

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

VITRIFIKÁCIA POPOLČEKA ZO SPAĽOVANIA KOMUNÁLNEHO ODPADU V PLAZMOVOM REAKTORE

MARIÁN LÁZÁR, MARTA LENGYELOVÁ
a IVAN IMRIŠ

*Katedra energetickej techniky, Strojnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice
marian.lazar@tuke.sk*

Došlo 20.12.12, prepracované 23.5.13, prijaté 24.6.13.

Kľúčové slová: spaľovanie, odpady, popolček, vitrifikácia, plazma

1. Úvod

Pri likvidácii komunálneho odpadu spaľovaním sa okrem objemovej redukcie odpadu a efektívneho využitia jeho energetického obsahu získavajú aj nežiaduce tuhé produkty vo forme škvary a popolčeka. Zatiaľ čo škvara s nízkou koncentráciou nežiaducich prímies sa môže použiť na zásypy skládok, popolček, veľmi jemný odpad vznikajúci v objeme cca 2 % z pôvodného objemu odpadu, má výrazné toxické vlastnosti. Obsahuje vysokú koncentráciu nežiaducich kovov, medzi ktoré hlavne Hg, Cd, Pb, Zn, As, Sb, Sn, Cu, Ni, Cr, V a Ba a ich rozpustné soli, ďalej perzistentné organické látky, dioxíny a furány^{1,2}. Z uvedeného dôvodu je popolček zaradený do kategórie nebezpečného odpadu a ako taký sa musí pred uložením na skládku s riadeným režimom solidifikovať napr. fixáciou škodlivín do silikátovej matrice cementačnou metódou^{3,4}. Aj napriek týmto opatreniam je však, pri súčasnej metóde solidifikácie cementačnou metódou, koncentrácia nebezpečných látok v okolí takýchto skládok vysoká, a tak takéto skládky ohrozujú životné prostredie.

Z uvedeného vyplýva, že vzhľadom na náročnosť solidifikácie popolčeka a jeho následné uskladnenie na skládke s riadeným režimom a s tým spojené environmentálne problémy, je potrebné hľadať nové spôsoby jeho likvidácie alebo využitia.

Jeden zo spôsobov likvidácie popolčeka je jeho vitrifikácia v plazmovom reaktore⁵. Pri vitrifikácii sa popolček v plazmovom reaktore tavia spolu s tavidlami pri vysokej teplote tak, aby vznikla oxidická sklovitá trosková tavenina, ktorá sa následne granuluje alebo odleje do kokíl. Sklovitá štruktúra vitrifikovanej trosky zabezpečuje viazanie

časti ťažkých kovov a ich zlúčenín v extrémne stabilnej sklenej matici^{7,8}. Takáto troska sa dá následne využiť napr. v stavebníctve. Časť oxidov kovov s vysokým bodom varu, ako napr. Fe, Cu, Ag a pod., sa pri plazmovom tavení môže vyredukovať do samostatnej kovovej fázy, ktorá sa usadí na dne reaktora, zatiaľ čo časť oxidov kovov s nízkym bodom varu, ako napr. Hg, Cd, Zn a Pb, sa vyredukujú a odparia do syntézneho plynu, ktorý vzniká termickou disociáciou nebezpečných organických zlúčenín pochádzajúcich z procesu spaľovania komunálneho odpadu^{9–11}. Získaná kovová zliatina ako aj zachytené úlety s vysokým obsahom kovov sa dajú využiť ako druhotná surovina v metalurgickom priemysle. Vyčistený syntézny plyn sa dá využiť na výrobu tepla a elektrickej energie v kogeneračných jednotkách¹².

Predmetom príspevku je popis experimentu vitrifikácie popolčeka, vznikajúceho pri spaľovaní komunálneho odpadu, v plazmovom reaktore tak, aby sa získal inertný predajný produkt, ktorý by sa dal využiť v stavebníctve bez toho, aby ohrozoval životné prostredie. Týmto spôsobom sa vyriešia nielen ekologické problémy so skládkovaním popolčeka, ale popolček sa využije aj ako stavebný materiál. To znamená, že spaľovanie odpadov by sa stalo bezodpadovou technológiou.

2. Materiál a technológia plazmového tavenia

Popolček vygenerovaný v spaľovni komunálneho odpadu a zachytený v odlučovačoch tuhých znečisťujúcich látok je veľmi jemnozrnný materiál. Zrornosť častíc popolčeka zachytávaného v cyklónových odlučovačoch, o ktorom je pojednané v predloženej príspevku, je v rozmedzí od 0,7 do 120 μm . Nameraný špecifický povrch častíc bol rádovo 0,78 m^2g^{-1} . Chemické zloženie majoritných a minoritných zložiek spolu s elementárnou analýzou CHNS v popolčeku zachytenom v cyklónových odlučovačoch v spaľovni komunálneho odpadu je sumárne uvedené v tab. I. a II.

Tavenie vzorky popolčeka sa realizovalo v silne redukčných podmienkach v 30 kVA plazmovom reaktore. Schéma 3D-CAD modelu zariadenia na plazmové tavenie, v ktorom sa používa plazmový horák s dutou grafitovou elektródou so závislým elektrickým oblúkom, sú uvedené na obr. 1.

