

GOSPODARKA ODPADAMI PRZEMYSŁOWYMI

- ĆWICZENIE 1 -

STABILIZACJA/ZESTALANIE NIEBEZPIECZNYCH ODPADÓW MIENERALNYCH

1. Procesy unieszkodliwiania niebezpiecznych odpadów mineralnych

Istnieje szereg technologii unieszkodliwiania niebezpiecznych odpadów mineralnych. O wyborze optymalnego sposobu przetwarzania danego rodzaju odpadów decyduje przede wszystkim ich skład oraz ilość. Ostatnim bezpośrednim czynnikiem decydującym o doborze metody unieszkodliwiania, z punktu wytwórcy odpadów, jest koszt jednostkowy przetworzenia tony materiału. Niestety prawa rynku wymuszają na producentach ciągle obniżanie kosztów produkcji. Przekłada się to również na stosowanie skutecznych, ale najtańszych metod unieszkodliwiania. Jednocześnie wprowadzanie bardziej rygorystycznych norm w stosunku do stopnia oczyszczania ścieków oraz gazów, automatycznie prowadzi do wytwarzania większej ilości odpadów stałych, bądź zbliżonych charakteryzujących się jednak znacznym zanieczyszczeniem. Wspomniana sytuacja wymusza opracowywanie nowych, bardziej efektywnych metod unieszkodliwiania oraz ciągłe sprawdzanie skuteczności metod obecnie stosowanych, ich optymalizację i udoskonalanie w celu utrzymania zadowalających wyników.

1.1. Procesy immobilizacji

Technologie immobilizacji odpadów niebezpiecznych składają się z dwóch współzależnych procesów: *stabilizacji* oraz/lub *zestalania*. Założeniem pierwszego z procesów: *stabilizacji* jest przekształcanie zanieczyszczeń do form słabo rozpuszczalnych, cechujących się zredukowaną mobilnością i toksycznością. Istotne w tym przypadku jest stosowanie komponentów, które powodują zmniejszenie rozpuszczalności (wymywalności) toksycznych składników, np. poprzez strącanie soli czy tlenów metali toksycznych ($CdCl_2$) do postaci trudno rozpuszczalnych wodorotlenków, siarczków, czy fosforanów ($Cd(OH)_2$). [1-9]

Zestalanie jest procesem, polegającym na stosowaniu dodatków lub mieszanin komponentów powodujących zmianę konsystencji odpadów: z form ciekłych, półstałych, czy osadów do ciała stałego pozbawionego wody wolnej. Uzyskany produkt nie stanowi zagrożenia podczas transportu i składowania oraz charakteryzuje się zmniejszoną tzw. wolną powierzchnią odpadów, przez którą mogą migrować szkodliwe składniki [1-7]. Monolit nie wykazuje cech odpadów niebezpiecznych, bądź wykazuje je w stopniu znacznie zredukowanym. Zanieczyszczenia zawarte w przetwarzanym materiale

są trwale kapsułowane (izolowane od środowiska naturalnego), przy jednoczesnej poprawie właściwości mechanicznych.

Ostatnim z procesów z jakim możemy mieć do czynienia podczas unieszkodliwiania odpadów przy użyciu technik immobilizacji to tzw. *kapsulacja*. Dotyczy to sytuacji, w której odpady są trwale izolowane od środowiska inertnym materiałem np. polietylenem. Proces kapsulacji odpadów dotyczy głównie ich unieszkodliwiania przy użyciu materiałów polimerowych, czy bitumów. Proces kapsulacji może być również stosowany jako dodatkowa bariera zabezpieczająca przez migracją toksycznych zanieczyszczeń z odpadów zeskalonych w matrycach hydraulicznych poprzez ich pokrycie np. smołą.

Do najpopularniejszych metod immobilizacji odpadów zaliczamy: zeskalanie przy użyciu cementów portlandzkich oraz siarkowych, bitumizację i witrifikację [3,4,6,10].

1.1.1. Stabilizacja/zeskalanie odpadów przy użyciu materiałów hydraulicznych

Procesy stabilizacji/zeskalania w matrycach materiałów hydraulicznych należą do najpopularniejszych metod unieszkodliwiania niebezpiecznych odpadów mineralnych zawartych w gruntach, szlamach oraz do przetwarzania osadów ściekowych zanieczyszczonych metalami ciężkimi. Pierwotnie wspomnianą technologię wdrożono w latach pięćdziesiątych minionego stulecia w USA na potrzeby odpadów radioaktywnych. W latach siedemdziesiątych rozpoczęto prace nad jej zaadoptowaniem dla unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych [1,11]. Aktualnie procesy stabilizacji/zeskalania (S/Z) są dość powszechnie stosowaną technologią unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych na całym świecie i określaną przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska U.S. EPA jako najlepsza dostępna technologia (BAT) do unieszkodliwiania około 60 rodzajów odpadów niebezpiecznych [1,7,12].

Fundamentem tego procesu jest stosowanie mieszanin chemicznie aktywnych komponentów (cementu portlandzkiego, wapna hydratyzowanego, popiołów lotnych, żużli wielkopieczowych, itp.), które w wyniku reakcji z wodą ulegają łatwemu zeskaleniu. Zanieczyszczenia zawarte w przetwarzanych odpadach niebezpiecznych (głównie związki metali przejściowych) są trwale wiązane na chemicznie aktywnych centrach hydratyzowanego cementu z utworzeniem trudno rozpuszczalnych produktów (wbudowywane w mikrostrukturę produktów procesu hydratacji cementu), bądź obudowywane (kapsułowane) stosowaną mieszaniną zeskalającą.

