INFRASTRUKTURA I EKOLOGIA TERENÓW WIEJSKICH
INFRASTRUCTURE AND ECOLOGY OF RURAL AREAS

Nr 7/2008, POLSKA AKADEMIA NAUK, Oddział w Krakowie, s. 19–29
Komisja Technicznej Infrastruktury Wsi

Kamil P. Banaszkiewicz, Tadeusz A. Marcinkowski

STOSOWANIE POPIOŁÓW LOTNYCH I ODPADÓW FLOTACYJNYCH DO ZESTALANIA ODPADÓW ZAWIERAJĄCYCH METALE CIĘŻKIE

APPLICATION OF FLY ASHES AND FLOTATION TAILINGS FOR SOLIDIFICATION OF WASTE CONTAINING HEAVY METALS

Streszczenie

Przemysłowe odpady stałe powstają zarówno w procesach produkcji, jak i w procesach oczyszczania ścieków, czy w procesach oczyszczania gazów. Stosowanie bardziej rygorystycznych norm w stosunku do stopnia oczyszczania ścieków oraz gazów automatycznie prowadzi do wytwarzania większej ilości odpadów stałych, np. w postaci pyłów lub osadów zatrzymywanych w urządzeniach odpylających, skruberach lub osadnikach.

W referacie zaprezentowano wyniki badań nad możliwością zastosowania niebezpiecznych odpadów przemysłowych (popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego oraz odpadów flotacyjnych z kopalni rud miedzi) jako składników mieszaniny zestalająco-wiążącej wykorzystanej do unieszkodliwiania osadów galwanicznych w technologii stabilizacji/zestalania (S/Z). Przedstawiono również wpływ wapna hydratyzowanego na przebieg procesu neutralizacji osadów galwanicznych (G). Na potrzeby eksperymentów opracowano dwie mieszaniny zestalająco-wiążące: A, będącą kompilacją cementu portlandzkiego (C), popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego (PL) oraz odpadów flotacyjnych z kopalni rud miedzi (OF) oraz B, w której o połowę zmniejszono dawkę odpadów flotacyjnych kosztem dodatku identycznej ilości wapna hydratyzowanego (WH). Skuteczność procesu stabilizacji osadów galwanicznych oceniano na podstawie wyników pomiaru wytrzymałości mechanicznej na ściskanie w jednoosiowym stanie naprężenia oraz analizy chemicznej eluatów z testu na wypłukiwanie metali ciężkich.

Słowa kluczowe: odpady przemysłowe; stabilizacja; składowanie

Summary

Industrial wastes are generated in production processes, as well as in wastewater or gases treatment processes. Implementation of more stringent normatives for the levels of wastewater or gases treatment automatically leads to greater amounts of solid waste generated, e.g. as dusts or depositions retained in dust cleaning devices, scrubbers or dirt traps.

This paper presents the results of research on possibilities of using hazardous waste (fly ashes from pit-coal combustion and flotation tailings from copper ore mine) as components of solidifying-binding mixture used for neutralizing galvanic sludges in stabilization/solidification technology (S/Z). The effect of hydrated lime on the course of processes of galvanic sludge (G) neutralization is also presented. For the purposes of our experiments two solidifying-binding mixtures were prepared: A, being a compilation of Portland cement (C), fly ashes from pit-coal combustion (PL) and flotation tailings from copper ore mine (OF); and B, where the dose of flotation tailings was reduced by half, with addition of the same amount of hydrated lime (WH). The effectiveness of galvanic sludge stabilization process was evaluated on the basis of measurements of axial compression strength, as well as of chemical analysis of eluates from heavy metals leaching test.