Zariadenie na plazmové tavenie, zobrazené na obr. 1, sa skladá z troch hlavných častí:

1. Zo zásobníka a skrutkového dávkovacieho zariadenia, pomocou ktorého sa vsádzka do plazmového reaktora dávkuje požadovanou rýchlosťou.
2. Z plazmového reaktora so závislým elektrickým oblúkom generovaným medzi katódou, ktorú tvorí dutá grafitová elektróda, cez ktorú sa do elektrického oblúka privádza plazmotvorný plyn dusík a anódu, ktorú

Tabuľka I

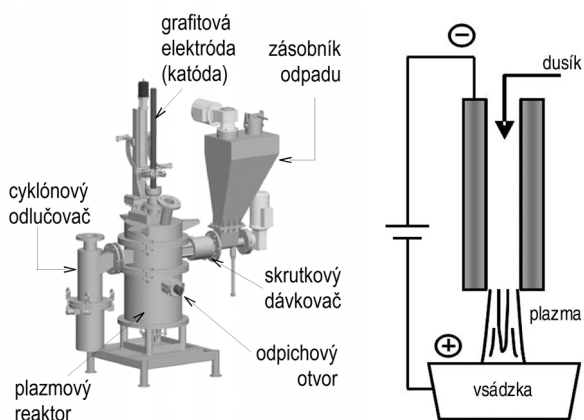
Chemické zloženie majoritných zložiek a elementárnej analýzy CHNS popolčeka zachyteného v cyklónových odlučovačoch

Zložka	Chemické zloženie [hm. %]
SiO ₂	19,40
Al ₂ O ₃	10,70
Fe ₂ O ₃	2,49
CaO	37,40
MgO	2,96
TiO ₂	2,11
MnO	0,20
K ₂ O	2,17
Na ₂ O	2,21
P ₂ O ₅	1,44
C	1,70
H	0,42
O	0,03
N	0,01
S	2,55
Cl	3,76
Strata žiháním	10,30

Tabuľka II

Obsah kovov v popolčeku zachytenom v cyklónových odlučovačoch stanovený röntgenfluorescenčnou spektrálnou analýzou

Prvok	Chemické zloženie [mg kg ⁻¹]
V	89
Cr	350
Ni	65
Cu	250
Zn	5758
As	35
Br	184
Rb	36
Sr	520
Y	15
Zr	183
Nb	17
Mo	28
Ag	5
Cd	15
Sn	419
Sb	259
Ba	3003
Hg	<2
Pb	513



Obr. 1. Schéma 3D-CAD modelu zariadenia na plazmové tavenie

tvorí grafitový téglik, umiestnený na dne plazmového reaktora. Samotný reaktor pozostáva z oceľového plášt'a vydusaného žiaruvzdornou hlinitanovou výmurovkou. Odpichový otvor na odpich trosky, ale aj kovu je umiestnený v grafitovom tégliku blízko jeho dna. Plazmový reaktor je napájaný cez trojitý trojfázový transformátor s výkonom 40 kW zapojeným do trojuholníka s AC-DC tyristorom kontrolovaným usmerňovačom tak, aby sa dal výkon plazmového

reaktora plynulo regulovať riadiacim počítačom. Podrobný popis konštrukcie a práce plazmového reaktora je uvedený v literatúre^{13,14}.

- Z cyklónového odlučovača, v ktorom sa zachytávajú úlety priamo z horúceho syntézneho plynu privádzaného z plazmového reaktora.

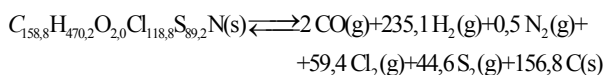
3. Termodynamický rozbor

Komunálny odpad sa v spaľovniach spaľuje v rozmedzí teplôt od 850 do 1 000 °C pri súčiniteli prebytku vzduchu $\lambda=1,4$ (λ – dostupný kyslík/kyslík potrebný k dokonalému spáleniu odpadu). To znamená, že spaľovanie odpadu prebieha v silne oxidačnej atmosfére^{15,16}. Na základe tohoto konštatovania a na základe výsledkov chemických analýz uvedených v tab. I a II je možné predpokladať, že majoritnou zložkou popolčeka je popolovina, ktorú reprezentujú hlavne oxidy kovov, ale môžu sa v ňom nachádzať aj chloridy a sírany kovov². Minoritnou zložkou je horľavina, ktorú tvoria hlavne úlety nespálených organických zložiek odpadu.

Z elementárnej analýzy a analýzy chlóru, uvedenej v tab. I, bol podľa metodiky uvedenej v literatúre^{15,17} vypočítaný vzorec tejto horľaviny $C_{158,8}H_{470,2}O_{2,0}Cl_{118,8}S_{89,2}N$,

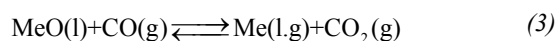
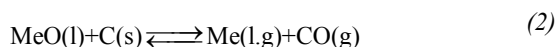
ktorá sa pri tavení popolčeka v plazmovom reaktore bude pri vysokej teplote, v silne redukčnej atmosfére, termicky rozkladať na syntézny plyn a uhlík podľa chemickej reakcie:

(1)

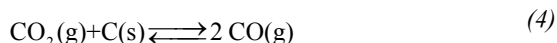


Tento vysokohorľavý syntézny plyn s vysokým obsahom vodíka a oxidu uhoľnatého, s obsahom síry a chlóru, bez dioxínov, furánov a NO_x , ktorý sa svojím zložením podobá reformovanému plynu, je možné po vyčistení od nežiaducich prímiesí využiť ako palivo v kogeneračných jednotkách na výrobu elektrickej energie a tepla^{12,18,19}, zatiaľ čo uhlík sa pri plazmovom tavení využije ako redukčné činidlo.