W wyniku procesów S/Z zanieczyszczenia zawarte w odpadach są przekształcane do form trudno-rozpuszczalnych (następuje ograniczenie swobodnej mobilności jonów metali), charakteryzujących się zredukowaną toksycznością. Uzyskany produkt cechuje się również określoną wytrzymałością na ściskanie, pozwalającą na bezpieczny transport i późniejsze składowanie odpadów [1,11,13,14].

W zależności od rodzaju unieszkodliwianych odpadów opracowuje się odpowiednią mieszaninę zeskalającą. Istotne znaczenie dla przebiegu skutecznej stabilizacji składu chemicznego odpadów ma wartość pH, dlatego nie bez znaczenia jest obecność w mieszaninie zeskalającej składników

wpływających na pH [1,15]. Dotyczy to szczególnie odczynu alkalicznego spowodowanego obecnością cementu, wapna, czy popiołów lotnych. Wymaga się aby uzyskany produkt (monolit) nie wykazywał cech odpadów niebezpiecznych, lub co najwyżej w stopniu znacznie zredukowanym [3].

Największe zastosowanie mają procesy S/Z przy użyciu cementu typu Portland oraz jego mieszanin z innymi mineralnymi czynnikami wiążącymi, takimi jak: popioły lotne, żużle wielkopieczowe, wapno palone lub hydratyzowane.

1.1.1.1. Stabilizacja/zestalenie przy użyciu cementów portlandzkich

Cement portlandzki produkowany jest na bazie klinkieru portlandzkiego z niewielkim dodatkiem gipsu. Głównymi minerałami klinkieru portlandzkiego są krzemiany di- i triwapniowe (alit i belit), które łącznie stanowią 74% masy [6,16-20] (Tabela 1).

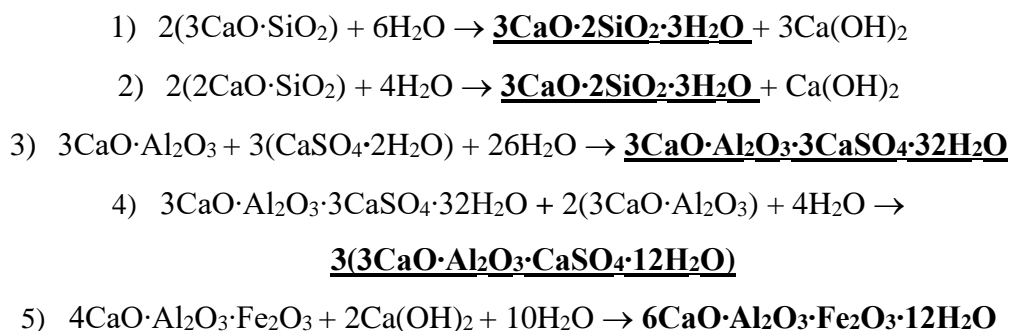
Tabela 1. Skład chemiczny klinkieru portlandzkiego.

| Składnik | Wzór | | Średni udział, % masy |
|---|---|-----------------------|-----------------------|
| | Chemiczny | Skrócony | |
| Krzemian triwapniowy (ALIT) | $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ | C_3S | 50 |
| Krzemian diwapniowy (BELIT) | $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ | C_2S | 24 |
| Glinian triwapniowy | $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ | C_3A | 11 |
| Gliń żelazian tetrawapniowy (brownmilleryt) | $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ | C_4AF | 8 |
| Pozostałe | - | - | 7 |

W wyniku reakcji krzemianów wapniowych (C_3S i C_2S) z wodą powstają uwodnione krzemiany wapniowe, określane jako faza żelowa C-S-H oraz krystaliczny wodorotlenek wapnia [18-20]. Reakcje alitu i belitu z wodą przebiegają identycznie, z tą tylko różnicą, że hydroliza krzemianu diwapniowego (C_2S) jest przesunięta w czasie, po 28 dniach dojrzewania przereagowuje zaledwie 25% tej fazy [18]. Hydratacja fazy glinowej (C_3A) w obecności gipsu wchodzącego w skład cementu portlandzkiego ulega opóźnieniu. Część glinianu triwapniowego reaguje z gipsem i tworzy siarczanoglinian triwapniowy (AFt) $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (etryngit) [18-20]. Powstały AFt reaguje dalej z glinianem triwapniowym tworząc monosiarczan AFm ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Przy niedoborze siarczanu wapnia C_3A reaguje z wodą i wodorotlenkiem wapnia tworząc uwodniony glinian wapniowy ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$).

Gliń żelazian czterowapniowy (C_4AF) ulegając uwodnieniu tworzy uwodniony glinian wapniowy oraz uwodniony żelazian wapniowy [21,22].