Key words: *industrial waste; stabilization; storage*

WPROWADZENIE

W Polsce do głównych paliw stosowanych w przemyśle energetycznym należą węgle kamienne i brunatne, co wynika z posiadanej bogatej bazy zasobowej tych paliw. Ponad 80% mocy systemu energetycznego pochodzi z paliw stałych, z czego aż 55% z elektrowni użytkujących węgiel kamienny. Czynnikiem ubocznym spalania paliwa stałego jest powstawanie znacznych ilości substancji niepalnych (popiołów i żużli). Rocznie w naszym kraju powstaje około 20 mln ton odpadów energetycznych [GUS 2007]. Przez lata odpady energetyczne traktowane były jako kłopotliwe odpady produkcyjne, na których składowanie przeznaczano znaczne obszary. W wyniku takiego postępowania dochodziło do rozprzestrzeniania frakcji pylistej zawierającej metale toksyczne i nieodwracalnej degradacji środowiska w rejonie składowiska [Kucowski i in. 1994]. Obecnie poziom wykorzystania odpadów ze spalania paliw stałych jest wysoki i przekroczył już 70%, przy czym jest bardzo zróżnicowany dla różnych grup odpadów [Galos, Uliasz-Bocheńczyk 2005]. O możliwości ich zagospodarowania decyduje skład chemiczny i mineralogiczny, który głównie zależy od składu chemicznego spalanych węgli, warunków spalania oraz typów palenisk [Suchecki 2005].

Legnicko-Głogowski Okręg Miedziowy jest głównym ośrodkiem przemysłu miedziowego w Polsce i jednym z największych ośrodków eksploatacji złóż miedzi na świecie. Górnictwo i hutnictwo metali kolorowych obejmuje procesy

powodujące znaczne zanieczyszczenie środowiska. Proces produkcji miedzi polega na wydzielaniu „czystego" metalu z urobku rudy, który stanowi około 2% masy rudy. Wydzielanie to obejmuje proces mechanicznego wzbogacania i procesy hutnicze. Największy strumień odpadów powstaje w procesie flotacji. W KGHM Polska Miedź S.A. odpady flotacyjne stanowią około 94% wydobytej rudy. Skład fizykochemiczny tych odpadów jest zależny od składu rudy i technologii jej wzbogacania. Rocznie na funkcjonujące składowisko „Żelazny Most" trafia około 28 mln ton odpadów flotacyjnych. W rejonie składowiska bardzo często widoczne są „burze pyłowe", które powodują niekontrolowane rozprzestrzenianie frakcji pylistej zawierającej metale ciężkie i krzemionkę [Byrdziak 1992; Goszcz i in. 1993; www.kghm.pl]. Taki sposób zagospodarowania odpadów powoduje znaczną degradację środowiska.

Osady galwaniczne z uwagi na zawartość wysokich stężeń metali toksycznych klasyfikowane są jako odpady niebezpieczne, które w pierwotnej postaci nie mogą być deponowane na składowiskach [Dziennik Ustaw 2001, 2006]. W krajach starej Unii Europejskiej powstaje w ciągu roku około 150 tys. ton osadów galwanicznych wytwarzanych w 4000 oczyszczalni ścieków. W Polsce istnieje ponad 1000 zakładów galwanicznych różnej wielkości skupionych w przemyśle samochodowym, precyzyjnym, maszyn rolniczych, elektronicznym, elektrotechnicznym itp. Skład osadów pochodzących z galwanizerni jest ściśle związany z prowadzonym procesem technologicznym oraz sposobem neutralizacji ścieków, z których powstały [Magalhães i in. 2005]. Wytwarzane przez galwanizernie osady składają się głównie z wodorotlenków metali i trudno rozpuszczalnych soli zasadowych, które są największym zagrożeniem dla zdrowia i środowiska.

