

Stanisław FAMIELEC\*, Krystyna WIECZOREK-CIUROWA\*

## **SPALANIE JAKO METODA UNIESZKODLIWIANIA ODPADÓW GARBARSKICH**

Odpady garbarskie stanowią poważny problem środowiskowy. Dotychczas brak jest odpowiednich metod ich bezpiecznego unieszkodliwiania. Omówiona w artykule metoda termiczna jest nowatorską koncepcją, która umożliwia kompleksowe unieszkodliwienie wielu rodzajów odpadów garbarskich z równoczesnym odzyskiem energii cieplnej, a także, w przypadku spalania odpadów skór garbowanych, wytworzeniem koncentratu tlenków chromu, które stanowią główny składnik popiołów. W artykule przedstawiono informacje o doświadczalnej instalacji wybudowanej na potrzeby badań oraz podano i omówiono przykładowe wyniki prac.

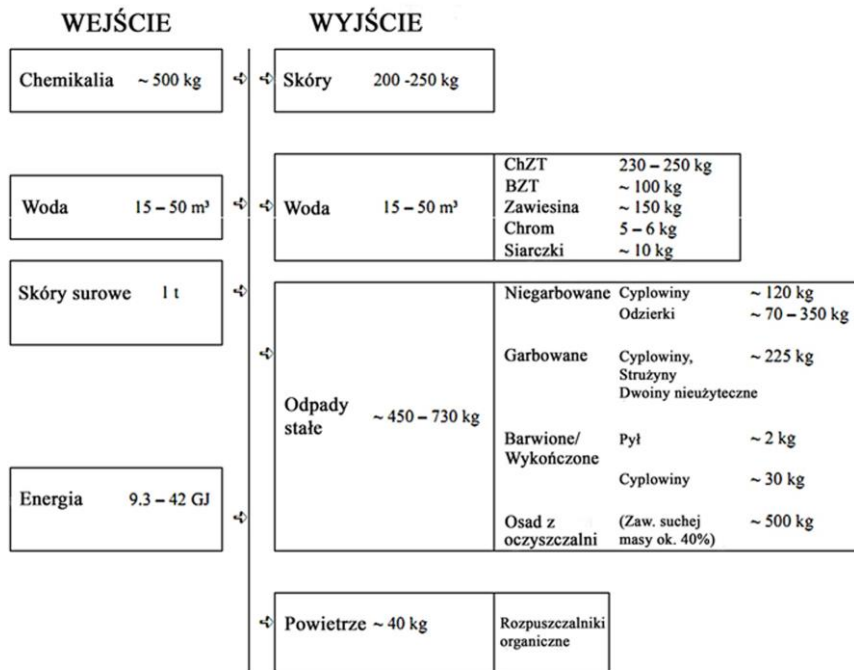
### 1. WSTĘP

Proces produkcji skór wyprawionych, który odbywa się w zakładach zwanych garbarniami, jest związany z generowaniem znacznych ilości odpadów, zarówno stałych jak i ciekłych. Przyjmuje się, iż z każdej tony skóry surowej powstaje zaledwie 200-300 kg skór wyprawionych – reszta staje się odpadem. Są to zarówno odpady niestabilizowane biologicznie (m.in. odzierki, tj. zbędne tkanki przylegające do skóry właściwej, czy cypłowiny, tj. bezużyteczne fragmenty skóry np. wokół kopyt, ogona itp.) jak i odpady powstałe po procesie właściwego garbowania, które są odporne na degradację biologiczną. Wśród tej grupy odpadów są stuzyny, cypłowiny skór garbowanych oraz pyły z procesów polerowania. Odpady te w swoim składzie zawierają związki chromu, które stosowane są powszechnie do procesów właściwego garbowania. Oprócz odpadów stałych w garbarniach w dużych ilościach powstają również ścieki, co wynika z faktu, iż większość procesów jednostkowych są to procesy mokre, w których skóry poddawana są moczeniu w odpowiednich roztworach. Ścieki poddawane są najczęściej oczyszczaniu mechanicznemu,

---

\* Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

w trakcie którego powstają osady ściekowe, zawierające szereg substancji pochodzących z odczynników stosowanych w garbarstwie, m.in. związki chromu [1]. Schemat na rys. 1 przedstawia typowe ilości odpadów i ścieków powstających podczas obróbki skór.