V plazmovom reaktore sa popolček tavia v silne redukčnej atmosfére pri vysokej teplote a tak stabilitu oxidov kovov nachádzajúcich sa v popolčeku môžeme posúdiť na základe závislosti zmien štandardných Gibbsových voľných energií od teploty pre tvorbu oxidov kovov^{20,21}. Oxidy kovov nachádzajúce sa v popolčeku, môžeme rozdeliť na stabilné – troskotvorné oxidy, medzi ktoré patrí hlavne SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , a menej stabilné oxidy, ktoré sa pri daných podmienkach ľahko vyredukujú na kov priamo alebo nepriamo podľa obecných chemických reakcií:

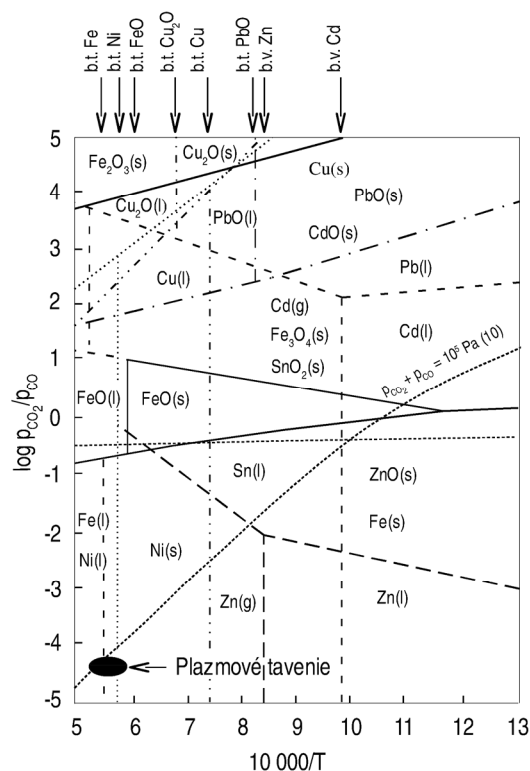


Pričom medzi oxidom uhoľnatým a uhličitým prebieha Bell-Boudouardova reakcia:



Medzi ľahko redukovateľné oxidy patria hlavne Cu_2O , Fe_2O_3 , NiO , SnO_2 , CdO , ZnO , PbO , pre ktoré bol zo závislosti zmien štandardných Gibbsových voľných energií od teploty^{20,21} vypočítaný a zostrojený diagram oblasti stability fáz pre sústavu Cu-Fe-Ni-Sn-Cd-Zn-Pb-O-C, ktorý je zobrazený na obr. 2. Z diagramu na obrázku vyplýva, že ak teplota tavenia popolčeka v plazmovom reaktore dosiahne hodnotu 1400 °C a redukčné pomery v reaktore definuje Bell-Boudouardova reakcia (čiarkovaná čiara v diagrame), potom sa v diagrame nachádzame v oblasti, v ktorej sa všetky uvažované kovy – Cu, Fe, Ni, Sn, Cd, Zn a Pb nachádzajú v kovovej forme. Teda všetky oxidy kovov sa počas tavenia vyredukujú na kov. Vyredukované kovy môžeme rozdeliť do dvoch hlavných skupín:

1. kovy s vysokým bodom varu a nízkym tlakom kovových pár, medzi ktoré patria hlavne Fe, Cu, Sn a Ni,

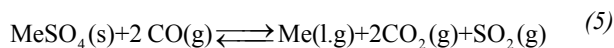


Obr. 2. Oblasti stability fáz v sústave Cu-Fe-Ni-Sn-Cd-Zn-Pb-C-O; - · - · - Cu-O, — Fe-O, ···· Ni-O, ····· Sn-O, — — — Cd-O, --- Zn-O, - - - - Pb-O

2. kovy s nízkym bodom varu a vysokým tlakom pár, medzi ktoré patria hlavne Hg, Cd, Zn a Pb.

Kovy prvej skupiny vytvoria v plazmovom reaktore kovovú zliatinu, ktorá sa ako samostatná fáza skoncentruje na dne plazmového rektora, zatiaľ čo kovy druhej skupiny sa odparia do syntézneho plynu, z ktorého sa vyvrážajú a zachytia ako úlet v čistiacom zariadení plynu.