Procesy stabilizacji/zestalania (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. W wyniku procesów S/Z zanieczyszczenia zawarte w odpadach są przekształcane do form trudnorozpuszczalnych, charakteryzujących się zredukowaną toksycznością. Uzyskany produkt cechuje się również określoną wytrzymałością na ściskanie, pozwalającą na bezpieczny transport i późniejsze składowanie odpadów [Batchelor 2006; Woodard, Curran 2006; Asavapisit i in. 2006]. Największe zastosowanie mają procesy S/Z przy użyciu cementu typu Portland oraz jego mieszanin z innymi mineralnymi czynnikami wiążącymi, takimi jak: popioły lotne, żużle wielkopiecowe, wapno palone lub hydratyzowane. W zależności od rodzaju unieszkodliwianych odpadów opracowuje się odpowiednią mieszaninę zestalającą. Istotne znaczenie dla przebiegu skutecznej stabilizacji składu chemicznego odpadów ma wartość pH, dlatego nie bez znaczenia jest obecność w mieszaninie zestalającej składników wpływających na pH [Batchelor 2006; Marcinkowski 2004]. Dotyczy to szczególnie odczynu alkalicznego spowodowanego obecnością cementu, wapna, czy popiołów

lotnych. Użycie wapna hydratyzowanego jako dodatku do mieszaniny na bazie cementu i popiołów może poprawiać lub przeciwnie – pogarszać warunki wiązania zanieczyszczeń zawartych w przetwarzanych odpadach.

MATERIAŁY

Osady galwaniczne. Wykorzystane w eksperymentach osady galwaniczne (G) były postaci półstałej, charakteryzowały się ciemnozielonym zabarwieniem świadczącym o dominacji procesów chromowania i niklowania [Magalhães i in. 2005], co potwierdziły badania składu chemicznego. Stężenia śledzonych wskaźników (Cr; Cu; Zn; Ni) w surowym materiale wynosiły kolejno: 115 334 mg Cr/kg_{sm}; 99 228 mg Cu/ kg_{sm}; 79 374 mg Zn/ kg_{sm}; 6056 mg Ni/kg_{sm} (tab. 1). Uwodnienie przetwarzanych osadów wynosiło średnio 66,34 % H_2O. Przeprowadzony zgodnie z normą PN-EN 12457-4:2006 test na wymywanie wodą destylowaną zanieczyszczeń z badanego materiału wykazał, iż 3 z 4 śledzonych wskaźników przekraczały wartości dopuszczalne określone w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki i Pracy w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu [Dziennik Ustaw 2005]. pH cieczy po ekstrakcji wynosiło 5,11 i również nie spełniało wymogów określonych w polskim jak i w europejskim ustawodawstwie (pH≥6) [European Community Council Decision 2003; Dziennik Ustaw 2005].

Tabela 1. Stężenia wybranych wskaźników zanieczyszczeń w osadzie surowym oraz w eluacie z testu wg normy PN-EN 12457-4: 2006
Table 1. Concentrations of selected pollution indicators in raw sludge and in eluate from the test according to the standard PN-EN 12457-4: 2006

Wskaźnik	Jednostka	Wartość graniczna*	Stężenie w osadzie surowym	Stężenie w eluacie z testu wg normy PN-EN 12457-4: 2006
Chrom (Cr)	[mg/kg_{sm}]	10	115334	0,41
Miedź (Cu)	[mg/kg_{sm}]	50	99228	118
Cynk (Zn)	[mg/kg_{sm}]	50	79374	4094
Nikiel (Ni)	[mg/kg_{sm}]	10	6056	41,60
pH	-	min. 6	-	5,11

* European Community Council Decision 2003; Dziennik Ustaw 2005

Przekroczone stężenia graniczne metali oraz pH eluatu poniżej wartości minimalnej (pH≥6) uniemożliwiają deponowanie osadów w pierwotnej postaci na składowiskach.

Odpady flotacyjne. Stosowane jako kruszywo w opracowanych mieszaninach zestalających odpady flotacyjne (OF) były drobnoziarniste, koloru ciemnoszarego, ich uwodnienie wynosiło 7,34% H_2O. Krzemionka stanowiła 80,23% masy odpadów. W tabeli 2 przedstawiono wyniki analizy składu chemicznego odpadów flotacyjnych. Całkowite stężenie miedzi, cynku, niklu i ołowiu wyno-

siło odpowiednio: 3565 mg Cu/kg_{sm}; 214 mg Zn/kg_{sm}; 3 mg Ni/kg_{sm}; 851 mg Pb/kg_{sm}. Z badanych w eluatach z testu na wymywanie zanieczyszczeń PN-EN 12457-4:2006 stężeń wybranych metali – żaden nie przekraczał wartości normowej [European Community Council Decision 2003; Dziennik Ustaw 2005]. pH uzyskanego ekstraktu wynosiło 7,26.