Rys. 1. Schemat bilansu masowego procesu garbowania skór [2]

W ostatnich latach w Polsce produkuje się rocznie ok. 15 tys. Mg wyprawionych skór bydlęcych, co pozwala zakładać, iż stałych odpadów garbarskich powstaje ok. 25-40 tys. Mg w ciągu roku [3]. Unieszkodliwianie tych odpadów sprowadza się najczęściej do ich składowania, zwykle na przyzakładowych składowiskach. Inne metody, choć znane, są nieopłacalne ekonomicznie i w praktyce rzadko stosowane.

## 2. KONCEPCJA SYSTEMU DO TERMICZNEGO UNIESZKODLIWIANIA ODPADÓW GARBARSKICH

Proces, który byłby alternatywą dla składowania odpadów powinien pozwalać na kompleksowe ich unieszkodliwianie (tj. obejmować wszystkie rodzaje odpadów garbarskich), powinien być bezpieczny dla środowiska, jak również umożliwiać osiągnięcie korzyści ma-

teriałowych czy też energetycznych. Opracowana przez pracowników Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej koncepcja obejmuje spalanie odpadów garbarskich w piecu o odpowiedniej konstrukcji. Rozwiązanie to umożliwi odzysk ciepła oraz, w przypadku spalania odpadów garbowanych, pozyskanie w popiołach koncentratu chromowego (chrom z odpadów przechodzi jako tlenek chromu(III) do popiołów). Odpady garbarskie składają się głównie z materii organicznej, pozostałość mineralna po spalaniu wynosi ok. 10%. Badania laboratoryjne wykazały również, iż wartość opałowa odpadów jest stosunkowo duża, i w zależności od rodzajów odpadów wynosi 12-14 MJ/kg. Jedynie osady ściekowe charakteryzują się małą wartością opałową, nieprzekraczającą 1 MJ/kg. Problemem jest stosunkowo znaczna wilgotność odpadów, w przypadku niektórych grup (strużyny, odzierki) wynosząca ok. 50%. Dlatego też przed spalaniem odpadów powinny być one wysuszone. Właściwości fizykochemiczne odpadów garbarskich w aspekcie ich spalania przedstawiono w tabeli 1. Rozwiązaniem technologicznym umożliwiającym równoczesne suszenie i spalanie odpadów jest zastosowanie pieca tunelowego – odpady w pierwszej strefie pieca poddawane są suszeniu, następnie w kolejnej odgazowaniu, by w strefie o najwyższej temperaturze ulec spalaniu [4, 5].

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne odpadów garbarskich [6,7]

| Rodzaj odpadów             | Całkowita zawartość substancji organicznej w suchej masie (% w/w) | Wilgotność (% w/w) | Stała pozostałość po spalaniu (% w/w) | Wartość opałowa w stanie roboczym (MJ/kg) |
|----------------------------|---|--------------------|---------------------------------------|---|
| Strużyny                   | 87,5  | 53,6               | 7,8                                   | 6,663                                     |
| Osad ściekowy              | 65,5  | 54,7               | 24,3                                  | 0,716                                     |
| Pył                        | 87,4  | 14,3               | 6,2                                   | 16,953                                    |
| Cyplowiny skór garbowanych | 87,7  | 10,2               | 4,7                                   | 19,772                                    |
| Cyplowiny skór surowych    | 86,9  | 59,9               | 4,7                                   | 7,753                                     |
| Odzierki                   | 91,4  | 59,5               | 4,6                                   | 8,952                                     |

Rozwiązanie to zastosowano budując doświadczalną instalację do termicznego unieszkodliwiania odpadów garbarskich, która usytuowana została na terenie Krakowskich Zakładów Garbarskich S.A. na mocy obustronnego porozumienia z Politechniką Krakowską. Takie usytuowanie umożliwia bezpośredni dostęp do odpadów, jak również odzysk ciepła spalania poprzez podgrzewanie wody użytkowej dla potrzeb garbarni. Długość pieca tunelowego wynosi 7 m, jego przekrój: 60 na 60 cm. Odpady podawane są w specjalnych pojemnikach o perforowanym dnie (możliwa penetracja powietrza), które przesuwają się w tunelu pieca dzięki systemowi rolek. Wydajność instalacji wynosi 20-30 kg odpadów na godzinę. Piec wyposażony jest w grzałki elektryczne o łącznej mocy 90 kW, umożliwiające wstępne rozgrzanie urządzenia (zastosowanie preferowanych w tym przypadku palni-

