania odpadów medycznych problem ten dotyczy głównie chloru, gdyż odpady tego typu rzeczywiście mogą zawierać jego większe ilości, a tym samym przyczyniać się do nadmiernej emisji HCl. Niestety wpływ na skład odpadów zakaźnych kierowanych do unieszkodliwienia (w tym zawartość składników wnoszących chlor) jest znacznie ograniczony. Na szczęście wraz z odpadami medycznymi wprowadzana jest na tyle mała ilość fluoru, azotu czy siarki, że nie powoduje to zwykle ponadnormatywnej emisji HF, NO_x czy SO₂, nawet w przypadku stosowania niskosprawnych metod oczyszczania spalin z tych substancji.

Spalając różne rodzaje odpadów niebezpiecznych, mogących zawierać znacznie większe ilości niepożądanych składników łatwo uwalnianych do fazy gazowej, powinno się stosować bardziej złożone systemy oczyszczania spalin o wyższej całkowitej skuteczności usuwania poszczególnych substancji zanieczyszczających. W razie potrzeby modernizacji suchego systemu oczyszczania spalin wskazana jest optymalizacja jego pracy i/lub rozbudowa układu o węzeł mokry (np. płuczkę absorpcyjną zasilaną roztworem alkalicznym), w którym w sposób stosunkowo wydajny byłyby zatrzymywane zarówno kwaśne zanieczyszczenia gazowe, jak i pary substancji lotnych.

Wzrost skuteczności oczyszczania spalin w metodzie suchej może być osiągnięty poprzez wcześniejsze nawilżenie i schłodzenie spalin, zwiększenie ilości podawanego sorbentu i stopnia jego rozdrobnienia oraz zastosowanie specjalnych sorbentów impregnowanych [3, 4, 8]. W odniesieniu do niektórych substancji (w tym np. produktów niezupełnego spalania czy NO_x) możliwe jest też zastosowanie dużo prostszych rozwiązań, pozwalających na ograniczenie ich powstawania w samym procesie termicznego przekształcania odpadów [23, 24].

Praca została wykonana w ramach badań własnych AGH nr 10.10.150.840.

Literatura

- [1] Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste, OJ L 332, 28.12.2000, 91.
- [2] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 25 grudnia 2005 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji, DzU 2005, Nr 260, poz. 2181.
- [3] Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), Reference Document on Best Available Techniques for Waste Incineration, European Commission, August 2006.
- [4] Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants, European Commission, July 2006.
- [5] Brna T.G., Cleaning of flue gases from waste combustors, Combust. Sci. Technol. 1990, 74, 1-6, 83-98.
- [6] Felsvang K., Gleiser R., Juip G., Nielsen K.K., Activated carbon injection in spray dryer/ESP/FF for mercury and toxics control, Fuel Processing Technology, 1994, 39, 1-3, 417-430.
- [7] Oleniacz R., Oczyszczanie gazów odlotowych ze spalania odpadów niebezpiecznych, Półrocznik AGH Inżynieria Środowiska 2000, 5, 2, 363-382.
- [8] Koniecznyński J., Ochrona powietrza przed szkodliwymi gazami, Metody, aparatura i instalacje, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2004.