Vzhľadom na prítomnosť chlóru a síry v popolčeku (tab. I) je možné usudzovať aj o prítomnosti chloridov a síranov. Chloridy kovov majú vysokú tenziu pár^{2,20}, a tak sa dá predpokladať, že všetky sa odparia do syntézneho plynu a následne sa zachytia v čistiacom zariadení plynu. Sírany sa v redukčnej atmosfére pri vysokej teplote s vysokou pravdepodobnosťou termicky rozložia a vyredukujú podľa obecnej reakcie:



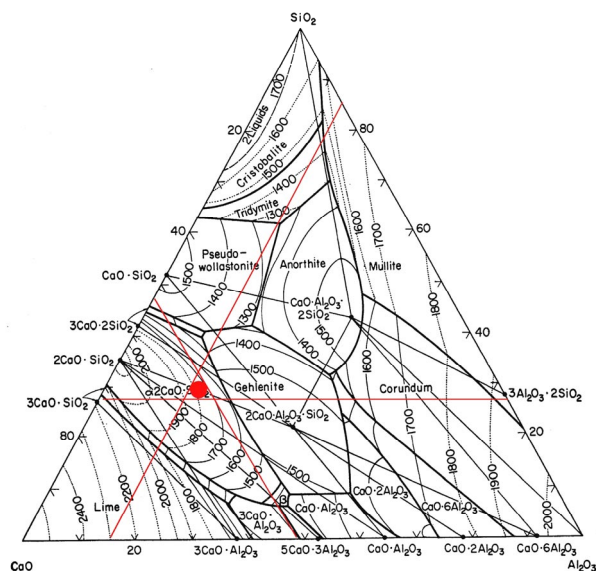
Kovová zliatina a zachytené úlety s vysokým obsahom neželezných kovov sa budú dať využiť ako druhotná surovina pri výrobe kovov v metalurgickom priemysle.

Medzi dominantné zlúčeniny v popolčeku patria troskotvorné oxidy (tab. I). Sem patria hlavne: CaO (37,4 hm.%), SiO_2 (19,4 hm.%) a Al_2O_3 (10,7 hm.%). Ak tieto

obsahy prepočítame na 100 % a vynesieme do ternárneho fázového diagramu sústavy $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ (cit.²²), ktorý je zobrazený na obr. 3, dostaneme, že teplota tavenia takejto trosky je okolo 1800 °C. Takáto vysoká teplota tavenia trosky je energeticky náročná, a preto je potrebné teplotu tavenia trosky vznikajúcej pri tavení popolčeka znížiť na prijateľnú hranicu pomocou tavidiel tak, aby sa táto pohybovala okolo 1400 °C. Vzhľadom na vysoký obsah zásaditého oxidu vápenatého v popolčeku, najvhodnejším tavidlom na zníženie teploty topenia trosky je kyslé tavidlo. Preto sa pri tavení popolčeka ako tavidlo použil jemný kremičitý piesok (96 % SiO_2) v pomere popolček:tavidlo 5:1. Po prídavku tavidla k popolčeku sa teoretické zloženie vytavenej trosky zmenilo na 43,2 hm.% CaO , 44,5 hm.% SiO_2 a 12,3 hm.% Al_2O_3 . Ak toto zloženie vynesieme do ternárneho diagramu na obr. 4, dostaneme predpokladanú teplotu tavenia trosky približne 1370 °C. Táto teplota je pre tavenie popolčeka akceptovateľná nielen z pohľadu tavenia trosky, ale aj z pohľadu priebehu rozkladu organických zlúčenín podľa chemickej reakcie (I).

4. Tavenie popolčeka v plazmovom reaktore

Vsádzka zložená z 83,3 % popolčeka a z 16,7 % kremičitého piesku sa tavila v 30 kVA plazmovom reaktore pri teplote 1409 °C v redukčnej atmosfére. Dávkovanie vsádzky sa uskutočnilo v 28-sekundových intervaloch, s dĺžkou doby dávkovania 2 sekundy, čím sa zabezpečilo kontinuálne a okamžité tavenie vsádzky. Pre vytvorenie plazmy sa ako plazmotvorný plyn používal dusík, ktorý sa



Obr. 3. Ternárny fázový diagram $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$. Bod tavenia popolčeka

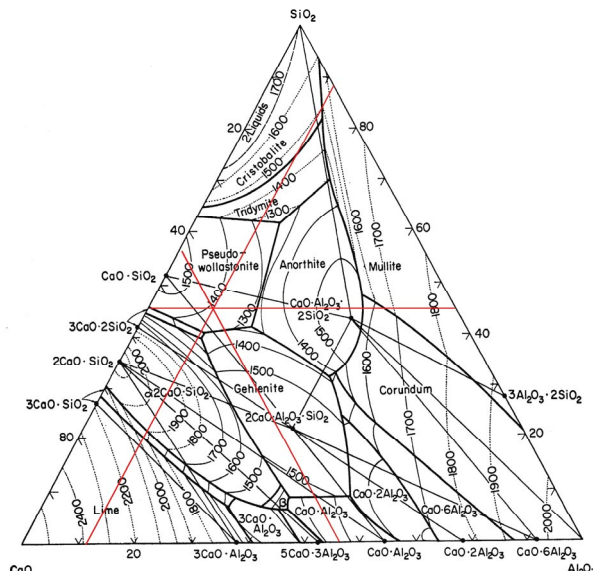
Tabuľka III
Prevádzkové parametre tavenia popolčeka z cyklónového odlučovača

Prevádzkové parametre	Hodnoty
Priemerná teplota, °C	1 409
Celková doba vsádzania, min	11
Vsadené množstvo, kg	12
Rýchlosť vsádzania, kg min ⁻¹	1,12
Prietok dusíka, Nm ³ h ⁻¹	0,288
Celková spotreba energie, kWh	7,7
Špecifická spotreba energie vzťahovaná na kg vsádzky, kWh kg ⁻¹	0,642
Produkcia syntézneho plynu vzťahovaná na kg vsádzky, Nm ³ kg ⁻¹	0,018 ^a

^a Produkcia syntézneho plynu stanovená na základe bilancie dusíka

do elektrického oblúka (82 V, 480 A) privádzal cez dutú grafitovú elektródu – katódu o prietoku 0,288 Nm³ h⁻¹. Základné parametre popisujúce priebeh tavenia popolčeka s tavidlom a vypočítané hodnoty špecifickej spotreby energie a množstvo vyprodukovaného syntézneho plynu vzťahovaného na 1 kg vsádzky sú sumárne uvedené v tab. III.