ków gazowych okazało się z przyczyn technicznych niemożliwe). Odbiór ciepła umożliwiają dwa rekuperatory: powietrzny, podgrzewający powietrze podawane do spalania, oraz wodny, podgrzewający wodę dla potrzeb garbarni. Układ odprowadzania spalin wyposażony jest w komorę osadczą, wylapującą część pyłów lotnych ze spalania, możliwe jest zainstalowanie w niej filtrów tkaninowych w celu dokładniejszego odpylenia spalin. Piec wyposażony jest w system czujników temperatury, ciśnienia oraz sondę tlenu. W przewodzie kominowym wmontowany jest króciec umożliwiające podłączenie aparatury pomiarowej (analyzerów gazów w spalinach itp.). Fotografie instalacji przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Instalacja doświadczalna do termicznego unieszkodliwiania odpadów garbarskich

### 3. PROWADZONE BADANIA I PRZYKŁADOWE WYNIKI

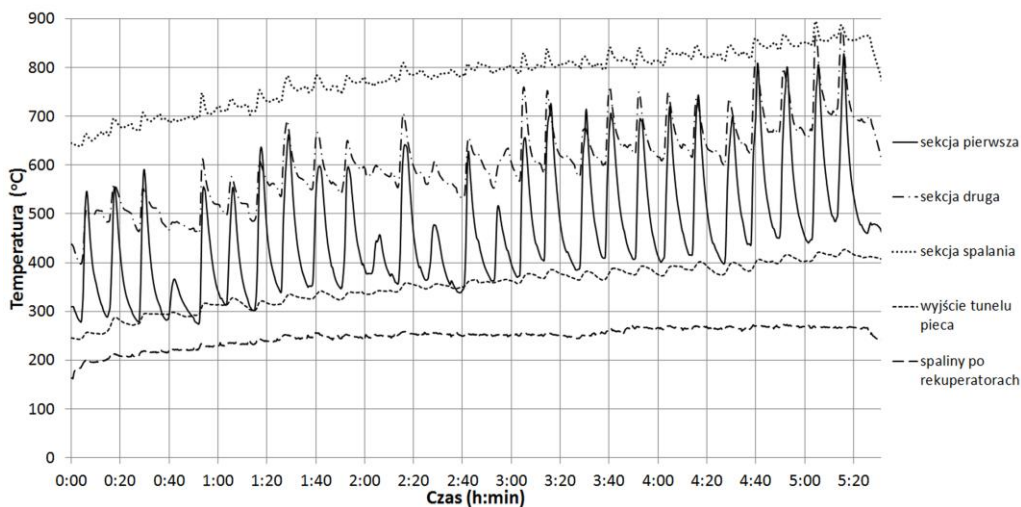
W ramach badań prowadzono spalanie różnych mieszanek odpadów, sprawdzano zależności temperatur, ciśnienia, czasu trwania procesu, stężenie węglowodorów lotnych w spalinach, i in. Istotnym wskaźnikiem przebiegu procesu był wygląd popiołów – dążono do tego, by spalanie przebiegało całkowicie, stąd niepożądana była w popiele obecność niedopalonej substancji organicznej. Popioły poddano m.in. analizie CHN oraz, w celu oznaczenia składu fazowego, dyfrakcji rentgenowskiej XRD.

Poniżej zaprezentowano wyniki jednej z serii badań, w której spalano mieszankę odpadów garbowanych. W skład mieszanki wchodziły cyplowiny skór garbowanych, strużyny oraz zbrzykietowane pyły z polerowania, w stosunku wagowym 2:2:1. Wartość opałowa mieszanki wynosiła ok. 13,900 MJ/kg, średnia wilgotność: 28%. W pojemniku umieszczano ok. 3 kg odpadów, wprowadzano je do tunelu pieca pojedynczo co 12 min (co daje

15 kg odpadów w ciągu godziny). Czas przemieszczania się pojemnika w piecu wynosił  $1 \frac{3}{4}$  godziny. Temperatura w pierwszej strefie pieca wynosiła  $350^{\circ}\text{C}$ , co umożliwiało szybkie wysuszenie oraz zapoczątkowanie odgazowania odpadów. W kolejnej strefie temperatura rosła, aż osiągała  $850^{\circ}\text{C}$  w strefie środkowej, która jest odpowiednikiem komory spalania.