Poniżej zapisano reakcje wiązania i twardnienia cementu:

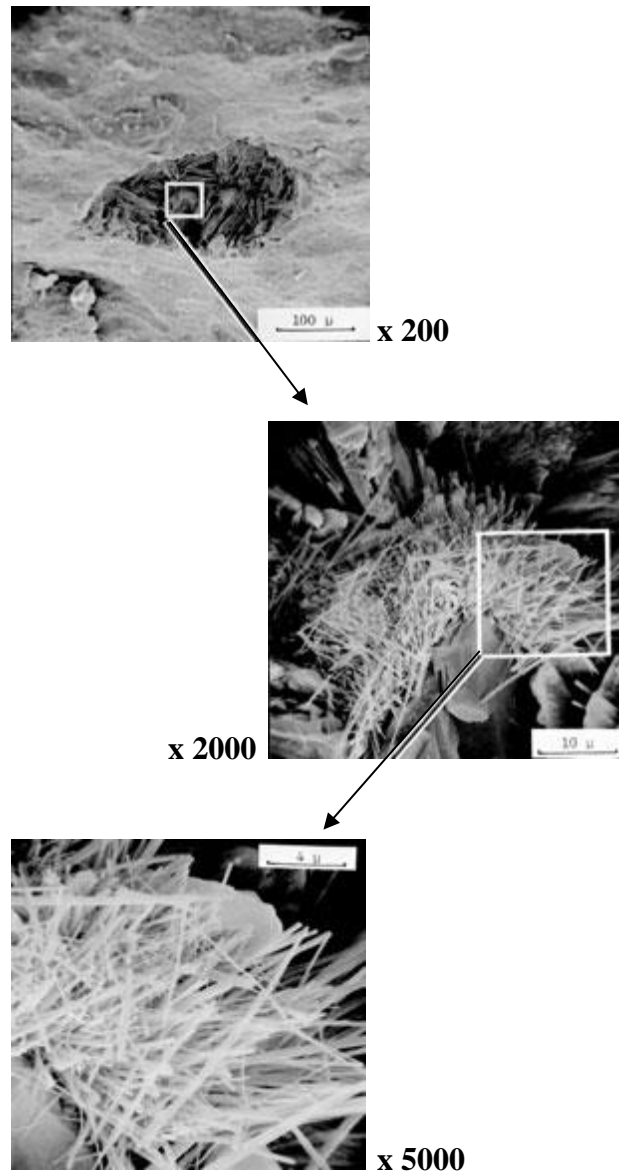


W temperaturze pokojowej udział procentowy poszczególnych faz w zaczynie cementu stanowi:

- 50 - 60% faza żelowa C-S-H,
- 20 – 25% wodorotlenek wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
- 15 – 20% etryngit (czy AFt) i AFm.

Powolne wiązanie cementu w czasie jest spowodowane koniecznością migracji wody przez barierę mineralną w celu dotarcia do nieuwodnionych ziaren cementu. W wyniku wprowadzenia odpadów do zaczynu cementowego, czas jego wiązania może ulec znacznemu wydłużeniu. W normalnych warunkach czas wiązania cementu portlandzkiego, po którym uzyskuje tzw. wytrzymałość normową wynosi 28 dni. Szacuje się, że w okresie dojrzewania przereagowuje tylko 75% cementu.

Na rys. 1 przedstawiono mikrostrukturę uwodnionego cementu widzianą pod mikroskopem elektronowym. Na pierwszej fotografii widać, że powstała struktura jest wysoce niejednorodna, w której można wyróżnić obszary zarówno spoiste, jak i o dużej porowatości (powiększenie x200). Na zbliżeniu obszaru niejednorodnego obserwujemy m.in. masywne kryształy wodorotlenku wapnia, długie igły etryngitu oraz agregacje małych włóknistych kryształów uwodnionych krzemianów wapnia (powiększenie x2000 i x5000) [23].



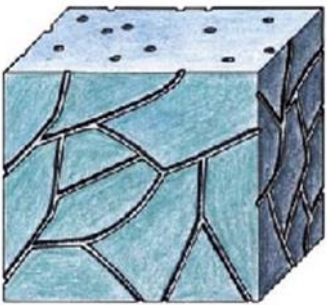
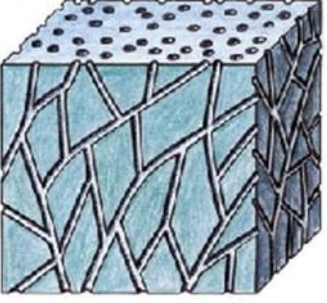
Rys. 1. Mikrostruktura uwodnionego cementu [23]

Mieszanki stabilizujące bazujące na cementach portlandzkich charakteryzują się silnie zasadowym odczynem, stąd przy stosowaniu tego rodzaju matryc należy zwrócić uwagę na skład pierwiastkowy unieszkodliwianych odpadów. Dotyczy to w szczególności obecności kationów metali, które w środowisku silnie alkalicznym tworzą formy rozpuszczalne cechujące się dużą mobilnością. Przy stosowaniu cementu portlandzkiego jako medium wiążącego, należy zwrócić uwagę na obecność jonów wykazujących właściwości amfoteryczne: Cd, Cr, Cu, Pb, Ni i Zn. Optymalny zakres pH do strącania form słabo rozpuszczalnych ww. metali zawiera się w przedziale od 8 do 10 pH, stąd zastosowanie jako czynnika wiążącego wyłącznie silnie alkalicznego cementu portlandzkiego może okazać się nieefektywne. Wartość pH uwodnionego cementu wynosi ok. 11,5-13 pH, przy którym wspomniane metale charakteryzują się wysoką mobilnością [23,24].