Počas tavenia vsádzky sa odobrali 3 vzorky syntézneho plynu, ktoré sa následne analyzovali plynovým chromatografom. Výsledky analýz zloženia syntézneho plynu, ktorý obsahoval aj plazmotvorný plyn – dusík, sú uvedené



Obr. 4. Ternárny fázový diagram $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$. Bod tavenia popolčeka s tavidlom

Tabuľka IV
Zloženie syntézneho plynu

Zložka	Zloženie syntézneho plynu [obj.%]		
	vzorka 1	vzorka 2	vzorka 3
Metán	0,059	0,061	0,063
Vodík	25,00	23,30	21,60
Kyslík	0,140	0,150	0,160
Dusík	23,480	23,30	23,160
Oxid uhličitý	13,90	15,00	16,00
Oxid uhoľnatý	37,40	38,20	39,00
Etén	0,0039	0,0037	0,0035
Etán	0,0004	0,0004	0,0004
Etín	0,0011	0,0012	0,0013
Suma C ₃ uhľovodíkov	0,0009	0,0009	0,0009
Suma C ₄ uhľovodíkov	0,0020	0,0020	0,0020
Suma C ₅₋₈ uhľovodíkov	0,0100	0,0100	0,0100
Výhrevnosť, MJ m ⁻³	7,46	7,38	7,29

Tabuľka V
Chemické zloženie matricových zložiek vitrifikovanej trosky

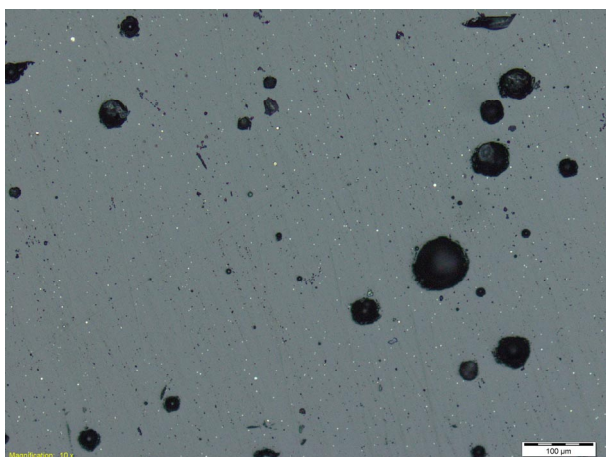
Chemické zloženie	Popis vzorky	
	teoretické zloženie vitrifikovanej trosky [hm.%]	reálne zloženie vitrifikovanej trosky [hm.%]
Fe/FeO	--	3,45/4,44
SiO ₂	44,52	41,18
CaO	43,14	37,26
Al ₂ O ₃	12,34	12,89
MgO	--	2,98

v tab. IV. Stanovenie obsahu ťažkých kovov a halogénových prvkov obsiahnutých v syntéznom plyne nebolo realizované.

Po pretavení 12 kg vsádzky zloženej zo zmesi popoľčka a kremičitého piesku sa do liatinovej kokily odpichla časť vytavenej trosky o približnom množstve 4,7 kg, ktorá sa v nej nechala na vzduchu voľne ochladiť. Z vychladnutej trosky sa odobrali vzorky na chemickú, röntgenfluorescenčnú spektrometrickú, metalografickú a RTG analýzu. Výsledky chemických analýz základných matricových zložiek v troske sú uvedené v tab. V, spolu s teoreticky predpokladaným chemickým zložením vitrifikovanej trosky. V tab. VI sú uvedené výsledky analýz kovov v troske urobené röntgenfluorescenčnou spektrometrickou analýzou. Výsledky metalografického pozorovania nábrusov odobratých vzoriek trosky na metalografickom optickom mikroskope typu (Olympus BX51) v odrazenom svetle reprezentuje mikrofotografia na obr. 5,

Tabuľka VI
Výsledky röntgenfluorescenčnej spektrálnej analýzy vitrifikovanej trosky

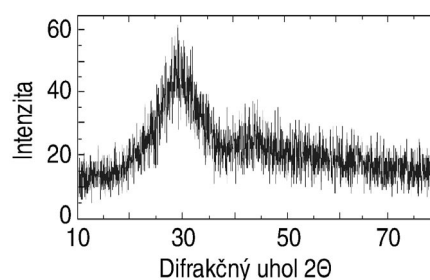
Meraná veličina	Hodnota [mg kg ⁻¹]
Cl	0,46
V	97
Cr	408
Ni	9
Cu	943
Zn	105
As	<2
Br	14
Rb	3
Sr	480
Y	19
Zr	245
Nb	37
Mo	<3
Ag	2
Cd	<2
Sn	42
Sb	5
Ba	2626
Hg	<2
Pb	7



Obr. 5. Mikrofotografia nábrusu vzorky vitrifikovanej trosky

na ktorej vidno, že sa jedná o amorfnú, silikátovú, sklovitú, nekryštalickú maticu s drobnými inklúziami kovu a niekoľkými pórami, ktoré z veľkou pravdepodobnosťou vznikli pri uvoľňovaní plynov z taveniny pri jej tuhnutí. Amorfnú štruktúru vitrifikovanej trosky potvrdila aj RTG analýza trosky, ktorej záznam je na obr. 6.

