

**Adam Ruciński, Artur Rusowicz**

Instytut Techniki Ciepłej

## **WYBRANE PROBLEMY Z DESTRUKCJI ODPADÓW W PLAZMIE NISKOTEMPERATUROWEJ**

Wobec narastającego problemu zanieczyszczenia środowiska spowodowanego działalnością człowieka należy zwrócić uwagę na sposoby utylizacji i niszczenia odpadów szczególnie niebezpiecznych. W artykule przedstawiono niektóre odpady w zależności od ich poziomu toksyczności i czasu przebywania w środowisku naturalnym. Zwrócono szczególną uwagę na freony jako produkty oddziałujące na stan warstwy ozonowej i ich wpływ na efekt cieplarniany. Kolejno przedstawiono przegląd urządzeń służących do utylizacji odpadów, które w działaniu wykorzystują plazmę niskotemperaturową. W dalszej części zaprezentowano urządzenia do destrukcji odpadów powstałe i badane w Instytucie Techniki Ciepłej Politechniki Warszawskiej. Omówiono budowę i sposób działania urządzeń oraz podano przykładowe rezultaty rozkładów substancji szkodliwych. W części końcowej dokonano krótkiego podsumowania i wskazano na celowość rozwijania badań prowadzonych w zakresie technologii plazmowych.

### **WSTĘP**

W dobie intensywnego rozwoju przemysłu i produkcji coraz to nowych substancji czy też przedmiotów, widać znaczne zaawansowanie stosowanych technologii. Procesy przemysłowe powodują wytworzenie wielu substancji odpadowych, które jako nieprzydatne są usuwane lub wyrzucane do otoczenia. Odpady podlegają różnym klasyfikacjom ze względu na swe właściwości, czy też na długość czasu rozkładu do substancji nieszkodliwych. Inne klasyfikacje dotyczą ich szkodliwości dla środowiska i organizmów żywych [1].

Jedną z takich klasyfikacji dzieli odpady na cztery kategorie, przy czym kategorie I i II są szczególnie ważne, gdyż zawierają substancje najbardziej niebezpieczne. Substancje należące do kategorii I są bardzo silnie trujące, bardzo aktywne i działają natychmiast. Ich toksyczność, mierzona wskaźnikiem

$LD_{50}^1$ ), jest mniejsza od 50 mg substancji na kg masy żywego organizmu. Do kategorii tej należą m.in. następujące związki: aminy alifatyczne i aromatyczne, piren i policykliczne węglowodory aromatyczne, środki ochrony roślin w klasie I–III, wielochlorowane dwufenyle itd. W tej kategorii występują także dwie grupy związków: furany i dioksyny (powstające w procesie tradycyjnego spalania śmieci). Substancje kategorii II kumulują się w organizmach żywych i posiadają ponadto własności rakotwórcze, a ich toksyczność  $LD_{50}$  zawiera się w przedziale 51–500 mg/kg. Można w niej wyróżnić następujące związki: chlorowcopochodne węglowodorów, węglowodory alifatyczne, aromatyczne i cykliczne, związki metali oraz kwasy organiczne i nieorganiczne. Wśród tych substancji możemy wyszczególnić następujące ich rodzaje: zużyte oleje silnikowe i transformatorowe, odpady z produkcji farb, lakierów, rozpuszczalników. Należą również do nich pestycydy i herbicydy (DDT, Aldrine, Chlordane i in.), opakowania z tworzyw sztucznych i wycofywane z użytku czynniki chłodnicze z grupy CFC, tj. R11, R12, R13, R114, R115.

## 1. ODPADY POCHODZĄCE Z URZĄDZEŃ CHŁODNICZYCH I KLIMATYZACYJNYCH

Ogólnie znany i dyskutowany obecnie jest problem wpływu szkodliwych czynników chłodniczych (popularnie zwanych freonami) na tworzenie się dziury ozonowej oraz występowanie efektu cieplarnianego. Są to związki zawierające często w swych cząsteczkach chlor i brom, które uwalniane dostają się do górnych warstw atmosfery (stratosfery), gdzie łączą się z tlenem tworząc m.in. rodniki  $ClO^{\cdot}$ . Z powodu istniejących tam warunków fizycznych ( $-100^{\circ}C$  i silne zachmurzenie stratosferyczne) są one doskonałym katalizatorem dla procesów niszczących ozon, który jest potrzebny do ochrony ziemi przed szczególnie niebezpiecznym promieniowaniem ultrafioletowym UV C i UV B [2].