Tabela 2. Stężenia wybranych wskaźników zanieczyszczeń w odpadach flotacyjnych oraz w eluacie z testu wg normy PN-EN 12457-4: 2006
Table 2. Concentrations of selected pollution indicators in flotation tailings and in eluate from the test according to the standard PN-EN 12457-4: 2006

Wskaźnik	Jednostka	Wartość graniczna*	Stężenie w osadzie surowym	Stężenie w eluacie z testu wg normy PN-EN 12457-4: 2006
Miedź (Cu)	[mg/kg_{sm}]	50	3565	0,05
Cynk (Zn)	[mg/kg_{sm}]	50	214	0,74
Nikiel (Ni)	[mg/kg_{sm}]	10	3	0,10
Ołów (Pb)	[mg/kg_{sm}]	10	851	<0,05
pH	–	min. 6	–	7,26

* European Community Council Decision, 2003; Dziennik Ustaw, 2005

Popioły lotne. Kolejnym z komponentów mieszanin zestalających były popioły lotne (PL). Wykorzystane w badaniach popioły pochodziły spod elektrofiltru ze spalania węgla kamiennego w jednej z dolnośląskich elektrociepłowni. Ich uwodnienie było bardzo niskie i wynosiło 0,45 % H_2O. W tabeli 3 przedstawiono skład chemiczny ze względu na obecność wybranych metali toksycznych w surowym materiale oraz w ekstraktach z testu na wypłukiwanie zanieczyszczeń wykonanego zgodnie z normą PN-EN 12457-4:2006. Analiza eluatów wykazała, iż żaden z normowanych w polskim i europejskim ustawodawstwie parametrów nie został przekroczony [European Community Council Decision 2003; Dziennik Ustaw 2005].

Tabela 3. Stężenia wybranych wskaźników zanieczyszczeń w popiołach lotnych oraz w eluacie z testu wg normy PN-EN 12457-4: 2006
Table 3. Concentrations of selected pollution indicators in fly ashes and in eluate from the test according to the standard PN-EN 12457-4: 2006

Wskaźnik	Jednostka	Wartość graniczna*	Stężenie w osadzie surowym	Stężenie w eluacie z testu wg normy PN-EN 12457-4: 2006
Chrom (Cr)	[mg/kg_{sm}]	10	103,83	2,80
Miedź (Cu)	[mg/kg_{sm}]	50	197,68	<0,001
Cynk (Zn)	[mg/kg_{sm}]	50	375,20	1,70
Nikiel (Ni)	[mg/kg_{sm}]	10	155,75	3,20
pH	–	min. 6	–	11,40

* European Community Council Decision 2003; Dziennik Ustaw 2005

Pozostałe materiały. Jako główny czynnik wiążący w obu mieszaninach zestalająco-wiążących: A (będącą kompilacją cementu portlandzkiego, popiołów lotnych i odpadów flotacyjnych) oraz B (na bazie cementu portlandzkiego, popiołów lotnych, odpadów flotacyjnych i wapna hydratyzowanego) zastosowano cement portlandzki CEM I 32,5 R zgodny z normą PN-EN 197-1:2002. Głównymi atutami tego materiału są niskie koszty, ogólnodostępność oraz skuteczność wiązania wielu metali ciężkich [Savvides i in. 2001; Zain i in. 2004; Asavapisit i in. 2005; Batchelor 2006].

Wapno hydratyzowane (WH) będące komponentem mieszaniny B było również typowym, ogólnodostępnym materiałem budowlanym, spełniającym wymagania normy PN-EN 459-1:2003. Zastosowanie WH miało na celu możliwość zwiększenia aktywności pucolanowej popiołów lotnych, co przekłada się bezpośrednio na poprawę właściwości mechanicznych uzyskanych stabilizatów.