Do analizy stężenia lotnych węglowodorów organicznych posłużono się analizatorem AWE-PW wyprodukowanej przez LAT Katowice, popioły analizowano z użyciem analizatora CHN Perkin Elmer 2400 oraz dyfraktogramu X'pert Phillips ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ , zakres 2 Theta  $10\text{-}60^{\circ}$ ).

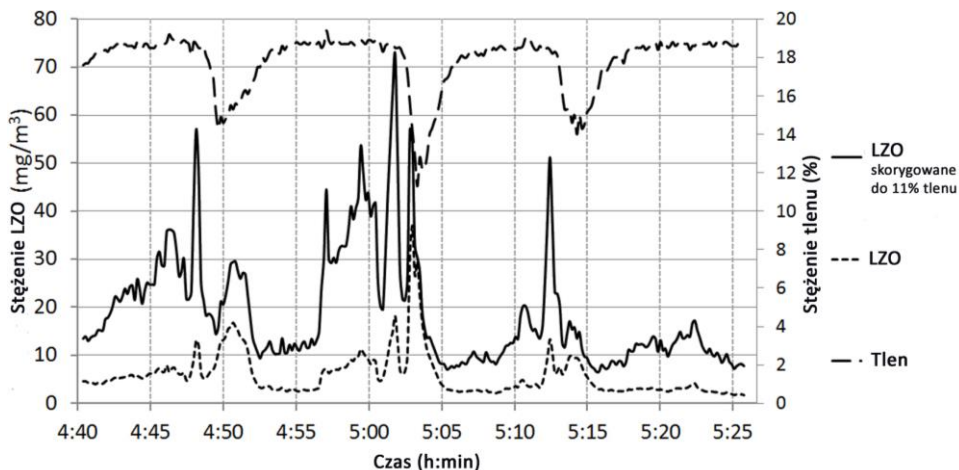
Na rys. 3 przedstawiono wykres temperatur w poszczególnych sekcjach pieca. Zwraca uwagę przede wszystkim periodyczność, odpowiadająca kolejnym porcjom odpadów wprowadzanych do tunelu pieca. Czujniki temperatur umieszczone są powyżej przesuwających się pojemników, tak więc gdy odpady zapalały się, a pojemnik znalazł się pod czujnikiem obserwowany był skok temperatury, widoczny dopóki pojemnik nie przemieścił się dalej. Wykres obejmuje początkową fazę prowadzenia procesu, widoczne jest jeszcze rozgrzewanie całej instalacji, dopiero po ok. 4 godzinach od początku wprowadzania odpadów temperatura w strefie spalania osiąga ok.  $850^{\circ}\text{C}$  i stabilizuje się.



Rys. 3. Wykresy zmian temperatur w poszczególnych strefach pieca

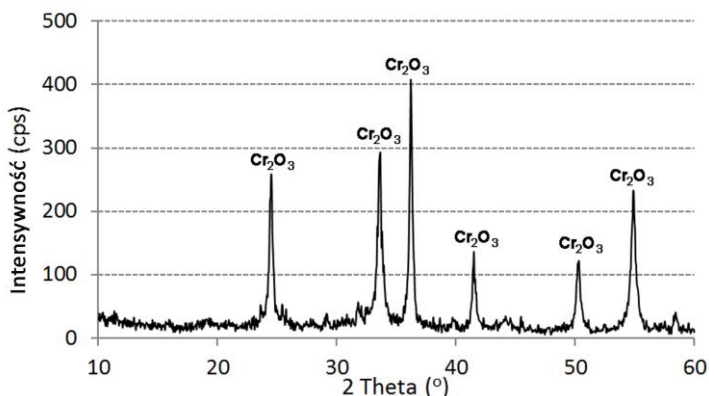
Rys. 4 przedstawia zmienność stężenia węglowodorów lotnych oraz tlenu w spalinach w czasie 3 cykli załadunku. Znowu widoczna jest periodyczność wahań stężeń – wraz z zapłonem kolejnej porcji odpadów spada stężenie tlenu, rośnie natomiast stężenie węglowodorów w spalinach. Pomimo iż obserwuje się chwilowe znaczne wartości stężeń LZO ( $50\text{-}70 \text{ mg/m}^3$  dla stężeń skorygowanych do 11% tlenu w spalinach), to średnie pół-