Spadek zawartości ozonu potwierdziły badania z lat 1986 i 1987 prowadzone na Antarktydzie przez Amerykański Krajowy Nadzór Oceanów i Atmosfery. W związku z tym podjęto zdecydowane kroki zmierzające do obniżenia emisji chloru (protokół montrealwski 1987 r., poprawki londyńskie i kopenhaskie). Ich konsekwencją jest wycofywanie freonów z instalacji chłodniczych. Nie w pełni natomiast jest opracowany problem skutecznej utylizacji i unieszkodliwiania zużytych freonów. Potrzebę skutecznych działań w tym zakresie pokazuje

---

<sup>1)</sup>  $LD_{50}$  – ilość substancji toksycznej wyrażona w miligramach na 1 kilogram masy ciała żywego organizmu powodująca śmierć połowy danej populacji osobników.

tabl. 1. Zestawiono w niej dla porównania różne grupy czynników chłodniczych, dla których podane są: żywotność w atmosferze i wskaźniki ODP<sup>2)</sup> i GWP<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>3)</sup>.

Tablica 1

## Wskaźniki ekologiczne dla wybranych czynników syntetycznych [2]

Grupa	Oznaczenie	Żywotność w atmosferze [lata]	ODP	GWP <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 1 Przedział czasowy	
				100 lat	500 lat
CFC	R11	50	1,0	4000	1400
	R12	102	1,0	8500	4200
	R13	640	1,0	11700	13600
	R113	85	1,07	5000	2300
	R114	300	0,8	9300	8300
	R115	1700	0,5	9300	13000
HCFC	R22	13,3	0,055	1700	520
	R123	1,4	0,020	93	29
	R124	5,9	0,022	480	150
	R142b	19,5	0,065	2000	630
HFC	R23	264	0,0	11700	9800
	R32	5,6	0,0	650	200
	R125	32,6	0,0	2800	920
	R134a	14,6	0,0	1300	420
	R143a	48,3	0,0	3800	1400
	R152a	1,5	0,0	140	42
	R227ea	36,5	0,0	290	950

Grupę CFC obejmującą związki zwane chlorofluorowęglowodorami charakteryzuje duża stabilność chemiczna, wysoki wskaźnik ODP oraz wysoki współczynnik GWP (określający wpływ danego związku na ocieplenie klimatu w odniesieniu do dwutlenku węgla). Powoduje to, że są bardzo niepożądane w atmosferze narażając warstwę ozonową na stopniowe niszczenie i intensyfikację efektu cieplarnianego. Zwrócić należy także uwagę na ich długi czas przebywania w stratosferze, co dodatkowo pogarsza bilans ozonu.

<sup>2)</sup> ODP (z ang. *Ozon Depletion Potential* – współczynnik opisujący, ile razy większe zniszczenie w warunkach stacjonarnych spowoduje jednostka masy substancji szkodliwej emitowana ze stałą szybkością w ciągu roku, w porównaniu z substancją odniesienia, za którą przyjęto związek R11.

<sup>3)</sup> GWP<sub>CO<sub>2</sub></sub> (z ang. *Global Warming Potential* – współczynnik opisujący, ile razy większy potencjał tworzenia „efektu cieplarnianego” posiada kilogram danej substancji w zadanym czasie w porównaniu z kilogramem CO<sub>2</sub>).

Freony przedstawione w grupie HCFC (wodorochlorofluorowęglowodory) są znacznie mniej stabilne i charakteryzują się znacznie niższym wskaźnikiem ODP. Jednakże stosunkowo długi czas przebywania ich w górnych warstwach atmosfery powoduje, że mają niekorzystny wpływ na ozon. Wobec względnie niskiego wpływu na warstwę ozonową, niższego od freonów z grupy CFC, dozwolone jest używanie czynników HCFC do roku 2020.