PROCEDURA PROCESÓW S/Z

Przeprowadzone badania S/Z polegały na mechanicznym mieszaniu osadów galwanicznych z komponentami mieszaniny zestalającej w reaktorze do zapraw cementowych Tecnotest B205/X5 do momentu uzyskania jednolitej konsystencji, następnie dodawano wodę i mieszano przez około 3 minuty. Otrzymaną mieszankę wlewano do cylindrycznych form stalowych (promień r = 4 cm; wysokość H = 8 cm) i zagęszczano na stole wibracyjnym przez 5 minut. Tak przygotowane próbki przechowywano przez 28 dni w specjalnej szafie termostatycznej (ST-5 B 60) w temperaturze 20°C±1°C. Po trzech dniach twardnienia próbki rozformowano i pozostawiono na kolejne 25 dni dojrzewania. Skuteczność procesu stabilizacji oceniano na podstawie analizy wyników testów (składu chemicznego eluatów po ekstrakcji wodą destylowaną zgodnie z normą PN-EN 12457-4:2006 oraz pomiarów jednoosiowej wytrzymałości mechanicznej na ściskanie) przeprowadzonych na próbkach o wieku wynoszącym 28 dni.

W omawianych badaniach S/Z zastosowano dwie mieszaniny zestalające: A będącą kompilacją cementu portlandzkiego, popiołów lotnych i odpadów flotacyjnych oraz B na bazie cementu portlandzkiego, popiołów lotnych, odpadów flotacyjnych i wapna hydratyzowanego. Do w/w mieszanin zestalających dozowano osady galwaniczne (G) w stosunku osad/mieszanina zestalająco-wiążąca G/(A lub B) = 3/1 i 5/1.

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Pomiar jednoosiowej wytrzymałości na ściskanie. Jednym z kryteriów oceny skuteczności procesów S/Z jest pomiar wytrzymałości mechanicznej na ściskanie w jednoosiowym stanie naprężenia w 28 dniu dojrzewania próbek. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Gospodarki i Pracy w sprawie kryteriów

oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu uzyskane stabilizaty powinny charakteryzować się wytrzymałością na ściskanie na poziomie ≥ 50 kN/m^2 [Dziennik Ustaw 2005].

W tabeli 4 przedstawiono wyniki przeprowadzonych badań właściwości mechanicznych uzyskanych produktów. W każdej serii pomiarowej miażdżeniu poddano po 3 identyczne próbki, a prezentowane wyniki są wartościami średnimi.

Tabela 4. Wytrzymałość mechaniczna zestalonych prób odpadów w jednoosiowym stanie naprężenia

Table 4. Mechanical axial compression strength of solidified samples of waste

Próba	Jednostka	Minimalna wytrzymałość na ściskanie*	Wytrzymałość mechaniczna na ściskanie
G/A = 3/1	[kN/m^2]	≥50	387
G/B = 3/1	[kN/m^2]	≥50	546
G/A = 5/1	[kN/m^2]	≥50	226
G/B = 5/1	[kN/m^2]	≥50	286

* Dziennik Ustaw 2005

G – osady galwaniczne

A – mieszanina zestalająca na bazie cementu portlandzkiego, popiołów lotnych, odpadów flotacyjnych

B – mieszanina zestalająca na bazie cementu portlandzkiego, popiołów lotnych, odpadów flotacyjnych i wapna hydratyzowanego