Ďalej sa odobrali vzorky na analýzu vyluhovateľnosti



Obr. 6. Záznam RTG analýzy vitrifikovanej trosky

vo vodnom roztoku, ktoré sa robili podľa vyhlášky MŽP SR č. 263/2010 Z. z. (cit.²³). Výsledky týchto analýz sú uvedené v tab. VII.

Bod tavenia vitrifikovanej trosky bol stanovený na vysokoteplotnom mikroskope Leitz-Wetzlar²⁴ podľa STN ISO 540. Meranie sa robilo na vylisovanom valčeku z vitrifikovanej trosky rozomletej na zrnitosť < 63 μm na vzduchu pri rýchlosti ohrevu vzorky 10 °C min⁻¹. Bod tavenia trosky sa nachádzal v intervale teplôt 1270–1295 °C (DT = 1270 °C, ST = 1280 °C, HT = 1285 °C, FT = 1295 °C). Merná hmotnosť vitrifikovanej trosky 1537,3 kg m⁻³ bola stanovená pomocou piktometra.

Tabuľka VII

Výsledky lúhovacej skúšky a normy pre skládkovanie odpadov

Meraná veličina	Koncentrácia vo výluhu z vitrifikovanej trosky	Trieda skládky odpadov		
		SKIO	SKNNO	SKNO
		Trieda vyluhovateľnosti		
		I.	II.	III.
pH [–]	6,53	6–12	5,5–13	4–13,5
As, mg l ⁻¹	<0,001	0,05	0,2	2,5
Ba, mg l ⁻¹	0,018	2	10	30
Cd, mg l ⁻¹	<0,0003	0,004	0,1	0,5
Cr, mg l ⁻¹	0,003	0,05	1	7
Cu, mg l ⁻¹	0,019	0,2	5	10
Hg, mg l ⁻¹	<0,0001	0,001	0,02	0,2
Mo, mg l ⁻¹	<0,004	0,05	1	3
Ni, mg l ⁻¹	<0,002	0,04	1	4
Pb, mg l ⁻¹	<0,005	0,05	1	5
Sb, mg l ⁻¹	<0,001	0,006	0,07	0,5
Se, mg l ⁻¹	<0,001	0,01	0,05	0,7
Zn, mg l ⁻¹	0,012	0,4	5	20
Chloridy, mg l ⁻¹	<1	80 ^{b)}	1 500	2 500
Fluoridy, mg l ⁻¹	<0,1	1	15	50
Sírany, mg l ⁻¹	<2	100 ^{b)c)}	2000	5000
Fenolový index, mg l ⁻¹	<0,03	0,1	50	100
CRL, mg l ⁻¹	34	400	6 000	10 000

Pri tak malom presadení sa úlety v cyklónovom odlučovači prakticky nenachádzali a preto neboli ani analyzované. Pre získanie dostatočného množstva vzorky úletov na analýzu by bolo potrebné pretaviť väčšie množstva popolčeka, ako dovoľovali tieto skúšky.

5. Diskusia

Tavením popolčeka vznikajúceho pri spaľovaní komunálneho odpadu a následne zachyteného v cyklónových odlučovačoch, ktorého zloženie je sumárne uvedené v tab. I a II, ktoré sa robilo za prídavku kremičitého piesku ako tavidla, v 30 kVA plazmovom reaktore pri teplote 1409 °C sa získala vitrifikovaná troska a syntézny plyn.

Predpokladaná teplota tavenia vitrifikovanej trosky, určená z obsahu hlavných troskotvorných oxidov SiO₂, Al₂O₃ a CaO vo vsádzke a ternárneho fázového diagramu SiO₂ - Al₂O₃ - CaO (obr. 4), bola 1370 °C, zatiaľ čo nameňovaná teplota tavenia vitrifikovanej trosky bola 1295 °C. Tento rozdiel medzi teoretickou a reálnou teplotou tavenia vitrifikovanej trosky bol spôsobený prítomnosťou aj iných troskotvorných oxidov v troske, ako sú MgO, FeO a iné, ktoré sa pri teoretickom určovaní bodu tavenia trosky nebrali do úvahy. Nižší bod topenia trosky mal za následok, že pri teplote 1409 °C, pri ktorej sa popolček taval, bola troska nielen v tekutom stave, ale mala aj nízku viskozitu a tak pri jej odpichu z plazmového reaktora vytekala bez problémov. Merná hmotnosť stuhnutej vitrifikovanej trosky, stanovená Archimédovou metódou, bola 1537,3 kg m⁻³.

Medzi dôležité charakteristické ukazovatele vitrifikácie popolčeka patrí aj jeho hmotnostný úbytok a objemová redukcia počas jeho transformácie na vitrifikovanú trosku, ktorých hodnoty boli vypočítané z materiálovej bilancie a z objemových hmotností vsádzky a trosky.