Na uwagę zasługują także freony z grupy HFC obejmujące związki zwane hydrofluorowęglowodorami, które wobec braku w ich cząsteczkach chloru i bromu, charakteryzują się zerowym współczynnikiem ODP. Przykładem jest tu czynnik R134a. Freony te są znacznie bezpieczniejsze ze względu na współczynnik ODP, natomiast współczynnik GWP dla tego freonu pozostaje cały czas na poziomie podobnym do freonów z grupy CFC.

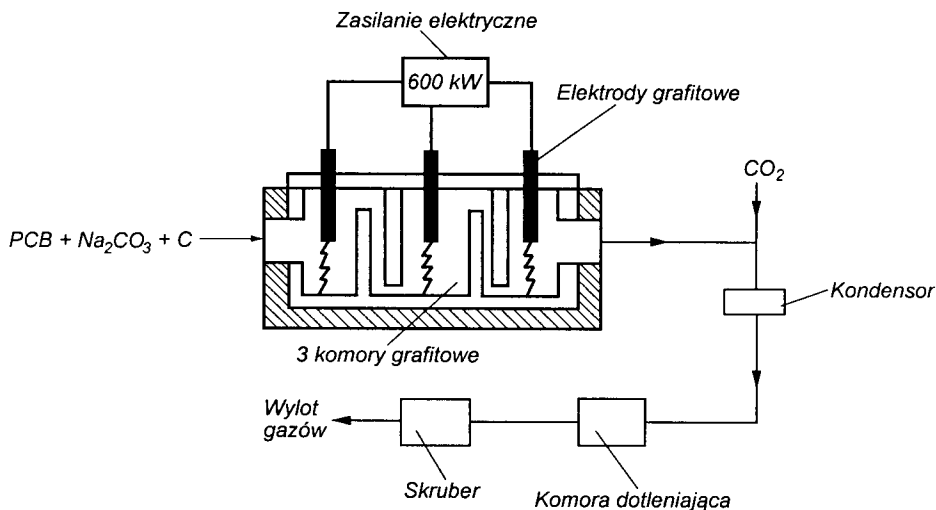
## 2. PRZEGLĄD INSTALACJI PLAZMOWYCH NA ŚWIECIE

W procesie destrukcji freonów pomocna może się okazać rozwijana intensywnie technologia plazmowa, która wykorzystywana jest także w innych dziedzinach przemysłu, takich jak hutnictwo, odlewnictwo czy też budowa maszyn. Autorzy w niniejszym opracowaniu pragną zwrócić jednakże uwagę na zastosowanie tej technologii w ochronie środowiska. W tym miejscu technologia ta służy głównie do rozkładania, a tym samym unieszkodliwiania odpadów szczególnie niebezpiecznych. W procesie destrukcji można wyróżnić dwa obszary zainteresowań [3]:

- przetwarzanie organicznych odpadów w ekologiczne paliwa gazowe,
- destrukcja wysokotoksycznych, trwałych chemicznie substancji: pestycydów, polichlorowanych dwufenyli, czy też trujących środków bojowych.

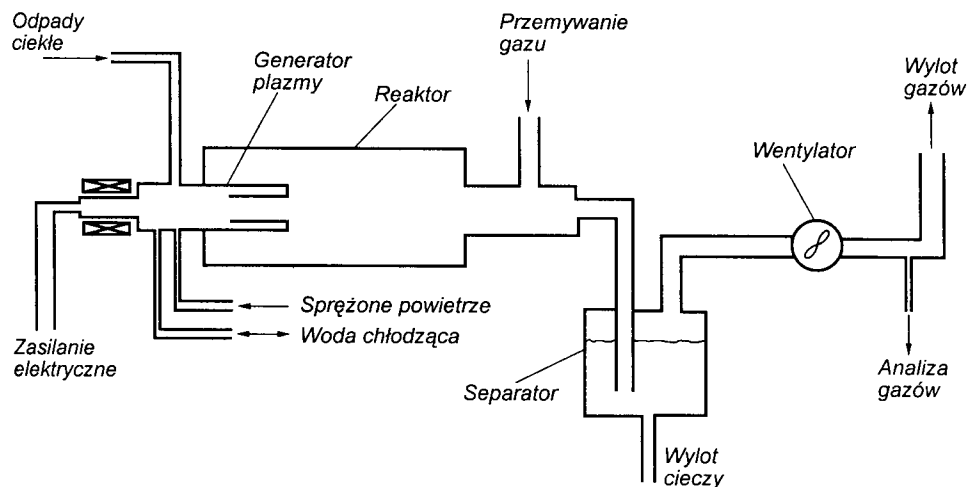
Wyżej wymieniona problematyka rozwijana jest w wielu instytucjach badawczych [4, 5]. Warto zatem dokonać przeglądu części urządzeń, które pracują w skali laboratoryjnej, półtechnicznej, a także przemysłowej.