Wszystkie uzyskane stabilizaty charakteryzowały się wytrzymałością na ściskanie powyżej wartości minimalnej (50 kN/m^2) określonej w polskim ustawodawstwie [Dziennik Ustaw 2005]. Próbki, w których zastosowano mieszaninę B (na bazie cementu portlandzkiego, popiołów lotnych, odpadów flotacyjnych i wapna hydratyzowanego) cechowały się znacznie lepszymi właściwościami mechanicznymi w porównaniu z próbkami zestalonymi przy użyciu mieszaniny A (o składzie: cement portlandzki, popioły lotne, odpady flotacyjne). Wytrzymałość mechaniczna monolitu o składzie G/B = 3/1 była prawie o 30% większa (546 kN/m^2) w porównaniu z próbką G/A = 3/1 (387 kN/m^2). W przypadku stabilizatów o proporcji osad/mieszanina zestalająco-wiążąca G/(A lub B) = 5/1 różnica wytrzymałości między próbką zestaloną mieszaniną A – bez dodatku wapna hydratyzowanego (WH) (G/A = 5/1; 226 kN/m^2) a monolitem zestalonym mieszaniną B (G/B = 5/1; 286 kN/m^2) wynosiła 21%. Dodatek wapna hydratyzowanego do składu mieszaniny zestalającej B okazał się być bardzo korzystny – właściwości mechaniczne stabilizatów uległy znacznej poprawie.

Analiza składu chemicznego eluatów po ekstrakcji wodą destylowaną zgodnie z normą PN-EN 12457-4:2006. Drugim kryterium oceny efektywności procesów S/Z jest badanie stabilności chemicznej uzyskanych stabilizatów. Zgodnie z polskim i europejskim prawodawstwem, zestalone próbki odpadów poddawane są 24 h ekstrakcji wodą destylowaną zgodnie z normą PN-EN

12457-4:2006 [European Community Council Decision 2003; Dziennik Ustaw 2005]. W 28 dniu twardnienia monolity rozdrobniono do granulacji poniżej 10 mm i ługowano wodą destylowaną przy stosunku cieczy do fazy stałej równiej 10 dm^3/kg. Uzyskane eluaty przesączono i poddano analizie na zawartość metali ciężkich (tab. 5, rys. 1).

Tabela 5. Zawartość metali ciężkich w eluatach z testu na wymywanie zanieczyszczeń wg normy PN-EN 12457-4: 2006

Table 5. Heavy metals content in eluate from the pollutants leaching test according to the standard PN-EN 12457-4: 2006

Próba	pH eluatu	Cr [mg/kg_{sm}]	Cu [mg/kg_{sm}]	Zn [mg/kg_{sm}]	Ni [mg/kg_{sm}]	Pb [mg/kg_{sm}]
G/A = 3/1	9,35	16,70	5,20	0,84	0,10	BDL
G/B = 3/1	10,60	68,80	9,40	0,02	1,50	BDL
G/A = 5/1	8,84	6,60	5,00	0,99	1,40	BDL
G/B = 5/1	9,00	31,60	13,90	BDL**	2,00	BDL
Wartość graniczna*	min. 6	10,00	50,00	50,00	10,00	10,00

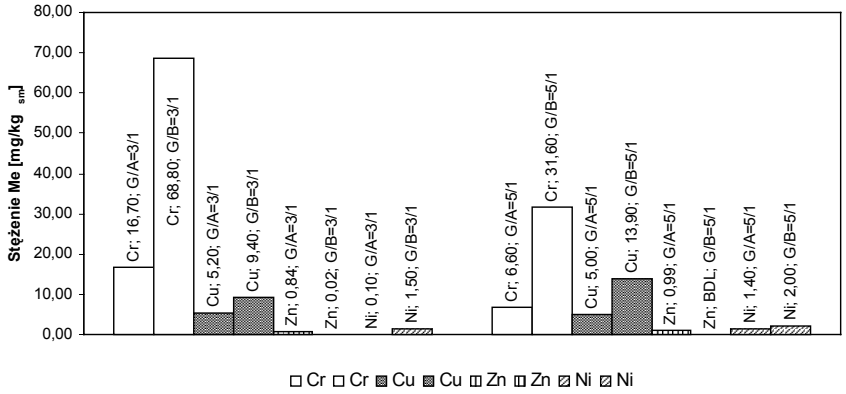
* European Community Council Decision 2003; Dziennik Ustaw 2005

** BDL – Below Detection Limit

G – osady galwaniczne

A – mieszanina zestalająca na bazie cementu portlandzkiego, popiołów lotnych, odpadów flotacyjnych