Hmotnostný úbytok vytavenej vitrifikovanej trosky bol stanovený zo vzťahu:

$$\text{hmotnostný úbytok (hm. \%)} = \frac{m_{\text{vsad}} - m_{\text{tros}}}{m_{\text{vsad}}} \cdot 100 \quad (5)$$

kde m_{vsad} je hmotnosť vsádzky pred procesom vitrifikácie a m_{tros} hmotnosť odpichnutej trosky po procese vitrifikácie²⁴.

Objemová redukcia dosiahnutá vitrifikáciou bola vypočítaná zo vzťahu:

$$\text{objemová redukcia (\%)} = \frac{m_{\text{vsad}} \cdot \rho_{\text{tros}} - m_{\text{tros}} \cdot \rho_{\text{vsad}}}{m_{\text{vsad}} \cdot \rho_{\text{tros}}} \cdot 100 \quad (6)$$

kde ρ_{vsad} je syprná hmotnosť vsádzky pred experimentom a ρ_{tros} merná hmotnosť odpichnutej trosky²⁴.

Hmotnostná redukcia popolčeka vplyvom prídavku kremičitého piesku ako tavidla je relatívne nízka a predstavuje len 22 hm.%. Naproti tomu hodnota objemovej redukcie je relatívne vysoká 58 %.

Z porovnania analýz röntgenfluorescenčnej spektrometrie popolčeka a vitrifikovanej trosky uvedených v tab. I, II a VI môžeme posúdiť chovanie sa jednotlivých kovov počas tavenia popolčeka v plazmovom reaktore pri teplote 1409 °C.

Počas tavenia sa kovy s nízkym bodom topenia, medzi ktoré patria hlavne Hg, Cd, Zn a Pb, v súlade s termodynamickými výpočtami odparia. Do syntézneho plynu sa odparia aj alkalické kovy Na a K, ktorých oxidy sa v silne redukčnej atmosfére pri vysokej teplote počas tavenia popolčeka vyredukovujú. Odparené kovy sa zo syntézneho plynu získajú vo forme oxidických úletov pri jeho čistení, ktoré sa v rámci tohto experimentu nerobilo. Vzhľadom na malé presadenie popolčeka počas experimentálnych skúšok a nízku koncentráciu týchto kovov vo vsádzke nebol v cyklónovom odlučovači zachytený žiaden úlet vhodný na chemickú analýzu.

Pri tavení sa z popolčeka odparí aj chlór buď vo forme chloridov kovov, alebo ako elementárny chlór. Síra sa odparí hlavne vo forme S₂.

Oxidy kovov s nízkou afinitou ku kyslíku, ako sú napr. Ag, Fe, Cu, Sn, Ni a pod. sa pri daných podmienkach vyredukovujú a môžu vytvoriť v plazmovom reaktore samostatnú kovovú fázu. Samostatná kovová fáza na dne plazmového reaktora nebola identifikovaná, vzhľadom na malé množstvo presadenej vsádzky a relatívne nízke koncentrácie týchto kovov v popolčeku.

Majoritnú zložku popolčeka tvoria oxidy, v ktorých prvky majú vysokú afinitu ku kyslíku. Tie sa počas tavenia nevyredukovujú, ale vytvoria samostatnú oxidickú kvapalnú fázu – trosku, v ktorej sa budú koncentrovať aj zvyšky kovov, ktoré sa počas tavenia neodparili alebo sa nevyredukovali do samostatnej kovovej fázy. Zloženie trosky závisí nie len od zloženia popolčeka, ale môžeme ho ovplyvňovať prídavkom tavidiel tak, aby sme získali vitrifikovanú trosku s požadovanými vlastnosťami. V našom prípade sme použili na zníženie bodu tavenia trosky tavidlo – kremičitý piesok (obr. 4). Tým sme získali sklovitú trosku, v ktorej sú neodparené a nevyredukovované zvyšky kovov a ich zlúčenín viazané v kremičitej matici, ktorá zabraňuje ich vylúhovaniu (obr. 5). Tento predpoklad potvrdilo mikroskopické pozorovanie nábrusov vzoriek trosky, ako aj jej RTG analýza a tiež vylúhovacia skúška, ktorá sa používa na meranie toxicity materiálov. Analýza výluhu z lúhovacej skúšky podľa vyhlášky MŽP SR č. 263/2010 Z. z. (cit.²⁴) je spolu s normami pre skládkovanie odpadov uvedená v tab. VII.

Pri porovnaní výsledkov analýz vo výluhu získanom pri lúhovacej skúške vitrifikovanej trosky s hraničnými hodnotami koncentrácie škodlivých látok pre skládkovanie odpadov sumárne uvedených v tab. VII, je možné konštatovať, že všetky analýzou stanovené hodnoty sú hlboko pod limitami definovanými vyhláškou.

Syntézny plyn, ktorého množstvo závisí od koncentrácie organických zložiek v popolčeku, je relatívne malé, ale na základe jeho analýz uvedenej v tab. IV je možné predpokladať jeho energetické využitie.

6. Záver

Vzhľadom na environmentálne problémy súvisiace s detoxikáciou a dekontamináciou popolčiekov vznikajúcich pri spaľovaní komunálneho odpadu sa hľadajú nové spôsoby na jeho likvidáciu. Jeden zo spôsobov je jeho tavenie v plazmovom reaktore.

Pri tavení popolčeka v plazmovom reaktore sa okrem syntézneho plynu, ktorý sa dá energeticky využiť, oxidických úletov a vyredukovanej zliatiny, ktoré sa dajú ako druhotná surovina využiť v hutníckom priemysle, získa hlavne vitrifikovaná troska, ktorej zloženie sa dá prídavkom tavidiel modifikovať.