Na uwagę zasługuje urządzenie do utylizacji beztlenowej odpadów chloroorganicznych PYRAL Process w Kanadzie (rys. 1), gdzie moc zainstalowana wynosi 600 kW, energia zużywana na rozkład 1 kg odpadów to 1,3 kWh. Podawana mieszanka polichlorowanych dwufenyli (PCB) i węglanu sodu z dodatkiem koksu zostaje stopiona i w wyniku reakcji redukcji sodem następuje destrukcja PCB. Dzieje się to w trzech komorach grafitowych, w atmosferze obojętnej wyładowania łukowego w argonie, przy temperaturze 1800 K. W kondensatorze, za komorą reakcyjną, odbierany jest chlor w postaci soli NaCl. Dzięki dobremu uszczelnieniu, czyli bez udziału tlenu z zewnątrz, nie powstają dioksyny ani furany.



Rys. 1. Schemat beztlenowej utylizacji plazmowej odpadów chloroorganicznych (PYRAL Process, Kanada – moc pieca 600 kW; 1,3 kWh/kg odpadów) [6]

Kolejnym przykładem (rys. 2) może być proces utylizacji plazmowej ciekłych odpadów organicznych, prowadzony w instalacji kanadyjskiej firmy Pyrdysis System Inc. Tutaj odpady ciekłe podawane są do obszaru reaktora z łukiem plazmowym. Powstałe w wyniku destrukcji produkty reakcji są następnie przemywane w celu ich gwałtownego schłodzenia, w wyniku czego nie dochodzi do rekombinacji związków szkodliwych. W separatorach oddzielane są kolejne frakcje produktów, a czynnik gazowy poddawany jest dalej analizie



Rys. 2. Schemat procesu utylizacji plazmowej ciekłych odpadów organicznych (Pyrdysis System Inc., Kanada – moc dostarczona 500 kW, 1 kWh/kg odpadów) [6]

chemicznej. Moc generatora plazmy to 500 kW, dzięki czemu reagenty w ciągu 1 s przebywania w reaktorze są poddawane pirolizie w temperaturze około 1500 K, przy zużyciu energii 1 kWh na 1 kg odpadów. 99% podawanych do rozkładu substancji PCB ulega destrukcji.

Na uwagę zasługuje także urządzenie PLASCON™, pracujące w stanie Victoria w Australii, służące do utylizacji związków zawierających chlor, fluor i brom. Do cech charakterystycznych aparatury można zaliczyć bardzo dużą sprawność procesu, bardzo małą emisyjność szkodliwych substancji, ponadto stany awaryjne (tj. gwałtowne zatrzymanie procesu, przegrzanie aparatury, uszkodzenia mechaniczne) nie wywołują skażeń środowiska. Stany rozruchowe urządzenia trwają do kilku minut oraz możliwe są duże wydajności, w zależności od rodzaju odpadów i potrzeb technologicznych (od 1 do 4 ton dziennie). Technicznie proces jest prowadzony przy małych wydatkach gazów plazmotwórczych i wykorzystuje się zjawisko pirolizy, a nie spalania. Produkty reakcji są neutralizowane w konwencjonalnych gazowych skrubkach. W wyniku reakcji rozkładu nie powstają żadne niepożądane pozostałości w stanie stałym.