B – mieszanina zestalająca na bazie cementu portlandzkiego, popiołów lotnych, odpadów flotacyjnych i wapna hydratyzowanego



Rysunek 1. Stężenia śledzonych wskaźników zanieczyszczeń w eluatach z testu ekstrakcji wodą destylowaną (PN-EN 12457-4:2006)

Figure 1. Concentration of traced pollution indicators in eluates from the test of extraction with distilled water, according to the standard PN-EN 12457-4:2006

Badania mające na celu ocenę immobilizacji śledzonych zanieczyszczeń wykazały, iż opracowane mieszaniny zestalająco-wiążące A (na bazie cementu portlandzkiego, popiołów lotnych i odpadów flotacyjnych) i B (na bazie cementu portlandzkiego, popiołów lotnych, odpadów flotacyjnych i wapna hydratyzowanego) okazały się słabo skuteczne w przypadku chromu. W 3 z 4 uzyskanych ekstraktach doszło do przekroczenia wartości granicznej chromu wynoszącej 10 mg/kg$_{sm}$ [European Community Council Decision 2003; Dziennik Ustaw 2005]. Zaobserwowano również, że w eluatach z prób, w których zastosowano mieszankę B (z dodatkiem wapna hydratyzowanego) – koncentracja chromu była znacznie wyższa. W ekstrakcie z próby o składzie G/A = 3/1 stężenie chromu było na poziomie 16,70 mg/kg$_{sm}$, gdzie w cieczy poekstrakcyjnej z próby o identycznych proporcjach, ale zestalonej mieszanką B (z dodatkiem wapna hydratyzowanego) zawartość chromu była kilkakrotnie większa i wynosiła 68,80 mg/kg$_{sm}$. Identycznie było w eluatach z prób o stosunku osad/mieszanina zestalająco-wiążąca G/(A lub B) = 5/1. Ilość chromu w cieczy poekstrakcyjnej z próby G/A = 5/1 wynosiła 6,60 mg/kg$_{sm}$, natomiast z próby G/B = 5/1 kształtowała się na poziomie 31,60 mg/kg$_{sm}$ – prawie 5-krotnie wyższym. Czynnikiem decydującym o zwiększonej emisji chromu z prób zestalonych mieszanką B (z dodatkiem wapna hydratyzowanego) była zależność rozpuszczalności wodorotlenku chromu od pH. Różnica pomiędzy pH eluatów z prób zestalonych mieszanką A a wartością pH, przy którym wodorotlenek chromu jest słabo rozpuszczalny za każdym razem była mniejsza, niż w przypadku prób zestalonych mieszaniną B. Użycie wapna hydratyzowanego jako jednego z reagentów wiążących w mieszaninie B spowodowało znaczną alkalizację środowiska i zwiększenie różnicy pomiędzy wartością pH uzyskanych eluatów a wartością pH = 7,5 przy którym wodorotlenek chromu jest słabo rozpuszczalny. Omawiana zależność tłumaczy również zwiększoną emisję chromu z stabilizatów, w których dozowano mniejsze ilości unieszkodliwianych osadów. Jedynym monolitem spełniającym wymogi chemiczne była próba G/A = 5/1 w eluacie, z której koncentracja chromu wynosiła 6,60 mg/kg$_{sm}$.

WNIOSKI

Uzyskane wyniki badań potwierdziły, iż zastosowanie wapna hydratyzowanego w procesach S/Z może wpłynąć na poprawę właściwości fizycznych produktu końcowego. Wszystkie próbki zestalone mieszaniną B (o składzie: cement portlandzki, popioły lotne, odpady flotacyjne i wapno hydratyzowane) charakteryzowały się od 20% do 30% większą jednoosiową wytrzymałością mechaniczną na ściskanie w porównaniu z monolitami o tych samych proporcjach unieszkodliwionych mieszaniną A (będącą kompilacją cementu portlandzkiego, popiołów lotnych i odpadów flotacyjnych). Niestety dodatek wapna hydratyzowanego wpłyną niekorzystnie na immobilizację chromu. Żadna z prób

zestalonych przy użyciu mieszanki B, nie spełniała normatywu odnośnie dopuszczalnej zawartości chromu w eluacie z testu na wypłukiwanie zanieczyszczeń przeprowadzonego zgodnie z normą PN-EN 12457-4:2006 [European Community Council Decision 2003; Dziennik Ustaw 2005].