godzinne stężenie nie przekracza dopuszczalnej przepisami wartości  $20 \text{ mg/m}^3$  – średnia dla podanego przykładu wynosi  $18,8 \text{ mg/m}^3$  (stężenie skorygowane do 11% tlenu w spalinach).



Rys. 4. Wykresy zmian stężeń węglowodorów oraz tlenu podczas 3 cykli załadunku

Popioły po spaleniu były zabarwione na zielony kolor, co świadczy o obecności tlenu chromu(III). Analiza CHN wykazała, iż praktycznie cała materia organiczna została spalona – zawartość pierwiastkowego węgla w popiołach wyniosła 0,21% w/w. Wykres XRD (rys. 5) potwierdza przypuszczenia – jedyną krystaliczną fazą obecną w popiele jest tlenek chromu(III). Stąd też istotny wniosek, iż otrzymany w procesie popiół może stanowić koncentrat chromowy do takich procesów przemysłowych jak produkcja chromianu(VI) sodu czy też substytut chromowych minerałów niezbędnych w metalurgii do produkcji stali o zwiększonej zawartości chromu.



Rys. 5. Wykres XRD dla popiołów po spaleniu odpadów garbarskich

#### 4. PODSUMOWANIE

Prowadzone badania wykazały, iż spalanie odpadów garbarskich w piecu tunelowym jest skuteczną metodą ich unieszkodliwiania. Istotne jest dobranie warunków procesu tak, by spalanie było całkowite, a ładunek zanieczyszczeń gazowych w spalinach nie zagrażał środowisku. Dalsze badania omawianego procesu obejmować będą szczegółowe analizy składu gazów wylotowych oraz opracowanie bilansu masowego i energetycznego procesu. Umożliwi to dokładne scharakteryzowanie technologii w celu jej implementacji do warunków przemysłowych.

*Badania współfinansowane ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego - Projekt nr NR14 00 28 06.*

#### LITERATURA

- [1] PAWŁOWA M., *Ekologiczne aspekty przetwórstwa skóry i odpadów skórzaných*, Wyd. ITeE, Radom 1995, 29-47.
- [2] Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Tanning of Hides and Skins, European IPPC Bureau, Seville, 2013, 10-12.
- [3] Rocznik Statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej 2013, 513.
- [4] Zgłoszenie patentowe UP RP P.393721 z dnia 24.01.2011 *Sposób unieszkodliwiania odpadów przemysłu garbarskiego oraz układ do unieszkodliwiania odpadów przemysłu garbarskiego*.
- [5] FELA K., WIECZOREK-CIUROWA K., KONOPKA M., WOŹNY Z., *Comprehensive thermal treatment as a way of utilization of industrial leather waste*, Abstracts of 14<sup>th</sup> Conference on Environment and Mineral Processing, Part I, Ostrava 2010, 59-64.
- [6] FAMIIELEC S., WIECZOREK-CIUROWA K., *Waste from leather industry – threats to the environment*, Czasopismo Techniczne PK, 2011, vol. 1-Ch, 43-48.
- [7] WIECZOREK-CIUROWA K., FAMIIELEC S., FELA K., WOŹNY Z., *The process of waste incineration in the tanning industry*, Chemik, 2011, Vol. 65(10), 917-922.

#### INCINERATION AS A METHOD OF TANNERY WASTE TREATMENT

Tannery waste brings about a serious environmental problem for the tanneries. Its utilization is expensive and therefore it is mainly landfilled. Incineration of the waste in a specially designed installation, whose main component is a tunnel furnace, not only enables the proper utilization of all the tannery waste groups but also produces easy-to-use heat and gives ash enriched in chromium(III) oxide as a result of the process. The paper discusses the conditions of the research on the incineration process and shows the preliminary results.