### 3. ODPADY W POLSCE

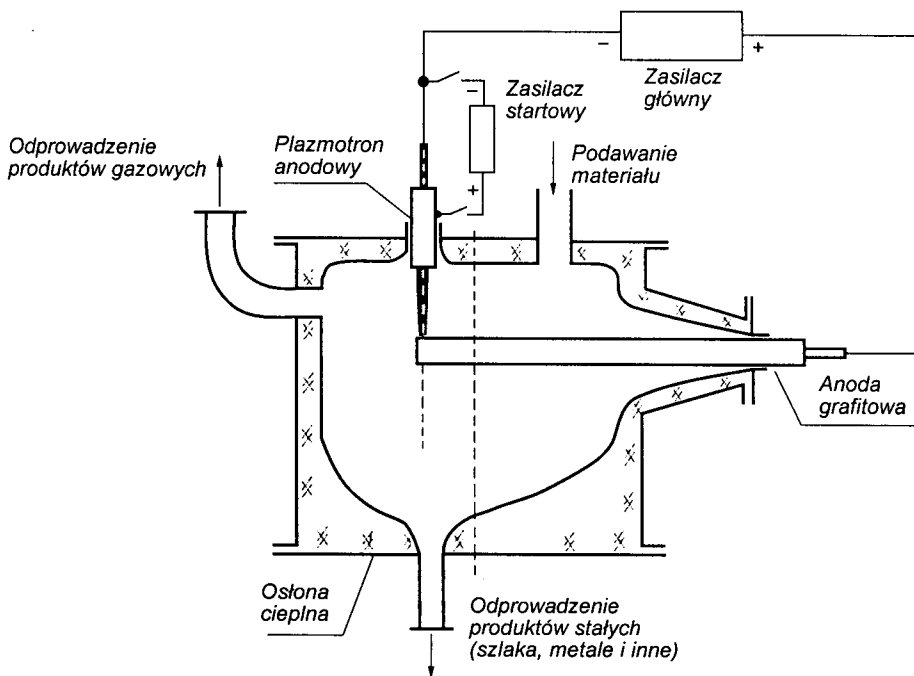
W Polsce w ostatnich latach narasta problem utylizacji odpadów. Przechowywane w mogielnikach przez długie lata pestycydy i inne chemikalia zaczynają przenikać do środowiska zewnętrznego, tworząc zagrożenie dla zdrowia i życia ludzi. Wymagane jest zatem opracowanie urządzeń konkurencyjnych w stosunku do technologii zachodnich. Potwierdzają to spostrzeżenia autora raportu [7], który zauważa brak wydzielonego autonomicznego systemu zbierania i unieszkodliwiania odpadów szczególnie toksycznych i innych odpadów niebezpiecznych, powstających w przemyśle, rolnictwie i innych działach gospodarki. Występują jednocześnie duże braki w organizacji systemu unieszkodliwiania odpadów zakaźnych i pooperacyjnych, powstających w obiektach służby zdrowia. Brak nadal informacji o miejscach i ilości składowanych odpadów niebezpiecznych na terenie kraju, a także jeszcze brak instrumentów skłaniających przedsiębiorstwa przemysłowe do korzystania z nowoczesnych systemów usuwania czy unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych.

### 4. URZĄDZENIA PLAZMOWE W ITC

W odpowiedzi na tę sytuację w Instytucie Techniki Ciepłej na Politechnice Warszawskiej autorzy mieli szczególną okazję najpierw zapoznać się, a później współuczestniczyć w pracach badawczych przy urządzeniach zaprojektowanych

przez prof. dr hab. Kazimierza Brodowicza i dr Michała Mikosia w ramach projektu KBN [8].

Na rysunku 3 przedstawiono pierwsze z badanych urządzeń, piec plazmowy o mocy zainstalowanej od 40 do 250 kW. Materiał poddany destrukcji jest dostarczany przez króciec wlotowy do komory pieca, gdzie na skutek jarzenia się łuku między elektrodą plazmotronu, a elektrodą grafitową panuje wysoka temperatura (ok. 1600°C). W takich warunkach (bez dostępu tlenu) prowadzony jest proces pirolizy. Mogą tu być destruowane materiały w stanie stałym (tworzywa sztuczne, odpady szpitalne, środki ochrony roślin), jak też w stanie ciekłym (przepracowane oleje transformatorowe, herbicydy itp.). W wyniku procesu następuje dysocjacja cząsteczek i powstają produkty reakcji: gaz palny zawierający niestety jeszcze szkodliwe produkty, takie jak chlor oraz inne, które po oczyszczeniu dają się wykorzystać jako czyste źródło energii. Pozostają zeszkłone pozostałości, które dzięki twardej niehigroskopijnej warstwie wierzchniej nie stwarzają zagrożenia dla środowiska, a nadają się jako surowiec do prac budowlanych.