Kolejnym czynnikiem, na który należy zwrócić szczególną uwagę to wpływ obecności kationów metali na przebieg procesu hydratacji cementu.

Ważnym parametrem mającym bezpośredni wpływ na właściwości fizyczne uzyskanych produktów jest tzw. wskaźnik wodno-cementowy (w/c) będący ilorazem wody zarobowej i dawki zastosowanego cementu. Istnieje ścisła zależność pomiędzy wytrzymałością, ilością cementu i ilością wody. Wzrost zawartości pierwszych dwóch wpływa korzystnie na trwałość monolitów. Należy jednak pamiętać, że ilość wody decyduje o przebiegu procesu hydratacji cementu oraz urabialności mieszanki, stąd dawka tzw. wody zarobowej nie może być poniżej pewnej wartości granicznej wymaganej do właściwego przebiegu procesu uwadniania cementu [25]. Niestety w przypadku zastosowania materiałów hydraulicznych do unieszkodliwiania odpadów należy uwzględnić uwodnienie przetwarzanych materiałów. Może okazać się, że woda związana w odpadach nie spowoduje obniżenia wymaganej ilości wody zarobowej. W wyniku odparowania wody zawartej w odpadach, uzyskane stabilizaty będą charakteryzowały się wysoką porowatością, co z kolei przekłada się na spadek odporności na działanie mrozu. Rozbudowana sieć mikrokanalików ułatwia wnikanie zarówno wody, jak i innych czynników agresywnych do struktury materiału. W okresie zimy podczas zamarzania woda zwiększa swoją objętość, natomiast powstałe naprężenia powodują pęknięcie i destrukcję stabilizatów [26].

Tabela 2. Wpływ wskaźnika wodno-cementowego na właściwości fizyczne produktów procesu stabilizacji/zestania [26].

| | |
|--|--|
|  <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> <p>WODA</p> <hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> <p>CEMENT ↓</p> </div> | <p>Niski wskaźnik w/c gwarantuje uzyskanie produktu wysokiej jakości</p> |
|  <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> <p>WODA ↑</p> <hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> <p>CEMENT</p> </div> | <p>Wysoka wartość wskaźnika w/c wpływa bardzo niekorzystnie na szereg właściwości produktu, powodując:</p> <ul style="list-style-type: none"> • spadek wytrzymałości, • wzrost porowatości, • wzrost nasiąkliwości, • spadek mrozoodporności, • spadek odporności na działanie środowisk korozyjnych. |

1.1.1.2. Stabilizacja/zestalenie odpadów w matrycach cementowo-pucolanowych

Najpopularniejszym materiałem pucolanowym stosowanym w procesie stabilizacji/zestalania są krzemianowe popioły lotne ze spalania węgla kamiennego. Celem stosowania popiołów jako dodatków jest zmniejszenie udziału „czystego” cementu i w rezultacie obniżenie kosztów procesu oraz poprawa niektórych parametrów fizykochemicznych produktów. W wyniku wprowadzenia kruszywa reagującego z wodorotlenkiem wapnia z procesu uwadniania cementu uzyskujemy dodatkową fazę C-S-H (uwodnionego krzemianu wapniowego), która jest głównym czynnikiem nadającym wytrzymałość oraz zmniejszamy ilość łatwo rozpuszczalnego, wolnego wodorotlenku $[Ca(OH)_2]$ [27] ograniczając groźbę rozluźnienia struktury produktu. Wraz ze wzrostem szczelności materiału, wzrasta jego odporność mrozowa [22,25,28].

Materiały pucolanowe mogą być stosowane w procesach solidyfikacji odpadów na dwa sposoby. Pierwszy polega na przygotowaniu mieszaniny cementowo-pucolanowej, do której następnie wprowadzane są przetwarzane odpady i dodawana jest woda zarobowa. W drugim przypadku w celu zaabsorbowania części zanieczyszczeń w materiale pucolanowym, odpady mieszamy np. z popiołami lotnymi i w kolejnym kroku dodajemy główny czynnik wiążący oraz wodę.

W momencie zarobienia mieszaniny cementowo-pucolanowej w pierwszej kolejności zachodzą reakcje hydratacji cementu, następnie powstały w procesie uwodnienia wolny wodorotlenek wapnia reaguje z substratami zawartymi w materiale wykazującym właściwości pucolanowe. Głównym produktem tzw. reakcji pucolanowych jest faza żelowa C-S-H. Obecne w materiale pucolanowym gliniany mogą tworzyć następujące hydraty:

- uwodniony glinian wapniowy,
- etryngit,
- monosiarczanoglinian wapniowy.