- [9] Mazur M., Systemy ochrony powietrza, Uczelniane Wyd. Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 2004.
- [10] Anderson S., Kreis S., Hunsinger H., Dioxin removal: adiox for wet scrubbers and dry absorbers, *Filtr. Sep.* 2005, 42, 12, 22-25.
- [11] Revised Draft Guidelines on Best Available Techniques and Provisional Guidance on Best Environmental Practices Relevant to Article 5 and Annex C of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, Geneva, December 2006.
- [12] Wielgosiński G., Efekt pamięci w spalarniach odpadów, Materiały z IX Konferencji Naukowej nt. Dioksyny w Przemysle i Środowisku, Kraków-Tomaszowice, 12-13 czerwca 2008.
- [13] Szremski M., Technologie Seghers Fluid Clean w zastosowaniu do utylizacji odpadów, Materiały Seminarium nt. Nowoczesne technologie termicznej utylizacji odpadów, Tarnów, 6 września 1999.
- [14] Wandrasz J.W., Gospodarka odpadami medycznymi, Wyd. PZITS, Oddział Wielkopolski w Poznaniu, Poznań 2000.
- [15] Materiały informacyjne Seghers Better Technology Group.
- [16] Leithe W., Die Analyse der Luft und ihrer Verunreinigungen, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft GmbH, Stuttgart 1974.
- [17] Wielgosiński G., Polskie instalacje do spalania odpadów medycznych i weterynaryjnych, *Przebieg Komunalny* 2001, 6, 32-40.
- [18] Salamon A., Porównanie termicznych metod unieszkodliwiania odpadów medycznych pod kątem ilości emitowanych zanieczyszczeń, praca magisterska wykonana pod kierunkiem dra inż. R. Oleniacza, WGGIŚ AGH, Kraków 2003 (praca niepublikowana).
- [19] Adamczyk E., Ciągły monitoring emisji zanieczyszczeń powietrza jako element oceny funkcjonowania instalacji do spalania odpadów niebezpiecznych, praca magisterska wykonana pod kierunkiem dra inż. R. Oleniacza, WGGIŚ AGH, Kraków 2005 (praca niepublikowana).
- [20] Cwiakalski W., Ruchała A., Wpływ sposobu prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów na wyniki pomiarów emisji zanieczyszczeń, Materiały z IX Konferencji Naukowej nt. Dioksyny w Przemysle i Środowisku, Kraków-Tomaszowice, 12-13 czerwca 2008.
- [21] Oleniacz R., Czynniki wpływające na skład spalin i wielkość emisji zanieczyszczeń z procesów termicznego przekształcania odpadów niebezpiecznych, [w:] J.W. Wandrasz i J. Nadziakiewicz (red.), *Paliwa z odpadów*, Tom III, Wyd. HELION sp. z o.o., Gliwice 2001, 181-191.
- [22] Oleniacz R., Wpływ wybranych parametrów na wielkość emisji zanieczyszczeń powietrza z procesu wysokotemperaturowego spalania odpadów chloroorganicznych, [w:] A. Musialik-Piotrowska, J.D. Rutkowski (red.), *Emisje - Zagrożenie - Ochrona powietrza*, Wyd. PZITS nr 841, Wrocław 2004, 209-216.
- [23] Oleniacz R., Termiczne przekształcanie odpadów medycznych w instalacji fluidalnej firmy Seghers - emisja zanieczyszczeń gazowych i możliwości jej ograniczenia, *Inżynieria Środowiska* 2003, 8, 1, 55-71.
- [24] Oleniacz R., Analiza możliwości ograniczenia emisji zanieczyszczeń powietrza z instalacji spalania odpadów medycznych w Tarnowie, [w:] J. Koniecznyński (red.), *Ochrona powietrza w teorii i praktyce*, Tom 1, *Emisja substancji zanieczyszczających, badania ich właściwości i metody ograniczania emisji*, Wyd. IPIŚ PAN w Zabrze, Zabrze 2006, 199-207.
- [25] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 23 sierpnia 2007 r. w sprawie szczegółowego sposobu postępowania z odpadami medycznymi, *DzU* 2007, Nr 162, poz. 1153.
- [26] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 23 grudnia 2002 r. w sprawie dopuszczalnych sposobów i warunków unieszkodliwiania odpadów medycznych i weterynaryjnych, *DzU* 2003, Nr 8, poz. 104.

Dry Flue-Gas Treatment System in Hazardous Waste Incineration - Assessment of Efficiency of Gaseous Substances Removal and Possibilities of Comply with Emission Limits

The research object was a medical waste incineration plant with a capacity of 150 kg per hour equipped with a flue-gas treatment system based on dry sorption process using a lime-carbon reagent with adsorbent removing in high-efficiency particulate collector. As the dry sorption agent was used a mixture of high reactive hydrated lime and activated carbon injected to combustion gases by pneumatic feeder in the minimal recommended amount (4+5 kg/h). Activated carbon content in the mixture was 5+10% by mass. Applied collector was a ceramic filter with total filtration area of 120 m² and guaranteed outlet dust concentration under 5 mg/m³. One of the research aims was the evaluation of removal efficiency selected gaseous compounds (SO₂, NO_x, HCl, HF, HCN and BTX) from flue-gas and possibilities of comply with emission limit requirements for waste incinerators. Based on carried out measurements and analysis there was claimed that high efficiency of the flue-gas cleaning was only for such substances like SO₂, HCN and ethylbenzene. This type of full dry flue-gas treatment system was not too adequate for other pollutants existing in gas phase (for example HCl). Consequently, the system could not comply with the emission standards during temporary increasing of the substances released from the incineration process. This problem did not occur with reference to the substances, which concentrations in raw gases were under emission limits (like HF and NO_x), but during incineration of other hazardous wastes with much higher fluorine, nitrogen and sulphur content dry flue-gas cleaning could not be sufficient to the comply with emission standards for HF, NO_x and SO₂. In the cases, wet treatment or other methods of the emissions control might be necessary as well as improvement of the dry system operation connected with additional moisturizing and cooling of raw gases before the sorbent injection, increasing the sorbent mass flow and applying more powdered or impregnated adsorbents.

Keywords: hazardous wastes, incineration, flue gases, dry treatment system