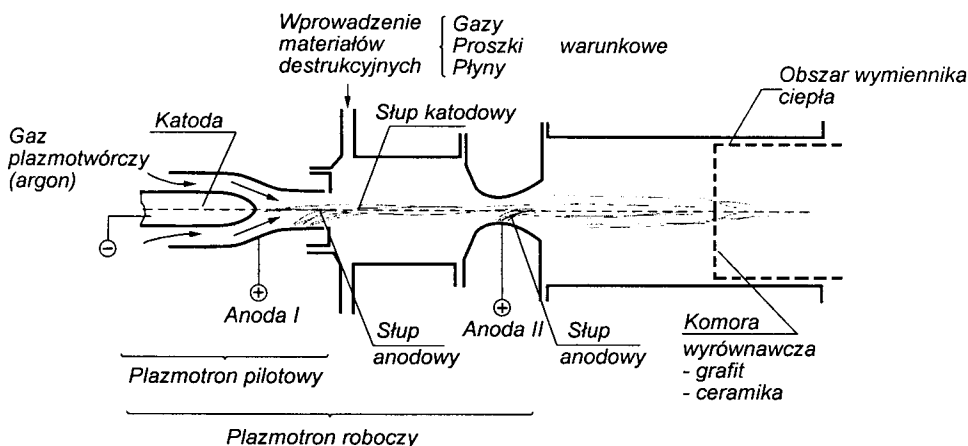


Rys. 3. Piec plazmowy do utylizacji odpadów w stanie stałym i ciekłym

W trakcie eksploatacji pieca należy zwrócić uwagę na zachowanie szczelności urządzenia oraz właściwą regulację długości łuku tak, aby mimo obecności produktów pirolizy nie nastąpiło jego przerwanie.

Zaletą stosowania aparatury jest małe zużycie gazów plazmotwórczych, a także dobre rozwinięcie obszaru wymiany ciepła. Do wad należy zaliczyć złożony układ zasilania (plazmotron zapłonowy i zasilanie zewnętrzne elektrody grafitowej) oraz poziom uzyskiwanych temperatur, który dla niektórych materiałów jest zbyt niski do rozkładu.

Drugim badanym urządzeniem, którego schemat ideowy przedstawiono na rysunku 4, jest reaktor rurowy (o mocy do 400 kW) złożony z kilku segmentów: plazmotronu zapłonowego, komory reakcyjnej pierwszego stopnia, odsuniętej anody dla powstającego łuku przerzuconego, wtórnej komory reakcyjnej (mieszania) oraz dochładzacza, tj. wysokoefektywnego wymiennika ciepła gaz-woda. Wymiennik ten pełni rolę zabezpieczenia przed rekombinacją związków poddawanych destrukcji. W trakcie pracy do komory reakcyjnej zostaje wprowadzony materiał, który ma zostać rozłożony na elementy prostsze. Mogą to być gazy, ciecze, a także ciała stałe (tylko w postaci drobno zmielonego proszku). Wobec wysokiej temperatury następuje dysocjacja związków toksycznych, a także częściowo jonizacja niektórych pierwiastków powstających w trakcie procesu. W przypadku nieprzereagowania substratów w komorze następuje to przy przejściu przez wąską średnicę odsuniętej anody. Produkty reakcji w komorze mieszania ulegają wstępnemu ochłodzeniu. Następnie przedostają się do obszaru wymiennika Fielda, gdzie następuje ich szybkie schłodzenie. W takich warunkach nie następuje rekombinacja, czyli reakcja powstawania na nowo związków poddawanych destrukcji.



Rys. 4. Schemat ideowy reaktora plazmowego poziomego o działaniu ciągłym

Prowadzenie procesu w reaktorze poziomym nie jest łatwe ze względu na osadzanie się na aparaturze sadzy pochodzącej z cząsteczek np. freonu. Węgiel jest doskonałym przewodnikiem, co sprzyja „przeskakiwaniu” łuku na ściankę urządzenia, co obserwuje się w praktyce [9]. Powoduje to przebicie i niszczenie



aparatury. Istotne jest także zachowanie właściwej szczelności w celu uniknięcia powstawania dioksyn i furanów (jak to się dzieje w przypadku konwencjonalnych spalarni [10]) bardzo niebezpiecznych dla życia biologicznego.