Zachodzące w procesie solidyfikacji odpadów mieszaninami cementowo-popiołowymi reakcje można zapisać w następujący sposób [29]:

- 1) $Ca(OH)_2 + SiO_2 + (n-1)H_2O \rightarrow xCaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$
- 2) $Ca(OH)_2 + Al_2O_3 + (n-1)H_2O \rightarrow xCaO \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$
- 3) $Ca(OH)_2 + Al_2O_3 + SiO_2 + (n-1)H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$
- 4) $(1,5-2,0)CaO \cdot SiO_2aq + SiO_2 \rightarrow (0,8-1,5)CaO \cdot SiO_2aq$

1.1.1.3. Mechanizm blokowania kationów metali w matrycach cementów portlandzkich

Zanieczyszczenia zawarte w unieszkodliwianych odpadach zazwyczaj występują w formie dobrze rozpuszczalnych chlorków, wodorotlenków, azotanów, azotynów, tlenków, fosforanów, czy siarczków. Założeniem procesów stabilizacji/zestalania jest ich transpozycja do form mniej mobilnych

oraz toksycznych. Trwałe wiązanie zanieczyszczeń następuje w wyniku: reakcji strącania, sorpcji czy wymiany jonowej [7,30,31].

W procesie zestalania odpadów cementem portlandzkim istotną rolę odgrywa faza żelowa C-S-H, która charakteryzuje się dużą zdolnością do inkorporacji obcych elementów, małą przepuszczalnością oraz dużą powierzchnią właściwą. Powstała żelowa faza C-S-H posiada dużą zdolność do inkorporacji wielu metali ciężkich, m.in. takich, jak: miedź, ołów, kadm, cynk i chrom (III). Przykładowo jony chromu Cr^{3+} mogą zostać wbudowane w strukturę żelu C-S-H zastępując w niej jony Ca^{2+} , czy Si^{4+} . [17]. Również obecność wodorotlenku wapnia powstałego w reakcji uwadniania krzemianów di- o triwapniowych, sprzyja strącaniu metali do form słabo rozpuszczalnych wodorotlenków.

Hydratacja fazy glinowej (C_3A) w obecności gipsu wchodzącego w skład cementu portlandzkiego ulega opóźnieniu. Część glinianu triwapniowego reaguje z gipsem i tworzy siarczanoglinian triwapniowy $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$ (etryngit) [18-20]. Może on włączać w swoją strukturę wiele jonów dwu- i trójwartościowych (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) [17,32-34]. Jony Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} mogą zostać trwale związane podstawiając w strukturze etryngitu jony Al^{3+} , natomiast metale dwuwartościowe mogą zastępować jony Ca^{2+} . Jony chromu (VI) w postaci chromianów (CrO_4^{2-}) są immobilizowane w matrycy etryngitu ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$) poprzez zastąpienie grupy siarczanowej (SO_4^{2-}) [17,33].

1.1.2. Ocena efektywności procesów immobilizacji

Efektywność procesów stabilizacji/zestalania ocenia się na podstawie wyników:

- **TESTU CHEMICZNEGO** – określającego swobodną mobilność zanieczyszczeń jonów metali zawartych w zestalonych kompozytach odpadów,
- **TESTU MECHANICZNEGO** – będącego wyznacznikiem wytrzymałości mechanicznej na ściskanie zestalonych kompozytów odpadów.

1.1.2.1. Wytrzymałość mechaniczna na ściskanie

Wytrzymałość na ściskanie oznaczana jest w 28 dniu dojrzewania na kostkach sześciennych, bądź walcowych o długości krawędzi 100, 150 i 200 mm. Próbkę ustawia się osiowo jedną z podstaw bezpośrednio na płycie maszyny wytrzymałościowej, następnie dociska się górną płytą maszyny i rozpoczyna ściskanie, aż do momentu zniszczenia badanego monolitu, rejestrując wielkość siły. Wytrzymałość na ściskanie definiowana jest jako stosunek maksymalnej wartości siły ściskającej tzw. siły niszczącej do pola powierzchni ściskanej. Wytrzymałość wyrażana jest w MPa. Badaniom poddawane są minimum trzy identyczne próbki.

Parametr ten jest bardzo istotny, gdyż określa jaki nacisk jest w stanie przenieść materiał zdeponowany na składowisku ze strony wyższych warstw czaszy (odpadów umieszczonych bezpośrednio nad nim). Zgodnie z wymogami określonymi przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (U.S. EPA), jakie muszą spełniać zestalone odpady, minimalna wytrzymałość na ściskanie wynosi 0,345 MPa [3,4,34,35]. W Polsce natomiast minimalna wytrzymałość na ściskanie jaką powinny cechować się odpady po procesie solidyfikacji wynosi zaledwie 50 kN/m² (0,05 MPa) [36].



Rys. 2. Pomiar wytrzymałości mechanicznej na ściskanie.

1.1.2.2. Wymywalność kationów metali do roztworu

Drugim, istotniejszym kryterium oceny efektywności procesów stabilizacji/zestalania jest parametr określający stopień immobilizacji toksycznych zanieczyszczeń zawartych w przetwarzanym materiale. W tym celu próbkę zestalonych odpadów poddaje się ługowaniu ściśle określonym medium. W Unii Europejskiej uzyskane stabilizaty są ekstrahowane przez 24 h wodą destylowaną (zgodnie z normą PN-EN 12457-4:2006 [37]). Zgodnie z metodyką opisaną w normie, naważkę dobrze wymieszanego, nie suszonego materiału o masie całkowitej odpowiadającej 0,090 kg_{sm} i uziarnieniu poniżej 10 mm, zalewa się cieczą wymywającą (wodą destylowaną) w stosunku ciecz/faza stała = 10 dm³/kg i wytrząsa przez 24 h. Po tym czasie próbkę poddaje się 15 min sedymentacji i w kolejnym etapie sączy przez sączek membranowy 0,45 μm z użyciem ciśnieniowego urządzenia filtracyjnego.