Jedynym monolitem spełniającym kryterium chemiczne i mechaniczne była próba G/A = 5/1. Charakteryzowała się ona wytrzymałością na poziomie 226 kN/m^2 i koncentracją chromu w cieczy poekstrakcyjnej 6,60 mg/kg$_{sm}$.

BIBLIOGRAFIA

Asavapisit S., Naksrichum S., Harnwajanawong N. *Strength, lechability, and microstructure characteristics of cement-based solidified plating sludge*. Cement and Concrete Research 35, 2005, s. 1042–1049.

Batchelor B. *Overview of waste stabilization with cement*. Waste Management 26, s. 689–698, 2006.

Byrdziak H. *Działalność KGHM Polska Miedź S.A. w Lubinie w zakresie ochrony środowiska*. Lubin 1992.

Dz.U. Nr 112, Poz. 1206: Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów, 2001.

Dz.U. 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.

European Community: Council Decision 2003/33/EC establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC. Official Journal of European Communities L11, 16 1 2003, 2003.

Galos K., Uliasz-Bocheńczyk A. *Źródła i użytkowanie popiołów lotnych ze spalania węgli w Polsce*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi. T. 21, z. 1, 2005.

Goszcz A., Matula W., Bańka J., Łakomy T. *Badania w zakresie wpływu składowanych odpadów poflotacyjnych przemysłu metali nieżelaznych na środowisko*. Przynależność odpadów flotacyjnych przemysłu miedziowego do odpowiedniej klasy uciążliwości oraz symulacja skutków powyższej kwalifikacji, Agencja Gospodarki Odpadami „AGOS" S.A., Katowice, 1993.

GUS: Ochrona środowiska 2007. Warszawa 2007.

Kucowski J., Laudyn D., Przekwas M. *Energetyka, a ochrona środowiska*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne Warszawa 1994.

Magalhães M. J., Silva E. J., Castro P. F., Labrincha A. J. *Phisical and chemical characterisation of metal finishing industrial wastes.* Journal of Environmental Management 72, s. 157–166, 2005.

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.

PN-EN 197-1:2002: Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku. 2002.

PN-EN 459-1: 2003: Wapno budowlane. Część 1: Definicje, wymagania i kryteria zgodności. 2003.

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.

Savvides Ch., Papadopoulos A., Haralambous K., Lizidou M. *Cement-based stabilization /solidification of metal plating industry sludge.* Journal of Environmental Sci. Heath A 36 (6), s. 1129–1134, 2001.

Suchecki T. *Zeolity z popiołów lotnych*. Otrzymywanie i aplikacje w inżynierii środowiska, Wydawnictwo: Zakład Narodowy im. Ossolińskich, Wrocław 2005.

Woodard, Curran. *Industrial Waste Treatment Handbook*. Second Edition, Elselvier, USA, 2006.

www.kghm.pl

Zain M. F. M., Islam M. N., Radin S. S., Yap S. G. *Cement-based solidification for the safe disposal of blasted copper slag, Cement & Concrete Composites.* 26, s. 845–851, 2004.

Mgr. inż. Kamil P. Banaszkiewicz,
Dr hab. Tadeusz A. Marcinkowski
Politechnika Wrocławska
Wydział Inżynierii Środowiska
Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska
Plac Grunwaldzki 9,
50-377 Wrocław.
e-mail: kamil.banaszkiewicz@pwr.wroc.pl
tadeusz.marcinkowski@pwr.wroc.pl

Recenzent: *Prof. dr hab. Jerzy Kowalski*