Wyżej przedstawione urządzenia mają następujące cechy pozytywne:

- umożliwiają rozkład substancji w każdym stanie skupienia,
- posiadają wysoką sprawność procesu, dzięki dużej gęstości energii przypadającej na jednostkę objętości,
- zapewniają wysoką temperaturę procesu (piec – średnio 1600 K, reaktor poziomy – w głównej komorze średnio ok. 4000 K),
- wykorzystują zjawiska pirolizy i wityfikacji, a nie spalania.

Do wad należy zaliczyć:

- skomplikowany obwód zasilania,
- duże wymagania materiałowe ze względu na agresywność substratów i produktów rozkładu (np. chlor),
- koszt eksploatacji związany z cenami energii elektrycznej,
- potrzeba wysoko wykwalifikowanej kadry obsługującej stanowiska plazmowe.

## 5. PODSUMOWANIE

W tekście przedstawiono klasyfikację niebezpiecznych odpadów, uwzględniono w tym szczególne miejsce, jakie zajmują w niej związki zawierające chlor, brom i fluor. Dokonany został przegląd instalacji zarówno tych, w fazie badań, jak też tych już pracujących na skalę przemysłową. Uzasadniona została także potrzeba rozwijania technologii plazmowej w Polsce, szczególnie w zakresie ochrony środowiska. Pokazane zostały przykłady rozwiązań takich urządzeń istniejących w Instytucie Techniki Ciepłej. Ukazano wady i zalety podejmowanych prób, ze świadomością potrzeby dalszego unowocześniania posiadanych rozwiązań.

Należy podkreślić, że wobec rozwoju nowych rozwiązań w energetyce i trendów kładących nacisk na ochronę środowiska, kierunek badań wydaje się być bardzo obiecujący i nadal aktualny.

## Bibliografia

- [1] Baran S., Turski R.: Wybrane zagadnienia z utylizacji i unieszkodliwiania odpadów. WAR, Lublin 1995.
- [2] Clodic D., Sauer F.: Vademecum odzysku czynników chłodniczych. IPPU MASTA, Gdańsk 1999.

- [3] Kamińska-Benmechrene A.: Wytwarzanie i modelowanie plazmy w plazmotronach łukowych. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1998.
- [4] Camacho S.L., Dembovsky V., Gonzales V. and others: Arc plasma processes. A Maturing Technology in Industry. UIE Arc Plasma Review, 1988, p. 8.
- [5] Donaldson A.D., Apa R.P., Eddy T.L., Flinn J.E.: A review of plasma destruction of hazardous mixed waste. Heat Tran. in Therm. Plasma Process., ASME, 1991, HTD-Vol. 161.
- [6] Huczko A.: Chemia plazmy a ochrona środowiska. Wiad. Chem., 1994, 48, 7–8.
- [7] Kozłowski S.: Ekologiczne problemy przyszłości świata i Polski. Komitet Prognoz „Polska w XXI wieku”, Warszawa 1998.
- [8] Brodowicz K.: Opracowanie technologii unieszkodliwiania stałych odpadów przemysłowych plazmą niskotemperaturową. Sprawozdanie z projektu KBN nr 4 S401 015 04, ITC PW Warszawa 1998.
- [9] Mikoś M.: inform. ustne.
- [10] Zimmermann R., Heger H.J., Kettrup A., Nikolai U.: Direct observation of the formation of aromatic pollutants in waste incineration flue gases by on-line REMPI-TOFMS laser mass spectrometry. J. Anal. Chem., 2000, Vol. 366, Springer-Verlag, p. 368–374.

## **SOME PROBLEMS IN LOW-TEMPERATURE PLASMA DESTRUCTION OF WASTE**

### **Summary**

The rapidly increasing contamination of the natural environment is caused by human industrial activity. That is why technologies connected with the utilization and destruction of hazardous waste are being developed now. In this paper a review of hazardous waste is presented. Problems with freons and their influence on atmosphere are taken into consideration. Some low-temperature plasma installations for waste destruction are described. Then, special laboratory stands, which were built and examined in the Institute of Heat Engineering at Warsaw University of Technology, are presented. A construction and an operation are discussed; including the results of destruction processes carried out during the experiments. Finally the above issues are summarised. The need for plasma technology development in environmental protection is also underlined.