W przypadku najpopularniejszego na świecie, opracowanego przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska testu Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) obowiązującego na terenie USA [38], odpady są „traktowane” jednym z dwóch roztworów stężonego kwasu octowego o wartości pH = 2,88 lub 4,93. Wspomniany test opiera się na założeniu wspólnego składowania

materiału zawierającego 95% odpadów komunalnych i 5% odpadów przemysłowych. Zgodnie z procedurą TCLP naważkę 100 g dobrze wymieszanego, nie suszonego materiału o uziarnieniu poniżej 10 mm ekstrahuje się jednym z dwóch roztworów lodowatego kwasu octowego w stosunku ciecz/faza stała = 20/1 przez 18 ± 2 h. Ciecz nadosadową sączy się przez sączone włókna borokrzemowego. W uzyskanych ługach przeprowadza się analizę stężeń analizowanych metali toksycznych, dokonuje pomiaru pH i przewodnictwa właściwego.

2. Wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z procesem solidyfikacji niebezpiecznych odpadów mineralnych przy użyciu spoiw hydraulicznych. W ramach ćwiczenia zostaną przeprowadzone eksperymenty, których założeniem jest przetworzenie odpadów do postaci stałych kompozytów (trwałych mechanicznie) charakteryzujących się ograniczoną wymywalnością toksycznych metali.

2.1. Charakterystyka stosowanych materiałów

2.1.1. Odpady

Wykorzystane w badaniach odpady charakteryzują się wysokimi stężeniami metali ciężkich. W celu identyfikacji zagrożeń dla środowiska naturalnego oraz opracowania technologii unieszkodliwiania odpadów należy przeprowadzić badania ich właściwości fizykochemicznych. W ramach ćwiczenia należy określić **uwodnienie odpadów**, **stratę prażenia** oraz **skład chemicznych** przetwarzanych **odpadów**. Kolejnym z zadań jest **ocena toksyczności** unieszkodliwianych odpadów.

Charakterystykę zagrożeń dla środowiska naturalnego przeprowadza się na podstawie analizy stężeń metali w cieczach z testu TCLP oraz testu PN-EN 12457-4.

Wyniki przeprowadzonych analiz należy zestawić w formie tabelarycznej.

2.1.2. Cement portlandzki

Głównym składnikiem wiążącym stosowanym w mieszaninach stabilizująco-zestalających jest cement portlandzki CEM I 42,5 R, mający szerokie zastosowanie w budownictwie m.in. do stabilizacji gruntu i podbudowy dróg oraz zapraw cementowych i cementowo-wapiennych (murarskich i tynkarskich). Materiał ten jest ogólnodostępny na rynku i stosunkowo tani, co ma bezpośrednie przełożenie na koszty technologii solidyfikacji odpadów. Dodatkowo cementy typu Portland mają bardzo szerokie zastosowanie w procesach immobilizacji ze względu na wysoką skuteczność wiązania wielu metali ciężkich.

Podobnie, jak w przypadku odpadów należy przeprowadzić analizę ich **składu chemicznego**, **toksyczności** oraz określić **uwodnienie**.

2.2. Procedura procesu zestalania

Wszystkie komponenty (odpady/materiały wiążące) mieszamy mechanicznie w reaktorze do zapraw cementowych Tecnotest B205/X5 (Rys. 3) przez około 120 s.; do momentu uzyskania jednolitej barwy i konsystencji. W kolejnym etapie dodajemy wodę zarobową i mieszamy przez kolejne 180 s. Uzyskaną masę formujemy w postaci walców i zagęszczamy na stole wibracyjnym przez 300 s. Tak przygotowane próbki będą przechowywane przez 28 dni tzw. okres dojrzewania w szafie termostatycznej w temperaturze $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Po trzech dniach wiązania próbki zostaną rozformowane i pozostawione na kolejne 25 dni maturacji. Po 28 dniach dojrzewania należy ocenić efektywność procesów stabilizacji/zestalania na podstawie **pomiarów wytrzymałości mechanicznej na ściskanie** oraz **analizy chemicznej ługów z testów na wymywanie zanieczyszczeń** przeprowadzonych zgodnie z procedurą **TCLP** oraz opisaną w normie **PN-EN 12457-4:2006**.



Rys. 3. Mikser do zapraw cementowych Tecnotest B205/X5.

Oznaczenia/obliczenia:

- **Oznaczenie uwodnienia i straty prażenia**
- **Oznaczenie pH i przewodnictwa**
- **Wyznaczenie wskaźnika wodno-cementowego (w/c)**

Wskaźnik wodno-cementowy - iloraz wody zarobowej i dawki zastosowanego cementu. W przypadku odpadów istotnym czynnikiem mającym wpływ na właściwości mechaniczne zestalonych kompozytów odpadowych jest woda zawarta w przetwarzanych odpadach.