Pri vitrifikácii popolčeka dochádza až k 58% objemovej redukcii spracovaného odpadu. Hmotnostná redukcia vsádzky je ovplyvnená prídávaním tavidla zabezpečujúceho dosiahnutie sklovitej trosky a dosahuje hodnotu 22 hm.%.

Na základe lúhovacej skúšky vitrifikovanej trosky podľa vyhlášky MŽP SR č. 263/2010 Z. z. je možné konštatovať, že všetky analýzou stanovené hodnoty sú hlboko pod limitmi definovanými vyhláškou a tak sa vitrifikovaná troska nemusí skládkovať, ale sa dá využiť napr. v stavebnom priemysle.

Test vitrifikácie popolčeka, vznikajúceho pri spaľovaní odpadov a následne zachytenom v cyklónových odlučovačoch, v plazmovom reaktore ukázal, že využitím tejto technológie sa pri spaľovaní odpadov získa predajný medziprodukt a tak sa spaľovanie odpadov môže stať bezodpadovou technológiou, pri ktorej sa okrem energetického obsahu odpadu zhodnotí aj jeho materiálny obsah.

Na základe uvedenej štúdie je možné konštatovať, že plazmová technológia na likvidáciu popolčeka je z technického a ekologického hľadiska vhodná, avšak až ďalšie skúšky a testy ukážu aj jej ekonomické opodstatnenie.

Príspevok vznikol za podpory agentúry MŠ SR pre štrukturálne fondy EÚ operačného programu „Výskum a vývoj“ projektu č. p. ITMS 26220220044 a projektu VEGA 1/0004/14.

Zoznam skratiek

<i>T</i>	teplota
<i>p</i>	parciálny tlak
CRL	celkové rozpustené látky
DT	teplota deformácie
FT	teplota tečenia
HT	teplota polguľovitého tvaru
ST	teplota guľovitého tvaru

LITERATÚRA

- McKay G.: Chem. Eng. J. 86, 343 (2002).
- Hartman M., Trnka O.: Chem. Listy 102, 131 (2008).
- Zákon MŽP SR č. 223/2001 o odpadoch a o zmene

- a doplnení niektorých zákonov, (príloha č. 3, zneškodňovanie odpadov). Zbierka zákonov 2001, čiastka 149, str. 3136.
- Škvareková E., Zelenák, Š.: Act. Mont. Slov. 10, 311 (2005).
- Károly Z., Mohai I., Tóth M., Wéber F., Szépvölgyi J.: J. Eur. Ceram. Soc. 27, 1721 (2007).
- Neuschütz D.: Pure Appl. Chem. 68, 1159 (1996).
- Yang Y., Xiao Y., Voncken J. H. L., Wilson N.: J. Hazard. Mater. 154, 871 (2008).
- Young J. P., Jong H.: J. Hazard. Mater. 91, 83 (2002).
- Molčan P., Klenovčanová, A., Imriš I.: Act. Mech. Slov. 7, 319 (2003).
- Imriš I., Klenovčanová A., Imriš M., Molčan P.: Act. Mech. Slov. 7, 301 (2003).
- Imriš I., Klenovčanová A., Molčan P.: Arch. Therm. mod. 26, 3 (2005).
- Kolat P., Blejchař T., Malý R., Dluhoš M.: Pow. Plant Chem. 7, 438 (2006).
- Lázár M.: *Dizertačná práca*. Technická univerzita v Košiciach, Košice 2012.
- Silvergás spol. s r. o.: Technická dokumentácia plazmového reaktora so závislým zapojením. Bardejov, 2010.
- Horbaj P.: Chem. Listy 99, 694 (2005).
- Klenovčanová A., Imriš I., Molčan P.: Acta Mech. Slov. 7, 293 (2003).
- Horbaj P., Imriš I.: *Medzinárodná konferencia TOP 2000*, 15–16 jún 2000, Zborník prednášok (bez editora), str. 233, Časta-Papiernička, Bratislava 2000.
- Spencer P. J., Neuschütz D.: Chem. Eng. Tech. 15, 119 (1992).
- Šešulka V.: *Analýza paliv*. SNTL, Alfa, Praha 1970.
- Kubaschewski O., Evans E.: *Metallurgical Thermochemistry*. Pergamon Press, London 1955.
- Komorová L., Imriš I.: *Termodynamika v hutníctve*. Alfa, Bratislava 1991.
- Levin E. M., Robbins C. R., McMurdie H. F.: *Phase Diagrams for Ceramists*. Columbus, Ohio 1969.
- MŽP SR : Kritéria pre prijímanie odpadov na skládky odpadov, č. 263/2010 Z.z. (2010).
- Wang Qi., Tian S., Wang Q., Huang Q., Yang J.: J. Hazard. Mater. 160, 376 (2008).

M. Lázár, M. Lengyelová, and I. Imriš
(Department of Power Engineering, Technical University, Košice, Slovakia): **Vitrification of Fly-Ash from Combustion of Municipal Waste in a Plasma Reactor**

The article deals with the disposal of fly-ash generated combustion of municipal waste. The study analyzes the vitrification of fly-ash in a plasma reactor at ca. 1400 °C to obtain a glassy slag.