- **Oznaczenie nasiąkliwości masowej [43]**

Nasiąkliwość wyraża maksymalną ilość wody, jaką jest w stanie wchłonąć materiał. W dużym stopniu decyduje ona o trwałości kompozytu w danych warunkach składowania, m.in. odporności mrozowej monolitu. Właściwość ta jest ściśle związana z porowatością (szczelnością) materiału. W celu poprawy jednorodności produktu z procesu zestalania należy:

- stosować dodatki, które tworzą z wodorotlenkiem wapnia trudno rozpuszczalne związki wypełniające pory,
- zmniejszyć ilości wody zarobowej oraz uwodnienie unieszkodliwianych odpadów i w efekcie obniżyć wartość wskaźnika wodno-cementowego (w/c),
- stosować mieszaniny zestalające z dodatkiem pyłów mineralnych wypełniających pory.

Nasiąkliwość masową określa się poprzez porównanie masy suchej próbki materiału i masy próbki nasyconej wodą. W tym celu wysuszone w 105^oC próbki, zważone z dokładnością do 0,1 g (m_s) umieszcza się w naczyniu i zalewa na 2h wodą do ¼ ich wysokości. Następnie do ½ wysokości i po kolejnych 3h do ¾ wysokości. W takim zanurzeniu próbki pozostawia się na 19h, po czym zalewa się całkowicie wodą tak, aby ich górna powierzchnia znajdowała się 2 cm poniżej zwierciadła wody. W takim stanie pozostawia się je na 24h. W celu dokonania pomiaru, powierzchnię próbki po wyjęciu z wody należy przetrzeć. Ważenia wykonuje się co 24h. Pomiar uznaje się za skończony, gdy dwa kolejne ważenia próbek wyjętych z wody nie różnią się o więcej niż 0,2g. Ostatnia waga uznawana jest za masę próbki nasyconej (m_n). Nasiąkliwość masowa wyrażana jest w % masy i obliczana ze wzoru:

$$n_m = \frac{m_n - m_s}{m_s} \cdot 100\% [\% \text{ mas}]$$

gdzie:

m_n – masa próbki materiału nasyconego wodą, g

m_s – masa próbki materiału suchego, g

- **Testy na wymywanie zanieczyszczeń**

Testom na wymywanie zanieczyszczeń należy poddać odpady surowe, wykorzystywane w badaniach spoiwa oraz zestalone kompozyty odpadowe. Testy ługowania należy przeprowadzić zgodnie z procedurą TCLP i PN-EN. Próbę ługowania/wymywania należy wykonać odważając X g_{sm} badanego

materiału (odpowiednio do testu PN-EN i TCLP) do butelki o pojemności 1000 cm³, dodając odpowiednio wodę destylowaną o równoważnej czystości (5<pH<7,5; o przewodności <0,5 mS/m)/roztwór na bazie stężonego kwasu octowego w proporcji 10 dm³/kg_{sm}/20 dm³/kg_{sm}. Następnie należy prowadzić proces wymywania na wytrząsarce charakteryzującej się koziółkującym ruchem wytrząsającym przez 30 minut. Po zakończeniu ługowania/odmywania roztwory sączyć grawitacyjnie w celu oddzielenia stałej pozostałości (materiału po ługowaniu/wymywaniu).

W uzyskanych roztworach należy oznaczyć zawartość metali metodą emisyjnej płomieniowej lub metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej, **pH** oraz **przewodnictwo**.

Wyniki końcowe należy wyrazić jako wymyta ilość składnika w odniesieniu do całkowitej masy próbki w mg/kg_{sm} i porównać z wartościami granicznymi określonymi w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach.

Na podstawie stężeń metali w roztworach z testów na wymywanie zanieczyszczeń należy obliczyć stopień migracji jonów metali z odpadów do roztworu wymywającego (w %).

Literatura

- [1] Batchelor B.: Overview of waste stabilization with cement, Waste Management 26, s. 689-698, 2006.
- [2] U.S. EPA: Onsite Engineering Report for Solidification/Stabilization Treatment Testing of Contaminated Soils, Research and Development, EPA/600/SR-93/051, 1993.
- [3] Anderson W.: „Innovative site remediation technology – stabilization/solidification”, American Academy of Environmental Engineers, 1994.
- [4] Sellers K.: „Fundamentals of hazardous waste site remediation”, Lewis Publisher, 1999.
- [5] Wasiak W., Różalska S.: Zestawienie jako sposób unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych, Przegląd Komunalny 6, 94-96, 2003.
- [6] Ojovan M.I., Lee W.E.: An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation, Elsevier Ltd., UK, 2005.
- [7] Oh Ch. H.: Hazardous and Radioactive Waste Treatment Technologies Handbook, CRC Press LLC, USA, 2001.
- [8] Cullinane M.J.Jr., Jones L.W., Malone P.G.: Handbook for stabilization/solidification of hazardous waste, EPA/540/2-86/001, U.S. EPA, Ohio, 1986.
- [9] Woodard F.: Industrial Waste Treatment Handbook, Butterworth–Heinemann, 2001
- [10] U.S. EPA: International Waste Technologies Geo-Con In Situ Stabilization/Solidification, Application Analysis Report, EPA/540/A5-89/004, Cincinnati, 1990.
- [11] U.S. EPA: Handbook for Stabilization/Solidification of Hazardous Wastes, EPA 540/2-86/001, Ohio, 1986.

- [12] Yin Ch-Y., Shaaban M. G., Mahmud H. B.: Chemical stabilization of scrap metal yard contaminated soil using ordinary Portland cement: Strength and leachability aspects, *Building and Environment* 42, 794-802, 2007
- [13] Woodard F., Curran: *Industrial Waste Treatment Handbook*, Second Edition, Elsevier, USA, 2006.
- [14] Asavapisit S., Naksrichum S., Harnwajanawong N.: Strength, leachability, and microstructure characteristics of cement-based solidified plating sludge, *Cement and Concrete Research* 35, 1042 – 1049, 2005.
- [15] Marcinkowski T.: Alkaline stabilization of municipal sewage sludges, *Scientific Papers of the Institute of Environment Protection Engineering of the Wroclaw University of Technology* No. 76, Poland, 2004.
- [16] Malviya R., Chaudhary R.: Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review. *Journal of Hazardous Materials*, B137, pp. 267-276, 2006.
- [17] Król A.: Wiązanie jonów chromu w procesie hydratacji spoiw mineralnych. *Przemysł Chemiczny*, vol. 86, nr 10, s. 971-973, 2007.
- [18] Kurdowski W.: *Chemia cementu*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1991.
- [19] Kurdowski W.: *Chemia materiałów budowlanych*. Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Techniczne AGH, Kraków 2003.
- [20] Chudek M., Janiczek S, Plewa F.: *Materiały w budownictwie geotechnicznym; Tom II: Klasyczne materiały wiążące oraz materiały z surowców uciążliwych dla środowiska*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2001.
- [21] Newman J., Choo B.S.: *Advanced Concrete Technology*, Elsevier Ltd., 2003.
- [22] Taylor H.F.W.: *Cement chemistry*, ACADEMIC PRESS, London, 1990.
- [23] Mehta P.K., Monteiro P.J.M.: *Concrete Microstructure, Properties, and Materials*, McGraw-Hill Companies, Inc, USA, 2006.
- [24] Chen Q., Zhang L., Ke Y., Hills C., Kang Y.: Influence of carbonation on the acid neutralization capacity of cements and cement-solidified/stabilized electroplating sludge, *Chemosphere* 74, 758-764, 2009.
- [25] Jasiczak J. Mikołajczak P.: *Technologia betonu modyfikowanego domieszkami i dodatkami*, Politechnika Poznańska, Alma Mater, 2003.
- [26] strona internetowa: <http://www.polskicement.com.pl/?s=3/10/&showPage=13>
- [27] Glasser F.P.: Fundamental aspects of cement solidification and stabilization, *Journal of Hazardous Materials* 52, 151-170, 1997.
- [28] Brylicki W.: *Rola dodatków mineralnych w technologii betonu wibroprasowanego*, Akademia Górniczo-Hutnicza
- [29] Spence R.D., Shi C.: *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes*, CRC Press, USA, 2005.
- [30] Caldwell R.J., Stegemann J.A., Shi C.: Effect of curing on field – solidified waste properties. Part 1: physical properties. *Waste Management & Research*, 17, 37-43, 1999a.
- [31] Caldwell R.J., Stegemann J.A., Shi C.: Effect of curing on field – solidified waste properties. Part 2: chemical properties. *Waste Management & Research*, 17, 44-49, 1999b.

- [32] Gougar M.L.D, Scheetz B.E., Roy D.M.: Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: A review, *Waste Management* vol. 16, No. 4, 295-303, 1996.
- [33] Luz C.A., J.C. Rocha J.C., Cheriaf M., Pera J.: Use sulfoaluminate cement and bottom ash in the solidification/stabilization of galvanic sludge. *Journal of Hazardous Materials B* 136, pp. 837-845, 2006.
- [34] U.S. EPA: Chemifix Technologies, Inc., solidification/stabilization process, Applications Analysis Report, EPA/540/A5-89/011, Cincinnati, Ohio, 1991.
- [35] Hills C.D., Pollard S.J.T.: Influence of Interferences effect on the mechanical, microstructural and fixation characteristic of cement-solidified hazardous waste forms, *Journal of Hazardous Materials* 52, 171-191, 1997.
- [36] Dziennik Ustaw Nr 186, Poz. 1553: Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 7 września 2005 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu, 2005.
- [37] PN-EN 12457-4:2006: Charakteryzowanie odpadów. Wymywanie. Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów, Część 4: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 10 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości), 2006.
- [38] U.S. EPA: Toxicity Characteristic Leaching Procedure. *Federal Register*, Vol. 55, No. 61, Mar., 1990, pp. 11798-11877.
- [39] GUS: Ochrona środowiska 2007, Warszawa, 2007.
- [40] Kucowski J., Laudyn D., Przekwas M.: Energetyka, a ochrona środowiska, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne Warszawa, 1994.
- [41] Galos K., Uliasz-Bocheńczyk A.: Źródła i użytkowanie popiołów lotnych ze spalania węgla w Polsce, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, Tom 21, Zeszyt 1, 2005.
- [42] Suchecki T.: Zeolity z popiołów lotnych. Otrzymywanie i aplikacje w inżynierii środowiska, Wydawnictwo: Zakład Narodowy im. Ossolińskich, Wrocław, 2005.
- [43] Śliwiński J., Gonciarz B., Luchter-Marchewka E., Tracz T., Zych T.: „Materiały budowlane – ćwiczenia laboratoryjne”, Politechnika Krakowska, 2001.